

3.3. ИЗМЕРЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

3.3.1. Принципы масс-спектрометрических измерений

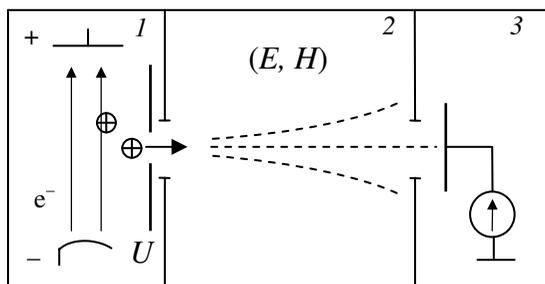
Для многих вакуумметрических исследований достаточно знать приблизительную величину давления остаточного газа, не интересуясь его составом. С этой целью можно использовать не требующие регулярной градуировки вакуумметры, измеряющие полное давление газа. Если же необходимо определять давление с той точностью, которую обеспечивает ионизационный вакуумметр, то в этом случае нужно не только регулярно контролировать градуировку вакуумметра и знать относительные чувствительности приборов для различных газов, но и определять состав остаточного газа в системе.

Вакуумные насосы, используемые в высоковакуумных системах, обладают селективной способностью откачивать различные газы так, что некоторые газы остаются практически неоткачанными. Кроме того, при давлениях ниже 10^{-6} Па выделяющийся из деталей вакуумной системы газ становится основным в остаточном газе, вследствие чего остаточный газ может значительно отличаться по составу от атмосферного воздуха.

Во многих конкретных случаях знать состав остаточного газа важнее, чем его давление. Например, присутствие активных газов затрудняет изучение свойств поверхности, а присутствие тяжелых молекул нежелательно в ускорителях элементарных частиц. Измерения одного лишь полного давления в этих случаях недостаточно, необходимо, кроме того, знать род хотя бы основной составляющей остаточного газа, а ещё лучше – полный состав газа и давления его составляющих (парциальные давления). Поэтому наряду со средствами измерения полного давления в условиях вакуума применяются приборы для определения парциальных давлений остаточных газов – *газоанализаторы*.

Основными газоанализаторами, приспособленными для изучения остаточных газов в высоком вакууме, являются *масс-спектрометры* – приборы для анализа состава и структуры веществ по их масс-спектрам, не имеющие собственной откачной системы и состоящие из масс-спектрометрического преобразователя (анализатора) и измерительной системы.

Образование ионов в масс-спектрометре (рис. 3.19) происходит, по существу, в источнике ионов I аналогично ионизационным вакуумметрам, путем ионизации газа потоком электронов. Далее ионы вытягиваются с помощью соответствующих электростатических полей, попадают в анализирующее устройство 2 , где они сепарируются и затем регистрируются в приемнике ионов – измерительном блоке 3 .



Р и с. 3.19. Структурная схема масс-спектрометра

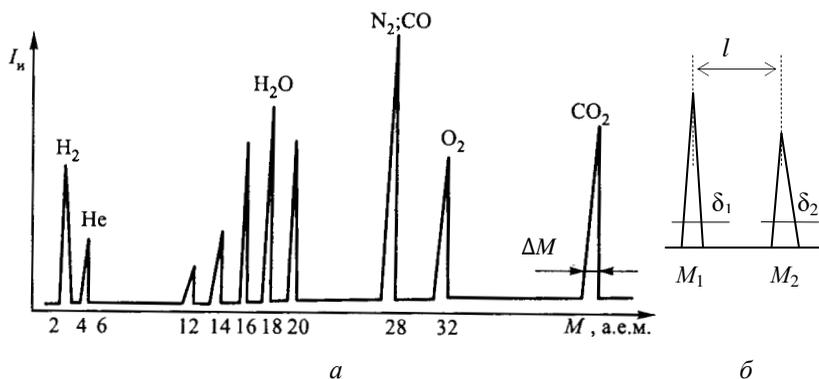
Обычно используется одноколлекторная система регистрации ионов, поэтому сканирование масс-спектра по всему диапазону масс осуществляется путем варьирования одного из параметров анализатора, например интенсивности электростатического E или магнитного H поля. **Разделение ионов происходит в зависимости от отношения массы иона m к его заряду q , называемому массовым числом:**

$$M = m/q,$$

где m – масса иона в а.е.м. (1 а.е.м. равняется 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C); q – заряд иона в единицах элементарного электрического заряда. Для однозарядных ионов массовое число совпадает с массой ионов (в целых числах). Например, для иона H_2^+ – $M = 2$ а.е.м., для иона CO_2^+ – $M = 44$ а.е.м. и т.д.

При разделении по массовым числам масс-спектрометр настраивается так, что на коллектор приходят ионы только одного сорта (массы). Во внешней цепи коллектора при этом возникает ток $I_{\text{и}}$, величина которого пропорциональна парциальному давлению данного газа. Последовательно изменяя настройку масс-спектрометра

на определенные массовые числа, можно добиться, чтобы на коллектор приходили ионы разных газов, образуя во внешней цепи коллектора последовательный ряд пиков ионного тока, графическое изображение которых называют *масс-спектром* анализируемого газа. На рис. 3.20, а показан пример масс-спектра остаточных газов, получаемый с помощью масс-спектрометра.



Р и с. 3.20. Спектр масс остаточного газа

Параметры масс-спектрометров зависят главным образом от таких факторов, как эффективность ионизации и экстрагирования ионов, степень разделения ионного пучка по массам, эффективность улавливания и регистрация ионов. Особое значение имеют следующие рабочие параметры масс-спектрометров: диапазон анализируемых масс, диапазон рабочих давлений, разрешающая способность, чувствительность.

Диапазон анализируемых масс и диапазон рабочих давлений обычно приводятся в виде абсолютных величин.

Разрешающая способность масс-спектрометра представляет собой способность разделять ионы с молекулярными массами, мало отличающимися между собой. Она определяется как отношение массового числа M к наименьшему различаемому изменению массового числа $\Delta M = \Delta m/q$, т.е. равна

$$\rho = M / \Delta M.$$

На разрешающую способность могут влиять массовое число и, до некоторой степени, относительные высоты ионных пиков масс-

спектра. Для каждого типа масс-спектрометров существует аналитическое выражение, связывающее разрешающую способность с геометрическими и электрическими параметрами прибора.

Экспериментальную разрешающую способность определяют по участку масс-спектра с близко расположенными массами M_1 и M_2 (рис. 3.20, б). Параметры пиков измеряются на уровне 10 или 50 % их высоты и расчет проводят по формуле

$$\rho = \frac{M}{\Delta M} = \frac{M_1 + M_2}{M_1 - M_2} \cdot \frac{l}{\delta_1 + \delta_2}, \quad (3.1)$$

где $M = (M_1 + M_2)/2$ – средняя масса, а.е.м.; $\Delta M = (M_1 - M_2) \cdot (\delta_1 + \delta_2)/2l$ – ширина пика, а.е.м.; δ_1 и δ_2 – ширина пиков на измеряемом уровне высоты в мм; $(\delta_1 + \delta_2)/2$ – средняя ширина, мм; l – расстояние между пиками, мм.

Максимальная разрешающая способность определяет значение массового числа, при котором могут быть полностью разделены соседние пики. Например, при разрешающей способности прибора $M/\Delta M = 50$ могут быть разделены соседние пики масс 50 и 51 или 100 и 102, но массы 100 и 101 уже не могут быть разрешены, так как пики масс будут перекрываться.

Разрешающая способность масс-спектрометра определяет собой верхний предел измеряемых массовых чисел; чем больше ρ , тем бóльшие массовые числа могут быть данным прибором зарегистрированы. Чтобы получить весь спектр остаточного газа в вакуумной системе (от водорода до тяжелых углеводородов), достаточно иметь масс-спектрометр с разрешающей способностью в пределах 100–150.

Чувствительность масс-спектрометра представляет собой отношение изменения силы ионного тока, создаваемого ионами данной массы в цепи коллектора, к вызывающему его изменению парциального давления этого газа и выражается в А/Па. Обычно при получении сверхвысокого вакуума достаточно измерять парциальные давления, составляющие до 1 % полного давления в системе. Так, если полное давление равно 10^{-6} Па, то порог чувствительности масс-спектрометра должен быть не хуже 10^{-8} Па. В зависимости от рода газа чувствительность меняется.

Минимальный регистрируемый ионный ток определяет минимальное парциальное давление газа, которое может быть измерено

прибором – это есть *порог чувствительности* прибора, во многом зависящий от параметров устройства регистрации ионного тока.

Верхний предел измеряемых давлений связан с отклонением от линейной зависимости между ионным током и соответствующим ему парциальным давлением. С ростом давления происходит падение чувствительности масс-спектрометра вследствие рассеяния ионов в анализаторе, когда средняя длина их свободного пробега λ становится сравнима с длиной траектории ионов L в анализаторе. Потери ионного пучка при этом могут быть оценены по формуле $I_{\text{КЛ}}/I_{\text{ИОН}} = e^{L/\lambda}$, где $I_{\text{КЛ}}$ – ток, достигающий коллектора; $I_{\text{ИОН}}$ – ток, вышедший из ионизатора. Давление, при котором отклонение от линейной зависимости между ионным током и соответствующим ему парциальным давлением превышает 10 %, принимается за максимальное рабочее давление. Максимально допустимое давление обычно не превышает 10^{-3} – 10^{-2} Па.

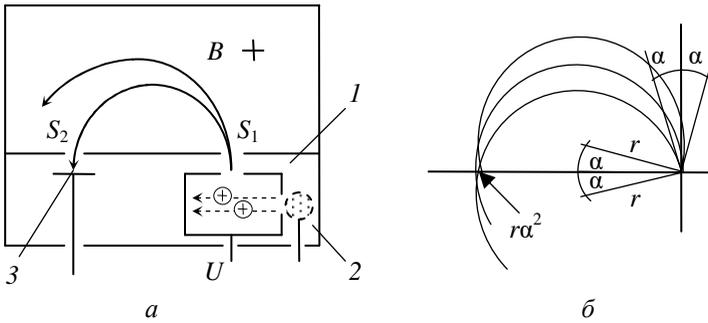
По способу разделения ионов в анализаторе различают два типа масс-спектрометров: **статические и динамические**. К первому типу относятся приборы, в которых разделение ионов происходит под действием постоянных либо медленно изменяющихся магнитного и (или) электрического полей, причем время изменения полей много больше времени движения ионов в анализаторе. В динамических спектрометрах принципиальное значение для разделения ионов имеет временная зависимость одного или нескольких параметров; в них для разделения ионных пучков используются переменные электромагнитные поля, период изменения которых соизмерим со временем движения ионов в анализаторе.

3.3.2. Статические масс-спектрометры

Масс-спектрометр с магнитным отклонением

Один из способов разделения ионных потоков по массовым числам **основывается на пространственном разделении моноэнергетических ионов, движущихся в однородном магнитном поле**. По такому принципу работает *масс-спектрометр с магнитным отклонением* (рис. 3.21, а). В камере источника ионов 1 ионизация газов производится моноэнергетичным пучком медленных электронов, эмитируемых накалимым катодом 2. Часть образо-

вавшихся при ионизации положительных ионов вытягивается из источника через узкую щель и ускоряется до необходимой энергии.



Р и с. 3.21. Схема статического магнитного анализатора (а) и траектории ионов в магнитном поле (б)

Для разделения ионного тока на составляющие используется различие скоростей движения ионов разных газов, прошедших одинаковую разность потенциалов U и обладающих одинаковой энергией

$$mv^2/2 = qU ,$$

но разными скоростями в зависимости от массовых чисел

$$v = \sqrt{2qU/m} .$$

Если ускоренный ион пересекает однородное магнитное поле индукции B перпендикулярно направлению поля, то на него начинает действовать сила Лоренца $F = qvB$, которая перпендикулярна как магнитному полю, так и направлению движения иона. Эта сила вынуждает ион двигаться по круговой орбите, радиус r которой может быть определен из равенства центростремительной силы и силы Лоренца:

$$mv^2/r = qvB ,$$

тогда

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2U} \sqrt{\frac{m}{q}} . \quad (3.2)$$

Таким образом, радиус движения иона прямо пропорционален корню квадратному из отношения массы иона к его заряду.

Варьируя радиус траектории иона за счет изменения ускоряющего напряжения или магнитной индукции, можно создавать условия для поочередного попадания на коллектор потоков ионов с различными массовыми числами. В масс-спектрометре с магнитным отклонением сканирование спектра осуществляется путем изменения ускоряющего потенциала. Его величина, необходимая для фокусировки ионов в выходную щель, уменьшается с увеличением массы иона, при этом тепловые скорости ионов должны быть малы по сравнению с приобретенной скоростью. Средняя величина ускоряющего потенциала составляет 1 кВ.

Решая уравнение (3.2) относительно m/q , получим измерительное уравнение статического масс-спектрометра с магнитным отклонением

$$\frac{m}{q} = \frac{r^2 B^2}{2U}.$$

Значения углов отклонения могут быть как больше, так и меньше 180° градусов.

Магнитное поле анализатора может быть одновременно использовано и для фокусировки электронного пучка в ионном источнике. Кроме того, магнитное поле также фокусирует по направлению ионы одинаковых массовых чисел. На рис. 3.21, б показаны траектории моноэнергетичных ионов с несколько различными начальными направлениями движения. Неидеальность такой фокусировки приводит к появлению абберации пучка ионов на выходе анализатора, равной $r\alpha^2$, где α – угол рассеивания.

К увеличению ширины выходящего ионного пучка приводят также и разброс энергии ионов, и неоднородности поля.

Если входная щель анализатора имеет ширину S_1 , то на выходе ширина пучка может увеличиться до $S_1 + \delta S_1$, где δS_1 – расширение ионного пучка в плоскости щели коллектора. Чтобы все ионы данного массового числа попали на коллектор, ширина выходной щели должна быть $S_2 = S_1 + \delta S_1$.

Разрешающая способность масс-спектрометра выражается формулой

$$\rho = \frac{r}{S_1 + S_2 + \delta S_1} = \frac{r}{2(S_1 + \delta S_1)},$$

т.е. она пропорциональна радиусу траектории иона и обратно пропорциональна ширине входной щели.

Увеличение ширины щели S_1 приводит к повышению чувствительности прибора, однако это увеличение требует эквивалентного увеличения S_2 и в итоге вызывает ухудшение разрешающей способности. В промышленных приборах ширины щелей обычно составляют от 0,1 до 1 мм.

Для стандартных приборов чувствительность по азоту $\sim 10^{-6}$ А/Па, разрешающая способность на половине высоты при диапазоне массовых чисел от 2 до 150 имеет значение ≥ 50 .

Ионный ток коллектора усиливается электрометрическим усилителем. Уровень шумов в измерительном блоке вместе с уровнем фонового тока масс-спектра определяют порог чувствительности масс-спектрометра. Эти приборы позволяют измерять давления до 10^{-8} Па. При использовании электронного умножителя в конструкциях с увеличенным радиусом траектории ионов (~ 5 см) возможно измерять парциальные давления вплоть до 10^{-11} Па. Магнитные анализаторы в силу простоты и надежности находят широкое применение и изготавливаются с различными вариантами секторных магнитов на 60, 90 и 180°.

Циклоидальный масс-спектрометр

Альтернативное решение проблемы разработки статического масс-спектрометра связано либо с возможностью электростатического отклонения ионов (там, где недопустимо присутствие магнитного поля), либо при **использовании комбинаций скрещенных электростатического и магнитного полей**, приводящих к движению ионов по более сложным траекториям – циклоидным.

Циклоидальный масс-спектрометр получается наложением в 180°-ном магнитном спектрометре дополнительного электрического поля, ортогонального магнитному полю. Движение ионов в скрещенных полях описывается уравнением

$$m\vec{a} = q\vec{E} + q[\vec{v}\vec{B}],$$

или в проекциях на оси координат

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = qB \frac{dy}{dt}, \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = qE - qB \frac{dx}{dt}. \quad (3.3)$$

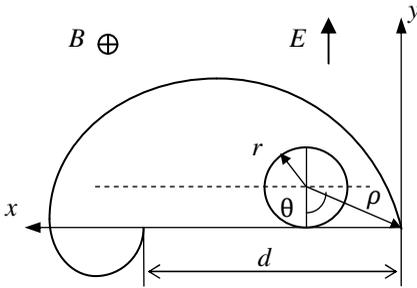
При начальных условиях $t = 0, x = y = 0, v = v_0$ интегрирование уравнений (3.3) приводит к параметрическому уравнению удлиненной циклоиды (трохоиды):

$$x = r\theta - \rho \sin \theta, \quad y = r - \rho \cos \theta,$$

которую будет описывать конец радиуса-вектора ρ при качении окружности радиуса r (рис. 3.22), причем

$$r = \frac{mE}{qB^2}, \quad \rho = r \sqrt{1 + \left(\frac{v_0 B}{E} \right)^2},$$

а θ – угол между радиусом-вектором ρ и вертикальной осью.



Р и с. 3.22 Траектория иона в анализаторе с циклоидальной фокусировкой

Период траектории, т.е. расстояние от источника ионов до коллектора, и время его прохождения для иона данной массы равны

$$d = 2\pi r = 2\pi \frac{mE}{qB^2}, \quad T = 2\pi \frac{m}{qB}.$$

Следовательно, ионы с одинаковым массовым числом должны фокусироваться в одной точке вне зависимости от начальных значений скорости и направления вылета. Разрешающая способность в данном случае оценивается из соотношения

$$\rho = \frac{d}{\Delta d} = \frac{d}{S_1 + S_2}.$$

Преимуществом таких циклоидных масс-спектрометров является двойная фокусировка (по направлению и энергии), не требую-