

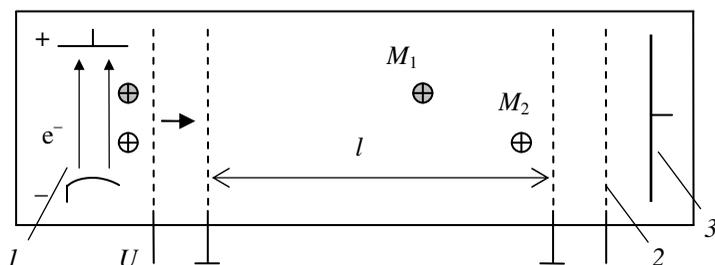
щая строгой моноэнергетичности ионов, большая разрешающая способность и низкий порог чувствительности.

### 3.3.3. Динамические масс-спектрометры

Класс динамических масс-спектрометров представлен гораздо большим разнообразием средств измерения парциальных давлений смесей остаточных газов.

#### Времяпролетный масс-спектрометр

На использовании принципа разделения масс ионов по времени их пролета в свободном от электромагнитных полей пространстве основана работа *времяпролетных масс-спектрометров* (рис. 3.23).



Р и с. 3.23. Схема времяпролетного анализатора: 1 – ионизатор; 2 – задерживающий электрод; 3 – коллектор ионов

Под действием электростатического ускоряющего поля  $U$  ионы приобретают определенную скорость  $v$  и попадают в свободное дрейфовое пространство перед коллектором, ограниченное заземленными сетками, где поле отсутствует. Время пролета дрейфового пространства величиной  $l$  для разных ионов составляет

$$t = \frac{l}{v} = l \sqrt{\frac{m}{2qU}}.$$

Если источником ионов с помощью ускоряющего электрода, на который подается импульсное напряжение, формируется «пакет» ионов, то на коллектор они попадают с разделением по времени и

массе в зависимости от скорости. Первыми достигают коллектора легкие ионы и за ними последовательно группы более тяжелых ионов (рис. 3.23 –  $M_1 > M_2$ ). На коллекторе группы ионов создают импульсы тока, по величине пропорциональные парциальному давлению. Пакет ионов возможно также получить импульсной ионизацией электронным потоком.

Разрешение такого прибора зависит от степени моноэнергетичности ионов и времени пролета, превосходящем длительность исходного импульса. Величина разрешающей способности оценивается как

$$\rho = t / (2\Delta t),$$

где  $t$  – длительность ионизирующего или вытягивающего импульса;  $\Delta t$  – длительность прохождения пространства дрейфа группой ионов с одним массовым числом. Длительность импульса определяется временем, необходимым для создания ионного тока заданной величины, и постоянной времени коллектора. Обычно ионный пучок ускоряется импульсом  $U \approx 100$  В при длительности 0,1–1,0 мкс. Регистрация и усиление тока осуществляются с помощью электронного умножителя.

Для непрерывной регистрации только одного компонента спектра на дополнительную сетку (рис. 3.23, 2) с определенным временным сдвигом подается задерживающий положительный потенциал, отсекающий ионы с другими временами пролета.

Основное достоинство данного прибора – высокая (до 10 кГц) скорость развертки спектра. Разрешающая способность при охвате диапазона масс 1–600 а.е.м. составляет на половине высоты 100; минимальное измеряемое давление  $10^{-8}$  Па. Недостатком является большая длина дрейфового пространства.

### **Омегатронный масс-спектрометр**

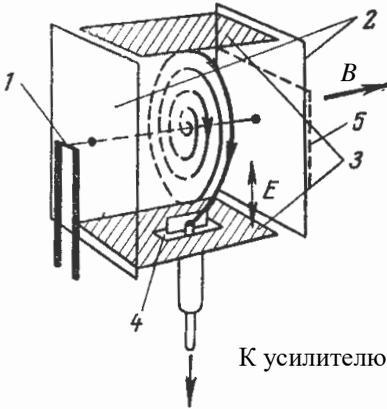
Дальнейшее развитие принцип разделения масс ионов по времени их пролета получил при использовании магнитного поля, перпендикулярного направлению движения ионов. При этом вместо прямолинейного дрейфа ускоренные ионы перемещаются по круговой орбите радиусом

$$r = \frac{mv}{qB},$$

с периодом вращения иона

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m}{qB},$$

где  $\omega_c = v/r = qB/m$  – циклотронная частота. Таким образом, **период вращения зависит от массы иона, вследствие чего происходит разделение пучка ионов по массам.**



Р и с. 3.24. Анализатор омегатронного типа:

- 1 – катод;
- 2 – улавливающие пластины;
- 3 – высокочастотные электроды;
- 4 – коллектор ионов;
- 5 – коллектор электронов

Из этих уравнений также следует, что радиус орбиты движущегося в магнитном поле иона зависит от его скорости, но время пролета (период вращения) от скорости не зависит.

В *омегатронном масс-спектрометре* (рис. 3.24) в результате наложения перпендикулярно магнитному высокочастотного (ВЧ) электрического поля ионы, период вращения которых равен периоду ВЧ-поля, будут ускоряться так, что станут перемещаться по раскручивающейся спирали и могут достигнуть коллектора.

Принцип действия прибора аналогичен принципу действия циклотрона. К объему анализатора приложены постоянное магнитное поле  $B$  и переменное электрическое поле  $E = E_0 \cdot \sin(\omega t)$ . Тонкий электронный луч, параллельный магнитному полю, ионизирует молекулы газа, находящиеся в объеме. Под действием полей  $B$  и  $E$  ионы совершают вокруг электронного луча вращательное движение в плоскости, перпендикулярной  $B$  (рис. 3.24).

Радиус спиральной траектории ионов будет зависеть от времени:

$$r(t) = \frac{E_0}{B(\omega - \omega_c)} \sin \frac{(\omega - \omega_c)t}{2}. \quad (3.4)$$

Из них только ионы с зарядом  $q$  и массой  $m$ , циклотронная частота вращения которых будет приближаться к частоте приложенного электрического поля, двигаются по раскручивающейся спирали. В предельном случае  $\omega = \omega_c$  и уравнение (3.4) принимает вид

$$r(t) = E_0 t / (2B),$$

т.е. радиус траектории таких ионов постоянно растет, в результате чего они достигают коллектора ионов, расположенного на расстоянии  $r_0$  от электронного луча (в прорези нижней пластины – рис. 3.24). Эти ионы называются *резонансными*. Остальные ионы с другой массой не ускоряются в той же степени и, следовательно, имея меньший радиус орбиты, они не смогут достигнуть коллектора. При изменении частоты приложенного электрического поля на коллектор ионов будут попадать частицы с различными отношениями  $m/q$  и получится спектр масс.

Для достигающих коллектора ионов выполняется условие

$$\omega - \omega_c < E_0 / (r_0 B).$$

Здесь выражение  $\omega - \omega_c = \Delta\omega$  определяет ширину основания пика по частоте. Будет наблюдаться довольно острый резонанс. Разрешающая способность анализатора в этом случае может быть определена следующим образом:

$$\rho = \frac{\omega_c}{2(\omega - \omega_c)} = \frac{\omega_c r_0 B}{2E_0} = \frac{q r_0 B^2}{2mE_0},$$

т.е. с ростом массы ионов разрешающая способность уменьшается. Из уравнения следует, что при  $B = 0,4$  Тл и  $E_0 = 1$  В/см разрешение в 1 а.е.м. достигается вплоть до 30 а.е.м. при  $r_0 = 1$  см. Таким образом, омегатронный анализатор может быть весьма компактным, однако для создания необходимого магнитного поля требуется крупный магнит.

Линейная зависимость ионного тока от давления у омегатронного анализатора сохраняется до давлений  $10^{-3}$  Па. При больших дав-

лениях она искажается вследствие рассеяния ионов на молекулах остаточного газа в силу значительной длины пути иона по спирали:

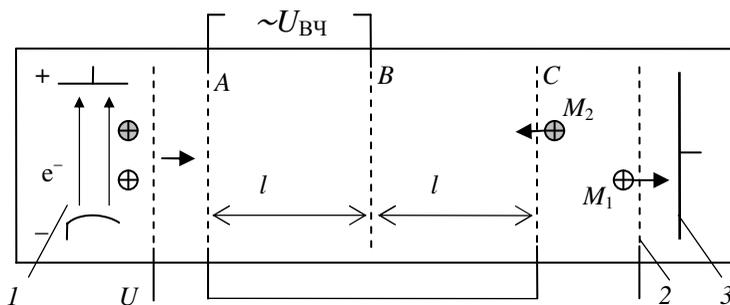
$$l = \frac{qr_0^2 B^2}{mE} = 2r_0\rho,$$

которая сравнивается с длиной свободного пути молекул газа.

Коэффициент чувствительности анализатора порядка  $10^{-7}$  А/Па, что связано с малыми термоэлектронными токами (до 10мкА). Поэтому усиление ионного тока осуществляется электрометрическим усилителем. Минимальное рабочее давление составляет  $10^{-9}$  Па. Диапазон анализируемых масс 1–250 а.е.м.

### Радиочастотный масс-спектрометр

В радиочастотном масс-спектрометре для разделения ионов по массам также используется электрическое ВЧ-поле. В этом устройстве ионы двигаются по прямолинейной траектории, проходя через систему электродов – сеток, сгруппированных в каскады по три электрода (рис. 3.25).



Р и с. 3.25. Схема радиочастотного анализатора с одним сеточным каскадом: 1 – ионизатор; 2 – задерживающий электрод; 3 – коллектор ионов

Ионы, обладающие определенной скоростью на выходе источника ионов за счет ускоряющего напряжения  $U$ , пролетают через сеточный каскад. Между сетками  $A$  и  $B$  создается радиочастотное поле  $E_0 \sin(\omega t + \theta)$ , а между  $B$  и  $C$  сетками – поле обратного знака. Максимальное приращение энергии получают ионы, пересекающие сетку  $B$  в момент изменения полярности напряжения, т.е. те ионы,

фаза которых соответствует ВЧ-полю. Это резонансные ионы и для них выполняется соотношение  $\omega l/v + \theta = \pi$ . **Время пролета резонансных ионов сквозь сеточный каскад равно одному периоду колебания поля, т.е.**

$$\frac{l}{v} = \frac{l}{\sqrt{2qU/m}} = \frac{\pi}{\omega}; \quad (3.5)$$

и для резонансной массы выполняется условие

$$\frac{m}{q} = \frac{2\pi U}{l^2 \omega^2},$$

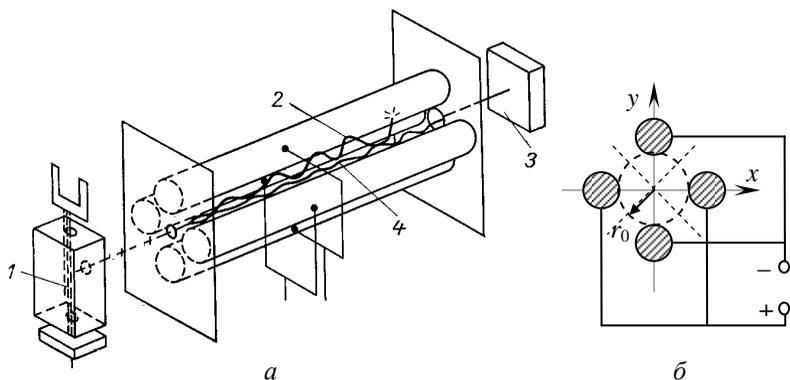
где  $l$  – расстояние между крайними и средней сеткой;  $\omega$  – круговая частота ВЧ-напряжения. Уравнение (3.5) описывает максимальный прирост энергии, поскольку в нем не учитываются начальный разброс ионов по скоростям и увеличение скорости в электрическом поле сеточного каскада. Остальные ионы получают меньшее приращение энергии или замедляются. Перед коллектором ионов устанавливается задерживающий электрод – сетка (рис. 3.25). В результате, под действием ВЧ-поля только резонансные ионы ( $M_1$ ) приобретают энергию, достаточную для преодоления тормозящего электрического поля у коллектора ионов, а другие ионы ( $M_2$ ) рассеиваются. Сканирование спектра может осуществляться путем изменения ускоряющего напряжения либо частоты.

Разрешающая способность трехсеточного каскада невелика. Поэтому последовательно устанавливают несколько таких каскадов. При четырех каскадах  $\rho = 45$ . Диапазон регистрируемых массовых чисел составляет 2–200 а.е.м. Минимальное измеряемое прибором давление  $10^{-6}$  Па. Ввиду компактности, а также отсутствия магнитного поля приборы этого типа используют в промышленных установках при проведении непрерывного контроля парциальных давлений определенных соединений.

### Квадрупольный масс-спектрометр

В настоящее время достаточно распространенным анализатором остаточного газа является *квадрупольный масс-спектрометр*, иначе называемый «электрическим фильтром масс» (рис. 3.26). Здесь **разделение ионов по массам осуществляется в высокочастотном электрическом поле квадруполья**, образуемом четырьмя па-

параллельными стержневыми электродами гиперболического или круглого сечения.



Р и с. 3.26. Схема квадрупольного анализатора (а) и подключение электродной системы (б) :

1 – ионизатор; 2 – траектория раскачиваемого иона; 3 – коллектор ионов; 4 – траектория устойчивого иона

Газ ионизируется в источнике ионов, и через диафрагму ионный пучок поступает в анализатор, где ионы перемещаются в пространстве между электродами и под влиянием ВЧ-составляющей электрического поля совершают колебательные движения. Амплитуда колебаний зависит от массового числа иона и напряжения на стержнях квадрупольного анализатора. Отфильтрованные в анализаторе ионы определенной массы дают ток в цепи коллектора ионов, пропорциональный парциальному давлению.

К стержням анализатора, соединенным попарно, прикладываются совместно постоянное  $U_0$  и переменное  $U = U_m \cos(\omega t)$  напряжения. В этих условиях в пространстве между стержнями создается электрическое поле, потенциал которого вблизи от оси системы изменяется по параболическому закону:

$$\varphi(x, y, t) = (U_0 + U_m \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2},$$

где  $r_0$  – расстояние от оси прибора до стержня.

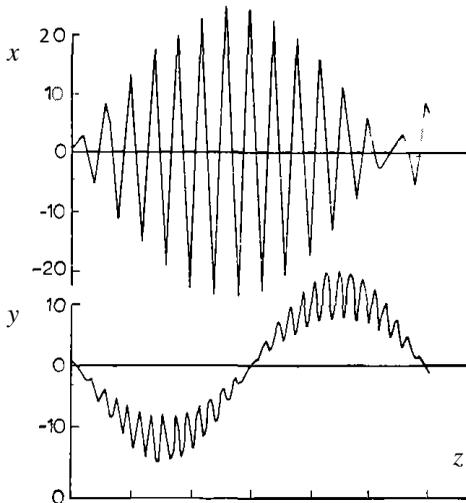
Уравнения движения ионов в квадрупольном анализаторе имеют вид

$$ma_x + 2q(U_0 + U_m \cos \omega t) x / r_0^2 = 0;$$

$$ma_y - 2q(U_0 + U_m \cos \omega t) y / r_0^2 = 0;$$

$$ma_z = 0.$$

Из последнего уравнения системы следует, что скорость ионов вдоль оси анализатора  $Z$  постоянна. Решения уравнений по осям  $X$  и  $Y$  независимы. В общем случае траектории ионов в соответствии с этими решениями имеют колебательный характер с возрастающей по времени амплитудой. Однако когда соотношение амплитуд напряжений  $U_0/U_m = \gamma$  имеет определенные значения, реализуются условия, при которых ионы одинаковой массы будут совершать устойчивые колебания с ограниченной амплитудой внутри системы электродов (рис. 3.27) и, двигаясь поступательно, достигнут коллектора. Амплитуда колебаний ионов других масс при этом будет нарастать, и рано или поздно они попадут на стержни, не достигнув коллектора.



Р и с. 3.27. Типичные траектории движения ионов в зоне устойчивости амплитуды колебаний

Расчеты показывают, что при  $\gamma > \gamma_{\max}$ , где  $\gamma_{\max} = 0,168$ , ионы всех масс имеют неустойчивые траектории. При  $\gamma = \gamma_{\max}$  условиям устойчивости удовлетворяет лишь одно значение массы и  $\rho \rightarrow \infty$ , однако в этом случае ионный ток практически равен нулю. Поэто-

му на практике выбираются значения  $\gamma \leq \gamma_{\max}$ . Когда  $\gamma \sim \gamma_{\max}$  массовое число ионов, проходящих через квадруполь-анализатор определяется формулой

$$M = \frac{m}{q} = \frac{aU_m}{r_0^2 \omega^2},$$

где  $a$  – постоянная. Из этого выражения видно, что развертку спектра масс можно осуществлять изменением частоты и амплитуды переменного напряжения  $U_m$  на электродах. При этом отношение  $\gamma$  должно оставаться неизменным.

Разрешающая способность анализатора также зависит от отношения напряжений  $\gamma$ :

$$\rho = \frac{M}{\Delta M} = \frac{b}{1 - \gamma/\gamma_{\max}},$$

где  $b$  – постоянная. Следовательно, максимальное значение разрешающей способности достигается при  $\gamma \sim \gamma_{\max}$ . Кроме того, разрешающая способность еще зависит и от длины стержневых электродов, улучшаясь с увеличением длины стержней.

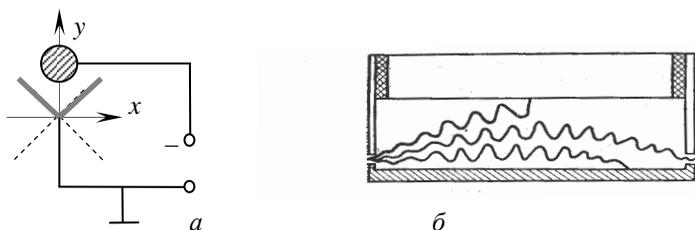
К достоинствам квадрупольного масс-анализатора следует отнести **наличие линейной шкалы масс с равномерным разрешением пиков** через  $\Delta M = 1$ .

Так как амплитуда колебаний ионов в анализаторе не зависит от скорости в направлении оси  $z$ , начальная скорость ионов не важна. Единственный критерий, предъявляемый к скорости иона, заключается в том, что ионы должны успевать совершить несколько колебаний до того, как они попадут на коллектор. Иначе при превышении определенного значения начальной скорости ионы, движущиеся по неустойчивым траекториям, не будут успевать уходить на электроды анализатора. Таким образом, в квадрупольном анализаторе могут быть использованы простые ионные источники с холодным катодом, что позволяет повышать верхний уровень рабочих давлений до  $10^{-1}$  Па. Ограничение по верхнему давлению связано только с рассеянием ионов на молекулах газа и нарушением линейности характеристик.

Квадрупольные масс-спектрометры работают в диапазоне массовых чисел от 1 до 500 а.е.м. при разрешающей способности до 100 и частоте переменного напряжения около 3 МГц. Чувствитель-

ность находится на уровне  $10^{-5}$  А/Па, минимальное регистрируемое давление  $10^{-9}$  Па. Эти приборы достаточно компактны, допускают прогрев. Применение на выходе анализатора вторично-электронного умножителя расширяет границу измерений до  $10^{-12}$  Па.

Разновидностью квадрупольного масс-спектрометра является *монополярный масс-спектрометр*. Этот спектрометр представляет собой один квадрант квадруполя и состоит из одного цилиндрического стержня и угловой пластины (рис. 3.28, а), находящейся под потенциалом земли и стороны которой расположены по нулевым эквипотенциалам квадруполя. На стержень подается ВЧ-напряжение  $-U = U_m \cos(\omega t)$ .



Р и с. 3.28. Электродная система монополярного анализатора (а) и траектории движения ионов в анализаторе (б)

В этом случае потенциал поля будет в два раза выше потенциала поля квадруполя и можно использовать меньшее рабочее напряжение. Однако по принципу действия монополь отличается. Отклонение ионов по оси  $Y$  должно быть всегда положительно, а по оси  $X$  – ограниченным, чтобы ионы не ударялись о пластину. Кроме того, число колебаний в направлении  $Y$  (рис. 3.27) должно быть меньше числа «биений».

Через анализатор будут проходить только те ионы, фаза колебаний которых соответствует положительному отклонению, т.е. ионы, входящие в анализатор во время отрицательной полуволны ВЧ-напряжения. Ионы со стабильной траекторией проходят на коллектор, а другие после нескольких колебаний попадают на электроды (рис. 3.28, б). При положительной полуволне ионы уходят на уголковый электрод. Этот прибор очень чувствителен к разбросу начальной энергии ионов.