

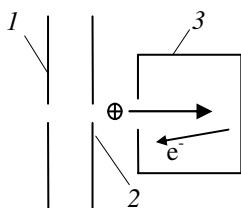
Преимуществами монополярного анализатора являются простота конструкции и достаточно большая разрешающая способность при меньших значениях напряжений.

3.3.4. Регистрация ионов

Обеспечив разделение пучка ионов в зависимости от отношения массы к заряду, необходимо зарегистрировать относительное количество ионов каждого типа с помощью соответствующих методов измерений.

Простейшим электрическим детектором ионов – коллектором – является плоский электрод, установленный на выходе анализатора и соединенный с землей через высокоомное сопротивление. Мера ионного тока – падение напряжения на этом сопротивлении, измеряемое чувствительным электрометром.

Искажение показаний может происходить из-за вторичных электронов, эмитированных электродом при бомбардировке его ионами. Эффект образования вторичных электронов должен быть либо учтен в процессе измерений, либо полностью устранен. Для этого электрод-коллектор изготавливают в виде цилиндра, закрытого с одного конца (цилиндр Фарадея, рис. 3.29).



Р и с. 3.29. Коллектор ионов
в форме цилиндра Фарадея:
1 – выходная щель анализатора;
2 – супрессорная диафрагма;
3 – коллектор

Перед коллектором устанавливают супрессорную диафрагму под отрицательным потенциалом относительно коллектора. Эта диафрагма не позволяет выходить вторичным электронам из цилиндра коллектора.

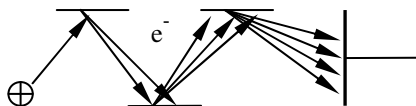
Кроме того, на коллектор могут попадать паразитные ионы, образовавшиеся в результате распада метастабильных ионов либо рассеянные на молекулах остаточного газа. Для предотвращения этого эффекта между коллектором и супрессорным электродом по-

мещают дополнительный задерживающий электрод, потенциал которого можно варьировать, улучшая разрешающую способность прибора.

Чувствительность спектрометра определяется минимальным током, который можно измерить. Поэтому постоянно совершенствуются приборы для измерения ионного тока – усилители с высокоимпедансной электрометрической лампой, полупроводниковые с полевыми и МОП-транзисторами на входе схемы.

Наименьший ток, измеряемый таким усилителем, составляет около 10^{-15} А при минимальном уровне шумов. Для уменьшения паразитных наводок в идеальном случае входной каскад усилителя должен быть смонтирован непосредственно на корпусе анализатора, питание – высокостабилизированным. Для низких токов ($\sim 10^{-15}$ А) постоянная времени усилителя обычно составляет несколько секунд. Это значит, что скорость сканирования должна быть не более 1 а.е.м. в секунду. Более быстрое сканирование может быть достигнуто только путем снижения чувствительности. В первом приближении скорость сканирования обратно пропорциональна пороговой чувствительности усилителя. При чувствительности 10^{-6} А/Па, типичной для компактных анализаторов остаточного газа, ток 10^{-15} А соответствует парциальному давлению 10^{-9} Па.

Для повышения пороговой чувствительности, а также снижения постоянной времени необходимо заменить коллектор вторично-электронным умножителем (ВЭУ).



Р и с. 3.30. Диодная система дискретного электронного умножителя

Ионы, ударяясь о поверхность первого электрода (динода) этого устройства (рис. 3.30), вызывают испускание вторичных электронов, которые затем последовательно попадают на несколько динодов. Так как поверхность динодов покрыта материалом с высоким коэффициентом вторичной эмиссии (для сплава Cu-Be значение коэффициента ~ 3), каждый динод эмитирует все увеличивающееся количество электронов, т.е. происходит лавинное умножение элек-

тронов. Движение электронов от одного динода к другому происходит под действием электрического поля между ними. Умножитель может содержать до 15 динодов, его коэффициент умножения достигает 10^5 – 10^6 . Поскольку такой процесс лавинного умножения определяется только характером движения электронов в вакууме, постоянная времени умножителя может составить всего несколько микросекунд. Развитие идеи ВЭУ привело к созданию компактных канальных умножителей, представляющих собой небольшую трубку – канал из специального стекла с высоким удельным сопротивлением и большим коэффициентом вторичной эмиссии.

В идеальном случае посредством ВЭУ можно было бы измерять парциальные давления ниже 10^{-12} Па. На практике, однако, это не так: порог чувствительности определяется величиной флуктуационного ионного шума и ограничением по току для последнего динода. По сравнению с коллектором в виде цилиндра Фарадея при использовании ВЭУ удастся повысить чувствительность регистрирующей системы только в 10^3 раз. Тем не менее ВЭУ позволяет измерять значительно более низкие давления при повышенном быстродействии. Так, при давлении 10^{-10} Па достижима развертка спектра со скоростью 10^3 а.е.м./с.

3.3.5. Градуировка анализаторов

Достоверность информации, получаемой с помощью масс-спектрометра остаточного газа, зависит от правильности его градуировки. Ионизация молекул газа может приводить к образованию одно- и многозарядных, а также осколочных ионов. Например, при электронной ионизации диоксида углерода CO_2 образуются в основном ионы CO_2^+ , CO^+ , CO_2^{++} , O^+ и C^+ с массами, равными 44, 28, 22, 16 и 12 соответственно, и, в небольших количествах, ионы изотопов. При этом для заданной энергии ионизирующих электронов, **относительное содержание различных ионов для любого газа практически неизменно**. Таким образом, на индивидуальном масс-спектре любого газа к основному пику, представляющему главную линию спектра этого газа, добавляется целый ряд сопутствующих пиков – так называемые *фрагментарные пики*. Вообще говоря, присутствие этих пиков и их интенсивность (амплитуда) зависят от энергии пучка электронов, температуры газа и разреша-

ющей способности прибора, но не зависят от общего давления. Поэтому масс-спектры одних и тех же газов, полученные с помощью приборов разного типа, могут значительно различаться по величине фрагментарных пиков. Приборы же одного типа в одинаковых условиях будут давать практически идентичные масс-спектры.

Фрагментарные пики, присутствующие в индивидуальных масс-спектрах большинства газов, изучались с помощью различных масс-спектрометров. Обычно высота (интенсивность) основного пика принимается за 100 % (или равной 1), а высоты остальных определяются относительно этого пика. Зная эти данные, можно анализировать получаемые масс-спектры.

Таблица 3.1

Относительные амплитуды пиков чистых газов

Газ	Массовое число, а.е.м							
	...	14	...	16	...	28	...	44
N ₂		0,08				1		
CO ₂		0,03		0,08		0,1		1

Например, если в системе присутствует смесь газов N₂ и CO₂, то оба этих газа будут вносить свой вклад в пик массы 28 (табл. 3.1). Однако, измеряя высоту пика 44, которая соответствует исключительно CO₂, можно оценить вклад иона CO₂⁺ в пик массы 28 и, следовательно, определить относительную высоту пика N₂⁺ массы 28. Таким образом, **величины фрагментарных пиков позволяют идентифицировать качественный состав остаточного газа** и определить высоты каждого пика.

Для нахождения реальных парциальных давлений каждой газовой составляющей требуется знание чувствительности прибора по отношению к этим газам. Калибровка анализатора остаточных газов включает определение относительных величин фрагментарных пиков и чувствительности для всех газов, которые могут присутствовать в системе. Для определения разрешающей способности, чувствительности и других характеристик приборов используется основная пик.

Процедуры градуировки аналогичны применяемым для вакуумметров полного давления. При калибровке анализаторов статическим методом по эталонному газу пробу *i*-го газа вводят в объем, к которому подсоединены анализатор и вакуумметрический преобра-

зователь, по которому определяют давление газа. Настраивают анализатор на основной пик (главную линию) спектра этого компонента и по его величине определяют чувствительность прибора. Также находят отношение интенсивностей всех (фрагментарных) линий спектра данного газа. В реальных условиях градуировку проводят по одному или двум газам, а затем рассчитывают характеристики по остальным газам, определяют коэффициенты относительной чувствительности по разным газам.

Многие анализаторы градуируются в заводских условиях и снабжаются соответствующими паспортными данными. Точность такой градуировки может составлять около $\pm 10\%$. Вообще говоря, чувствительность масс-спектрометра по любому газу, например азоту, можно определить с точностью примерно $\pm 4\%$.

Зная характерные спектры чистых газов, можно по масс-спектру смеси определить ее состав и парциальные давления газов. Определение парциальных давлений при расшифровке масс-спектров газовых смесей состоит в решении системы линейных уравнений, составленных в предположении, что масс-спектр получен аддитивным наложением индивидуальных масс-спектров отдельных компонентов смеси:

$$I_x = \sum_{i=1}^n I_{xi} = \sum_{i=1}^n K_{xi} \cdot p_i, \quad (3.6)$$

где i – порядковый номер компонента газовой смеси;

I_x – амплитуда пика масс-спектра газовой смеси, соответствующего массовому числу x ;

I_{xi} – амплитуда пика, соответствующего массовому числу x , в масс-спектре i -го газа;

p_i – парциальное давление i -го компонента газа;

n – число компонентов в смеси газов;

K_{xi} – коэффициент чувствительности масс-спектрометра по i -му газу для массового числа x :

$$K_{xi} = \beta_{xi} K_i$$

(K_i – коэффициент чувствительности масс-спектрометра по основному пику i -го газа; β_{xi} – относительная интенсивность пика, соответствующего массовому числу x , в масс-спектре i -го газа).

В расчетах удобно пользоваться коэффициентом относительной чувствительности масс-спектрометра по разным газам $C_i = K_i/K_0$, где K_0 – коэффициент чувствительности по основному пику опорного газа (обычно азота или аргона).

Подставляя в уравнение (3.6) выражение для K_{xi} , получим

$$I_x = K_0 \sum_{i=1}^n C_i \cdot p_i \cdot \beta_{xi}. \quad (3.7)$$

Система уравнений (3.7) не имеет решений для случая $i > x$, т.е. когда число газов в смеси превышает число пиков в спектре; имеет единственное решение при $i = x$ и несколько решений при $i < x$. Последний случай наиболее часто встречается на практике, что приводит к некоторой неопределенности в получаемых результатах.

Альтернативная процедура расшифровки основана на одновременном, в одном объеме, измерении ионизационным вакуумметром полного давления p и снятии масс-спектра. Парциальное давление j -го газа находится из уравнения

$$p_j = p \cdot \frac{I_j}{C_j \sum_{i=1}^n I_i \cdot \phi_i / C_i}, \quad (3.8)$$

где I_i – амплитуды основных пиков i -х газов; ϕ_i – коэффициент относительной чувствительности вакуумметра по i -му газу.

Истинное полное давление может быть получено путем суммирования парциальных давлений всех составляющих остаточного газа. **Масс-спектрометр позволяет более адекватно определять общее давление по сравнению с обычным ионизационным вакуумметром**, измеряющим давление в азотном эквиваленте. Однако это справедливо только при правильной интерпретации масс-спектра и точном знании всех фрагментарных пиков и соответствующих чувствительностей.