



## Лабораторная работа №6

### Получение высокого вакуума и анализ состава остаточных газов

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	2
1. Общие сведения о вакууме и вакуумных насосах.....	2
1.1. Вакуум.....	2
1.2. Вакуумные насосы.....	4
1.2.1. Насосы среднего вакуума.....	4
1.2.2. Высоковакуумные насосы.....	8
1.2.3. Сверхвысоковакуумные насосы.....	10
2. Измерение вакуума.....	12
3. Масс-анализаторы .....	14
4. Ионизатор остаточных газов в масс спектрометре ХТ300М...	17
5. Об идентификации масс-спектров остаточных газов .....	19
6. Задания .....	21
7. Порядок выполнения работы.....	21
8. Требования к отчету .....	24
9. Контрольные вопросы.....	25
10. Дополнительная литература.....	25
Приложение 1. Определение скорости откачки насоса.....	25

## ВВЕДЕНИЕ

Вопросы получения вакуума имеют большое значение в науке и технике.

Многие физические измерения проводятся в вакууме и качество вакуума (состав остаточных газов) может оказывать большое влияние на результаты измерений. В микроэлектронике, например, при напылении тонких пленок в вакууме, состав остаточных газов в рабочем объеме напылительной установки, а также состав и количество тех газов, которые выделяются в процессе разогрева, испарения, конденсации и последующей термообработки напыляемого материала может оказать решающее влияние на качество получаемых элементов.

Методы масс-спектрометрического анализа являются наиболее часто используемыми методами для определения состава остаточных газов в вакуумных установках (например, контроля чистоты газообразных веществ используемых в полупроводниковой промышленности).

Первая из двух задач по данной тематике посвящена получению вакуума и исследованию состава остаточных газов масс спектрометром Extorr MX300M.

Во второй задаче исследуется элементный и изотопный состав металлических образцов. Студент допускается ко второй работе лишь при условии выполнения первой лабораторной работы.

Цель работы: Изучить методы и аппаратуру для получения и измерения высокого вакуума в системе масс-спектрометра EXTORR XT300M. Изучить методы оценки состава остаточных газов.

### 1. Общие сведения о вакууме и вакуумных насосах

#### 1.1. Вакуум

Вакуум (от лат. *vacuum* - пустота) - среда, содержащая газ при давлениях, существенно ниже атмосферного. Характеризуется соотношением между средней длиной свободного пробега  $\lambda$  молекул газа и размером  $d$ , характерным для каждого конкретного процесса или прибора. Таким размером могут быть расстояние между стенками вакуумной камеры, диаметр вакуумного трубопровода, расстояние между электродами электровакуумного прибора и т.п. Величина  $\lambda$ , равна отношению средней скорости молекулы  $v_{cp}$  к числу  $Z$  столкновений, испытываемых ею за единицу времени. Эту величину можно

также выразить через диаметр молекулы  $d_m$  и числом молекул  $n$  в единице объёма:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n}$$

(для электронов  $\lambda$  в 5-6 раз больше).

В зависимости от величины отношения  $\lambda/d$  различают низкий ( $\lambda/d < 1$ ), средний ( $\lambda/d \sim 1$ ), высокий ( $\lambda/d > 1$ ) вакуум. В низком вакууме преобладают столкновения молекул друг с другом, в высоком преобладают столкновения молекул со стенками камеры. В обычных вакуумных установках и приборах ( $d=10$  см) низкому вакууму соответствуют давления  $p > 10^2$  Па (1 мм рт. ст.), среднему - от  $10^2$  до  $10^{-1}$  Па ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.), высокому -  $p < 10^{-1}$  Па ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) (См. табл. 1). В порах или каналах диаметром  $\sim 1$  мкм высокому вакууму соответствует давление начиная с десятков и сотен мм рт. ст., а в камерах для имитации космического пространства (объёмом в десятки  $m^3$ ) граница между средним и высоким вакуумом порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст.

**Таблица 1.** Характеристики различных степеней вакуума

Вакуум		Первичный	Промежуточный	Высокий	Сверхвысокий
Характеристики					
Область давлений	Па	$10^2 \div 10^5$	$10^{-1} \div 10^2$	$10^{-5} \div 10^{-1}$	$< 10^{-5}$
	мбар	$1 \div 10^3$	$10^{-3} \div 1$	$10^{-7} \div 10^{-3}$	$< 10^{-7}$
Число молекул в $1 \text{ см}^3$ (порядок величины)		$10^{16} \div 10^{19}$	$10^{13} \div 10^{16}$	$10^9 \div 10^{13}$	$< 10^9$
Средняя длина свободного пробега (порядок величины), см		$10^{-3} \div 10^{-6}$	$1 \div 10^{-3}$	$1 \div 10^4$	$> 10^4$
Режим течения		Ламинарный (вязкостный)	Промежуточный	Молекулярный	—

Понятие сверхвысокого вакуума связывается не с величиной отношения  $\lambda/d$ , а со временем  $\tau$ , необходимым для образования мономолекулярного слоя газа на поверхности твёрдого тела, которое оценивается по формуле:

$$\tau = \frac{\eta \cdot 10^{-6}}{p}$$

где  $\eta$  - коэффициент захвата частицы поверхностью. Сверхвысоким вакуумом называют область давлений  $p < 10^{-8}$  мм. рт. ст., когда  $\tau$  больше нескольких минут.

Коэффициент захвата частицы поверхностью может отличаться для разных компонент остаточного газа. Поэтому важно понятие парциального давления: давления отдельно взятого компонента газовой смеси. Парциальное давление это давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре. Общее давление газовой смеси является суммой парциальных давлений ее компонентов.

## 1.2. Вакуумные насосы

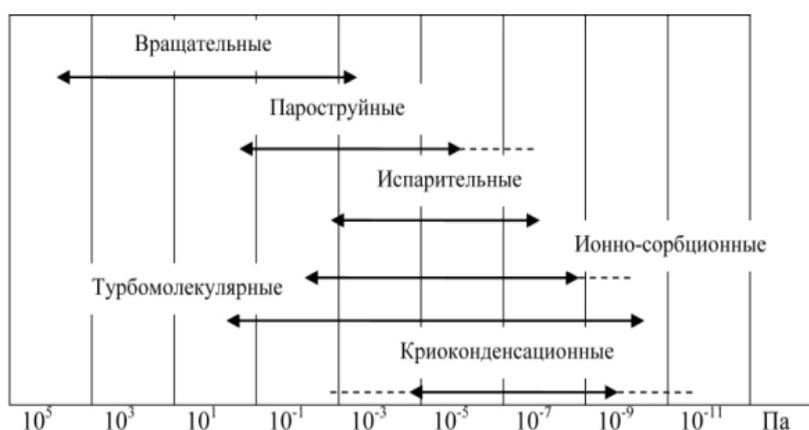
Вакуумные насосы подразделяют на 4 класса: *низкого, среднего, высокого и сверхвысокого вакуума*. К низковакуумным относят механические поршневые и двухступенчатые насосы, ротационные пластинчатые, двухроторные и винтовые насосы, насосы с частичным внутренним сжатием и водокольцевые. Давление, достигаемое в них, составляет  $P = 0,3-1$  Па.

К *средневакуумным* относят пластинчато-роторные насосы и насосы с катящимся ротором, сорбционные насосы, создаваемое предельное (минимальное) давление в которых  $P = 1-10^{-1}$  Па.

К *высоковакуумным* насосам относят молекулярные и турбомолекулярные, давление в которых  $P = 10^{-4}-10^{-6}$  Па.

К *сверхвысоковакуумным* относят магнетронные, геттерно-ионные, конденсационные насосы, а также различные их модификации ( $P = 10^{-7}-10^{-9}$  Па).

Насосы низкого вакуума в сверхвысоковакуумных (СВВ) системах не применяются.



Диапазоны давлений применения вакуумных насосов различных типов.

### 1.2.1. Насосы среднего вакуума

Предварительное разряжение до  $10^{-3}$  мм рт. ст. обычно создается с помощью форвакуумных насосов (рис.1). Рабочая полость насоса представляет собой цилиндрическую камеру 1, в которой вращается ротор 2, расположенный эксцентрично по отношению к оси своего вращения. В роторе имеются полости для смещения центра тяжести к оси вращения. Пластина 3 скользит вдоль прорези в стенке камеры и при этом плотно прижимается к внешней поверхности ротора пружиной. Газ всасывается через впускное отверстие 4 и выталкивается через клапан 5, состоящий из шарика, прижатого пружиной, в масло 6, которым залита коробка насоса.

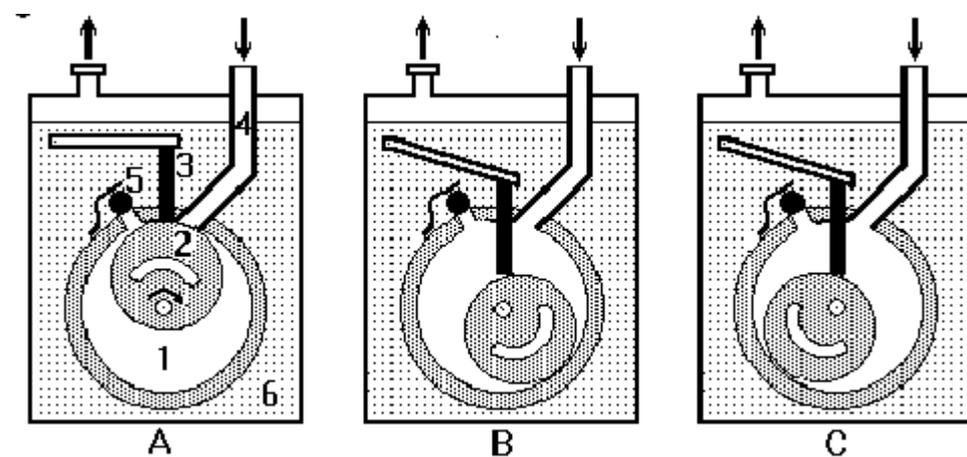


Рис.1. Принципиальная схема пластинчато-статорного механического насоса.

Процесс откачки происходит следующим образом. Положение А - ротор находится в исходном состоянии. Положение В - ротор подвинулся вниз, и в камере создается разряжение со стороны впускного отверстия. Через это отверстие газ поступает из откачиваемой системы. Одновременно происходит сжатие газа в сторону выпускного клапана. Положение С - происходит дальнейшее всасывание газа из вакуумной системы и выход сжатого газа через выпускной клапан. У лучших одноступенчатых насосов полное остаточное давление зависит от состава и состояния масла и достигает  $(1-5)^{-2}$  мм рт.ст.

Гораздо лучшие показатели имеют двухступенчатые насосы, у которых выход первой ступени соединен со входом для второй. Ротор вращается со скоростью несколько сотен оборотов в минуту. Места соприкосновения внутренней поверхности цилиндрической камеры с ротором и пластиной должны быть хорошо смазаны. Для этого вся рабочая часть насоса помещается в коробку, в которую наливается масло.

## Устройство и работа механического насоса 2НВР-5ДМ

В данной задаче для предварительной откачки до давления  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  мм. рт.ст. используется механический насос 2НВР-5ДМ, относящийся к типу двухступенчатых пластинчато-роторных.

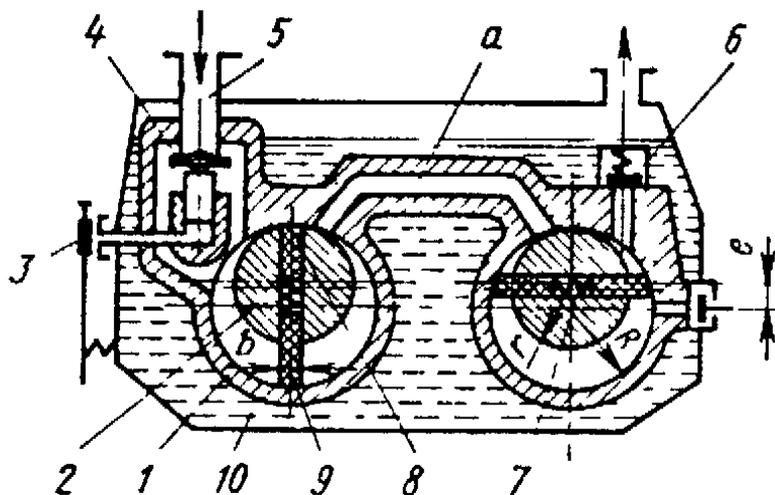


Рис. 1а. Схема механический насос 2НВР-5ДМ.

Внутри цилиндрической расточки корпуса 1 эксцентрично расположен цилиндрический ротор 2. В пазу ротора размещены две пластины 8 и 9 с пружиной 7 между ними. При вращении ротора пластины центробежными силами и силой упругости пружины прижимаются к внутренней расточке корпуса и делят серпообразную полость между ротором и расточкой корпуса на две полости. При вращении вала объем одной полости периодически увеличивается и в нее всасывается газ; в это же время объем другой полости периодически уменьшается и в ней происходит сжатие газа. В двухступенчатых насосах для уменьшения потерь между первой и второй ступенями их соединяют каналом *a*. Клапан *б* на линии нагнетания второй ступени погружен в основной масляный резервуар 10. В двухступенчатых насосах геометрические размеры ступеней одинаковы, но пластины смещены одна относительно другой на  $90^\circ$ .

## Сорбционные насосы

Действие сорбционных насосов основано на поглощении откачиваемого газа поверхностью поглотителя (сорбента).

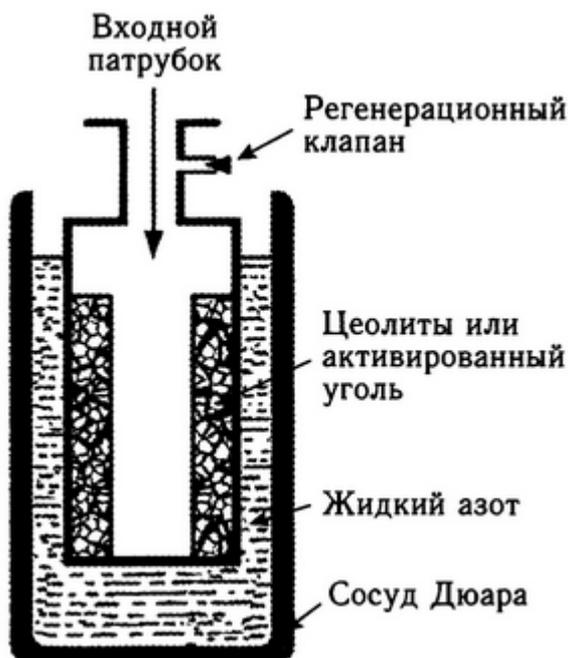


Рис. 2. Схема сорбционного насоса с охлаждением жидким азотом.

В качестве поглотителя используются пористые вещества с сильно развитой поверхностью (цеолит, активированный уголь и др.), охлажденные до низкой температуры. Насосы с пористыми сорбентами обычно применяются для создания предварительного разряжения, но могут использоваться при соответствующем выборе поглотителя и конструкции насоса, и в качестве высоковакуумных насосов. Сорбционный насос представляет собой цилиндрическую капсулу, заполненную сорбентом (рис.2).

Охлаждение сорбента в период откачки производится погружением насоса в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Насыщенные газами пористые сорбенты после прогрева практически полностью восстанавливают свои сорбционные свойства (происходит регенерация сорбента) и поэтому могут использоваться без замены в течение продолжительного времени. Основным конструкционным материалом сорбционных насосов является нержавеющая сталь. Уплотняемый профиль разъемных вакуумных соединений насосов и большинства узлов агрегата – канавочно-клиновой с алюминиевыми или медными уплотнителями.

Отличительной особенностью сорбционных насосов является отсутствие рабочей жидкости, это позволяет применять их в тех случаях, когда

недопустимо проникновение в откачиваемый объем паров рабочей жидкости или продуктов ее разложения. По той же причине сорбционные насосы могут присоединяться к откачиваемому объему без промежуточных вентилях и ловушек, благодаря чему эффективно используется полная быстрота откачки насоса. Сорбционные насосы бесшумны в работе, не требуют непрерывной работы системы предварительной откачки и, как правило, имеют малое время запуска и остановки.

С другой стороны, сорбционные насосы малоэффективны при откачке с большим содержанием органики (резины, масел и т. п.), инертных газов.

### 1.2.2. Высоковакуумные насосы

Высоковакуумные пароструйные (диффузионные) насосы (рис. 3) являются наиболее простыми и надежными средствами откачки, позволяющими создавать низкие давления от  $10^{-2}$  до  $10^{-9}$  Па.

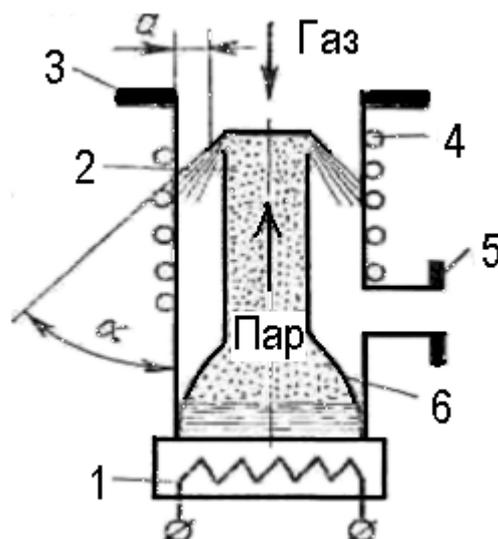


Рис.3. Схема пароструйного насоса.

Простейший диффузионный насос (рисунок 3) состоит из кипятильника 1, диффузионного сопла 2, закрепленного на паропроводе 6, холодильника 4, впускного и выпускного патрубков 3 и 5. Пары рабочей жидкости из кипятильника проходят по паропроводу через зонтичное сопло и конденсируются на стенках насоса, охлаждаемых холодильником. За время движения пара от конца сопла до стенок насоса в струю пара диффундирует откачиваемый газ. После конденсации образовавшейся парогазовой смеси выделившийся газ откачивается через выпускной патрубок насосом предварительного разрежения, а сконденсированный пар стекает по стенкам насоса в кипятильник через зазор между паропроводом и корпусом насоса.

Обычно диффузионные насосы делают трехступенчатыми (Рис.4.).

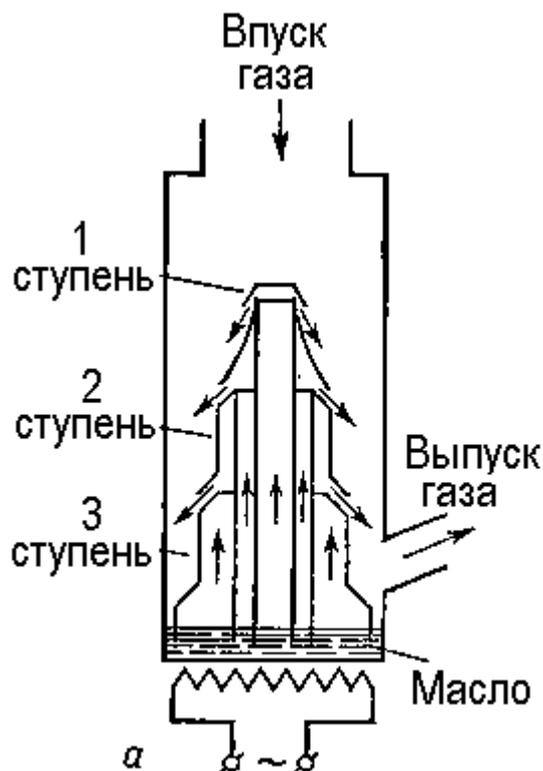


Рис.4. Схема трехступенчатого диффузионного насоса.

К рабочим жидкостям пароструйных насосов предъявляются следующие требования:

1. минимальная упругость паров при комнатной температуре и максимальная при рабочей температуре в кипятильнике;
2. стойкость к разложению при нагревании;
3. минимальная способность растворять газы;
4. химическая стойкость по отношению к откачиваемым газам и по отношению к материалам насоса;
5. малая теплота парообразования.

Минимальная упругость паров при комнатной температуре требуется для получения наименьшего предельного давления насоса. Максимальное давление паров при рабочей температуре кипятильника увеличивает выпускное давление насоса и уменьшает требуемую мощность подогревателя. Стойкость к разложению рабочей жидкости при нагревании влияет на срок службы рабочей жидкости и максимальное выпускное давление. Растворимость газов в рабочей жидкости приводит к увеличению обратного потока газов через сопло вместе с паровой струей. Химическая стойкость

определяет срок службы рабочей жидкости и накладывает ограничения на выбор конструкционных материалов насосов. При малой теплоте парообразования требуется меньшая мощность подогревателя насоса.

### 1.2.3. Сверхвысоковакуумные насосы

#### Магниторазрядный насос

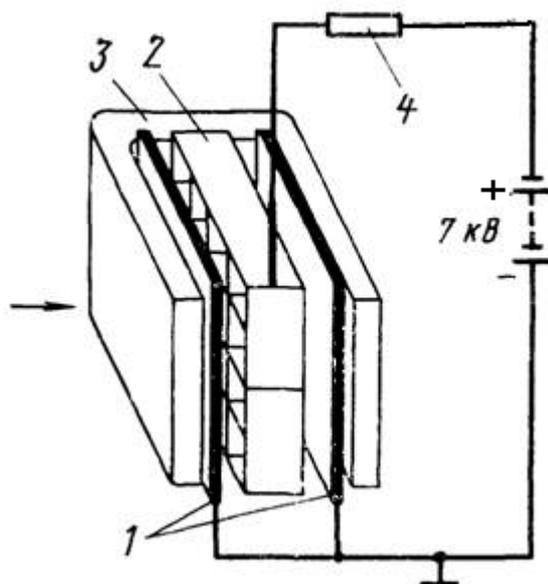


Рис.5. Схема магниторазрядного насоса.

В основе действия магниторазрядного насоса лежит поглощение газов титаном, распыляемым при высоковольтном разряде в магнитном поле. Одиночная разрядная ячейка насоса (рис. 5) образована двумя титановыми катодными пластинами (1) и анодом (2) из нержавеющей стали. Разрядная ячейка помещена в магнитное поле (3 – постоянный магнит с магнитопроводом), перпендикулярное плоскости катодов (направление магнитного поля показано стрелкой слева). При подаче на электроды разрядной ячейки высокого напряжения в ячейке возникает газовый разряд в широкой области низких давлений. Образующиеся в разряде положительные ионы газа ускоряются электрическим полем к катодам и внедряются в них, при этом происходит распыление материала катода (титана) и осаждение его на стенках анода и других поверхностях насоса. Откачное действие насоса определяется внедрением ионов газа в материал катода (ионной откачкой) и поглощением остаточных газов распыленным титаном (сорбционной откачкой). В зависимости от производительности магниторазрядные насосы

содержат десятки и сотни разрядных ячеек, которые объединяются в электроразрядные блоки, помещенные в корпус из нержавеющей стали. Магнитное поле напряженностью 700 Э создается оксидно-бариевыми магнитами, расположенными с внешней стороны корпуса. Насос обезгаживается прогревом при температуре 400-500 °С.

Благодаря отсутствию в насосах нагретых и движущихся деталей, а также рабочей жидкости они обладают высокой надежностью, большим сроком службы (десятки тысяч часов), просты в обслуживании и не выходят из строя при аварийном попадании атмосферы в вакуумную систему. Насосы позволяют оценивать давление в системе по разрядному току. Они работают в области высокого и сверхвысокого вакуума и дают возможность получить предельное остаточное давление  $1 \cdot 10^{-8}$  Па.

### Турбомолекулярный насос

Турбомолекулярные вакуумные насосы предназначены для работы в области высокого и сверхвысокого вакуума (от  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  Па). По сравнению с молекулярными насосами малых зазоров, допускающими прогрев области впускного патрубка до 150°С, они более надежны в эксплуатации и, главное, имеют значительно более высокую скорость откачки. При достижении остаточного давления во впускном патрубке турбомолекулярного насоса не содержится паров масла. В противоположность пароструйным насосам турбомолекулярные насосы начинают работать сразу же после пуска и не ухудшают своих характеристик от прорывов атмосферного воздуха. Большая скорость безмасляной откачки в широком диапазоне давлений, отсутствие ловушек и затворов важные преимущества турбомолекулярных насосов по сравнению с паромасляными.

Схема устройства турбомолекулярного насоса показана на рис.6.

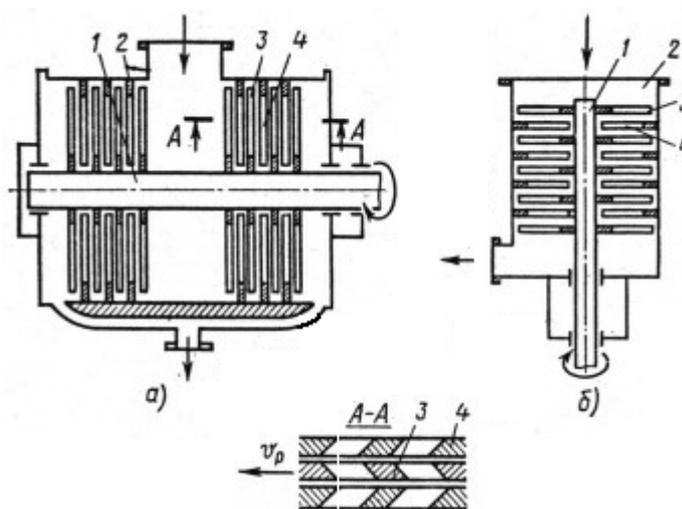


Рис.6. Схема устройства турбомолекулярного насоса. 1-вал ротора. 2-корпус насоса. 3-рабочие, подвижные, диски ротора. 4-неподвижные диски статора. а-горизонтальное расположение, б-вертикальное расположение.

В корпусе 2, с закреплен вал ротора 1 с дисками 3. В дисках имеются косые прорезы, причем прорезы в роторных дисках расположены зеркально по отношению к прорезам в дисках статора 4. При вращении ротора откачка происходит за счет преимущественного отражения молекул от середины ротора к краям. Толщина дисков в описываемом насосе составляет несколько миллиметров, расстояние между дисками 1 мм. Радиальные зазоры также могут составлять около 1 мм, поскольку обратное протекание газа через такие зазоры при низких давлениях значительно меньше достигаемой скорости откачки. Диски имеют большое число параллельно работающих прорезей, благодаря чему достигается большая скорость откачки - 250 л/с.

## 2. Измерение вакуума

Приборы для измерения давления разреженных газов, давление которых меньше атмосферного называют вакуумметрами. По принципу действия вакуумметры подразделяют на тепловые и ионизационные. Каждый тип включает целый ряд различных конструкций манометров. Рассмотрим те из них, которые применяются в практике физических измерений.

- теплоэлектрические вакуумметры ( $10^{-5}$ - $10^5$  Pa), в которых используется измерение теплопроводности газов в зависимости от давления; подразделяются на термопарные и вакуумметры сопротивления;

- ионизационные вакуумметры ( $10^{-12}$  - $10^2$  Pa), использующие явление ионизации остаточного газа потоком электронов, испускаемых накаливаемым катодом (электронные ионизационные вакуумметры), или альфа-частицами, получаемыми радиоактивным препаратом (радиоактивные ионизационные вакуумметры). Ионный ток в этих приборах служит мерой молекулярной концентрации, т. е. давления газа;

- магнитные электроразрядные вакуумметры ( $10^{-11}$  - $10^2$  Pa), в которых мерой давления служит ток разряда, возникающий при низких давлениях под действием электрического и магнитных полей (разновидностью вакуумметров этого класса являются магнетронный и инверсно-магнетронный вакуумметры).

На протяжении десятилетий термопарные вакуумметры были едва ли не самыми распространенными. Схема устройства такого прибора показана на рис. 7а, электрическая схема - на рис. 7б.

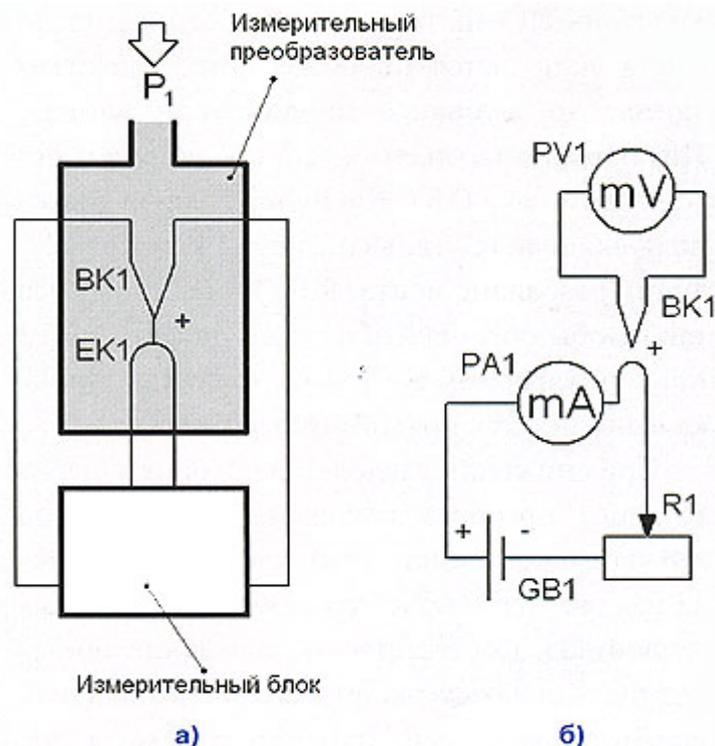


Рис.7. Схема термопарного вакуумметра.

Датчик (измерительный преобразователь) этих приборов выполнен в виде стеклянной или металлической колбы, в которой подвешены два элемента: платиновый или никелевый подогреватель ЕК1 и хромель-копелевая или хромель-алюмелевая термопара ВК1. Подогреватель и термопара сварены между собой через перемычку.

Подогреватель питается от измерительного блока постоянным током, величину которого можно контролировать миллиамперметром РА1. Тепло, выделяемое подогревателем, переносится молекулами газа к термопаре и вызывает возникновение на ее электродах термоЭДС, величина которой пропорциональна давлению газа. ТермоЭДС отображается милливольтметром PV1. Принцип действия и первая конструкция такого прибора были предложены В. Феге в 1906 г. В дальнейшем конструкция прибора многократно усовершенствовалась и видоизменялась. Современные термопарные вакуумметры оснащены стабилизатором тока подогревателя, а в цепи измерения термоЭДС обычно предусмотрен измерительный усилитель.

### Ионизационные вакуумметры.

Действие вакуумметра основано на ионизации молекул газа потоком электронов, испускаемых раскаленным катодом. Преобразователем является трехэлектродная лампа, баллон 1 которой соединен с измеряемой средой. В баллоне расположена вольфрамовая нить (катод) 2, сетка 3 и анод-коллектор

4. Электроны, вылетающие из катода, притягиваются положительно заряженным анодом. При прохождении через газовую среду электроны вызывают ионизацию. Положительно заряженные частицы притягиваются анод-коллектором 4 создавая ионный ток. По нему можно судить о давлении газа, величина ионного тока будет соответствовать концентрации молекул газа внутри сосуда или степени его давления.

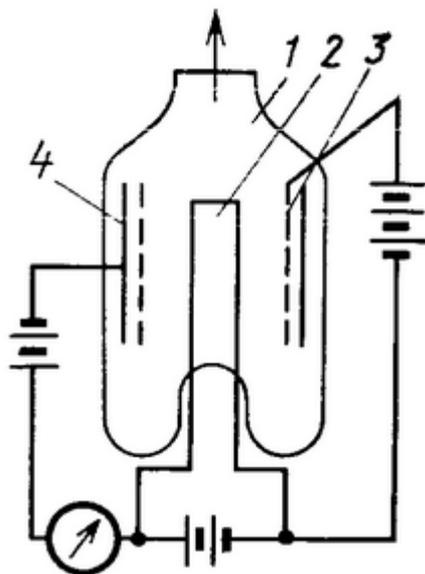


Рис.8. Схема ионизационного вакуумметра

### 3. Масс анализаторы.

Исторически первым масс-анализатором, остающимся непревзойденным по своим характеристикам и сегодня, был магнит (Рис.9).

На входе электрическое поле, образованное ускоряющей разностью потенциалов  $U_{\text{уск}}$ , сообщает ионам кинетическую энергию  $qU_{\text{уск}} = mV^2/2$ . На ион, влетающий со скоростью  $V$  в масс анализатор, действует сила Лорентца  $F_{\text{л}} = qVB$ . Сила Лорентца по своему характеру является центробежной силой  $F_{\text{ц.с.}} = mV^2/R$ . Следовательно  $qVB = mV^2/R$ . В результате ион с массой  $m$  и зарядом  $q$  будет двигаться в магнитном поле по дуге окружности радиуса  $R$ , определяемого из соотношения  $R = mV/qB$

Именно это используется для анализа ионов по массам. Для того, чтобы увеличить разрешение, на пути ионов устанавливается еще и электростатический анализатор. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение и могут использоваться со всеми видами ионизации.

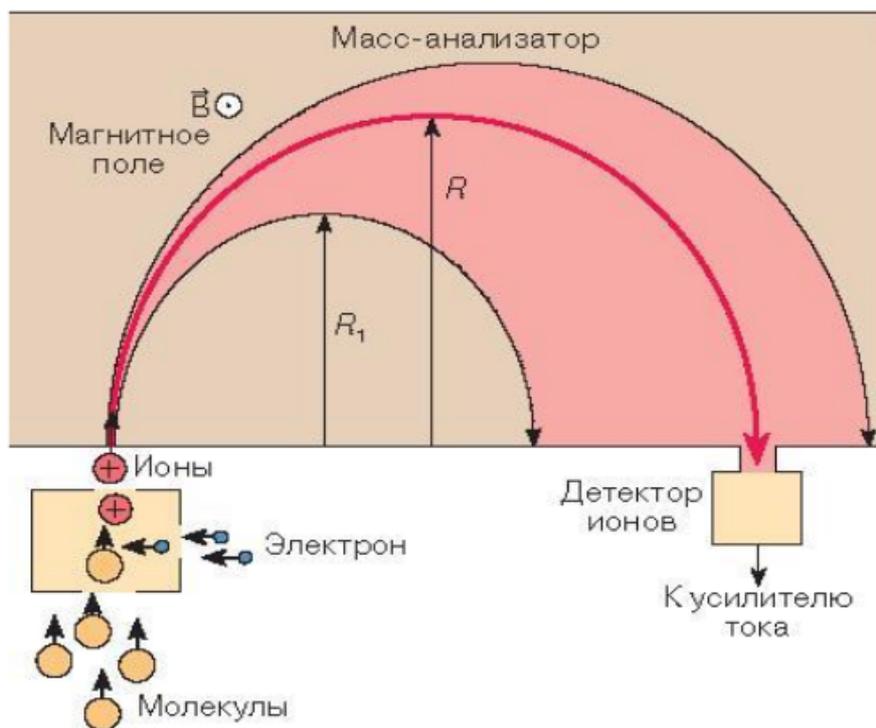


Рис.9. Схема разделения ионов по массам в магнитном масс анализаторе и ионизации методом электронного удара.

Несмотря на значительные преимущества современных магнитных масс-анализаторов перед остальными (рекордная чувствительность, однозначность идентификации, большой рабочий диапазон масс, широкий линейный диапазон), они обладают двумя основными "недостатками" - эти приборы большие как по размерам, так и по стоимости. Там, где нельзя без них обойтись, им нет альтернативы (органический анализ с высоким разрешением, анализ изотопных соотношений, элементный анализ на предельной чувствительности), но в современном мире существуют тысячи аналитических применений масс-спектрометрии, для многих из них годятся приборы и меньшего калибра, например, квадрупольный масс-спектрометр.

Квадруполь представляет собой четыре параллельно и симметрично расположенных электрода круглого сечения 3 (рис.10.). К электродам попарно в противоположной полярности подаётся определённая комбинация постоянного и высокочастотного напряжения ( $U_0 = U + V \cos(\omega t)$ , где  $U$  - напряжение постоянного тока,  $V \cos(\omega t)$  — радиочастотная компонента).

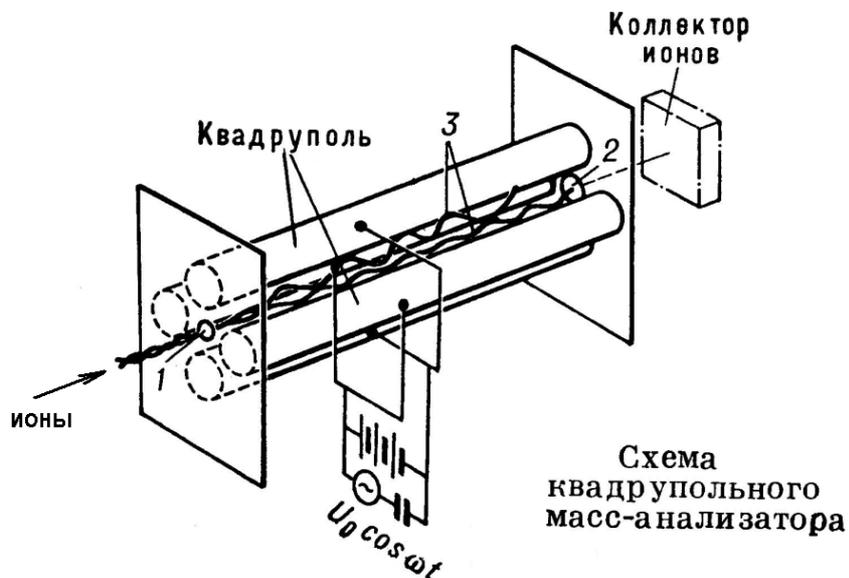


Рис.10. Схема квадрупольного масс анализатора.

Под действием небольшого ускоряющего напряжения (10-20 В) ионы влетают через отверстие 1 параллельно осям стержней электродов. Под действием осциллирующего поля, задаваемым электродами, они начинают колебаться вдоль осей  $x$  и  $y$ . При этом амплитуда колебаний возрастает без изменения направления движения. Ионы, чья амплитуда достигла высоких значений, нейтрализуются при столкновении с электродами. Фиксированную амплитуду приобретают только те ионы, чье значение  $m/z$  (отношение массы к заряду) будут отвечать определенному соотношению  $U/V$ . Последнее позволяет им свободно перемещаться в квадруполе, в конечном итоге выйти из него через отверстие 2 и быть детектируемыми. Таким образом, масс-спектр регистрируется путем взаимного изменения значений величин  $U$  и  $V$ .

Создание квадрупольных масс-анализаторов стало революцией в масс-спектрометрии. Магнитные масс-спектрометры требуют использования высоких напряжений (тысячи вольт), а квадрупольные нет, и это упрощает его конструкцию, меньшие размеры вакуумной части упрощают систему создания вакуума. Масс-спектрометры уменьшились в размерах, стали проще в эксплуатации и, что самое главное, намного дешевле.

Важной характеристикой масс спектрометра является разрешающая способность, которую можно определить как возможность анализатора разделять ионы с соседними массами. Очень важно иметь возможность точно определять массу ионов, это позволяет вычислить атомную композицию иона или идентифицировать, например, пептид путем сравнения с базой данных, сократив число кандидатов с тысяч и сотен до единиц или одного единственного. Для магнитных масс-анализаторов, для которых расстояние между масс пиками не зависит от масс ионов, разрешение представляет собой величину равную  $M/\delta M$ . Эта величина определяется, как правило, по 10%

высоте пика. Так например, разрешение 1000 означает, что пики с массами 100,0 а.е.м. и 100,1 а.е.м. отделяются друг от друга, т.е. не накладываются вплоть до 10% высоты. Проиллюстрировать значение этой характеристики можно на простом примере. Массы молекулярных ионов азота  $N_2^+$  и монооксида углерода  $CO^+$  составляют 28,006 а.е.м. и 27,995 а.е.м., соответственно (оба характеризуются одним массовым числом 28). Эти ионы будут регистрироваться масс спектрометром порознь при разрешении 2500, а точное значение массы даст ответ- какой из газов регистрируется.

Надо отметить, что атомная единица массы (а.е.м., она же дальтон-Да) определяется как  $1/12$  массы свободного покоящегося нуклида углерода  $^{12}C$ , находящегося в основном состоянии. На самом деле массы атомов относительно эталона  $^{12}C$  не совсем целочисленны. Это связано, прежде всего, с отличием массы протона от массы нейтрона, а также существованием так называемого дефекта ядра. Последний проявляется в несоответствии массы ядра сумме масс элементарных частиц нуклонов, из которых данное ядро образуется. Дефект массы ядра определяется из соотношения Эйнштейна через энергию связи ядра:  $E_{св} = c^2\delta m$ .

Современные приборы позволяют различать ионы, массы которых отличаются на очень малую величину. Так, с помощью масс спектрометра ион циклотронного резонанса можно раздельно видеть пики ионов  $Cl^+$  и  $Cl^-$ , отличающихся всего на массу двух электронов.

#### 4. Ионизатор остаточных газов в масс спектрометре ХТ300М.

Прибор Extorr ХТ300М представляет собой квадрупольный анализатор остаточных газов, в которой установлен усовершенствованный вакуумный датчик типа Пирани и ионизационный датчик высокого вакуума с термокатодом (рис.11).

Датчик Пирани измеряет уровень вакуума, используя теплопроводность газовой среды. Температура нити накала зависит главным образом от тепловых потерь в результате теплопроводности в газе, которые тем больше, чем выше давление; таким образом, измерения температуры нити или мощности, необходимой для поддержания этой температуры постоянной, позволяют определить давление. Температуру нити можно определить путем измерения ее сопротивления (датчик Пирани).

В ионизационном датчике используется ионизация остаточных газов электронным ударом для ионных токов, характеризующих давление.

В квадрупольном газовом анализаторе используются прецизионные механические конструкции и электроника для измерения ионных токов, характеризующих парциальные давления остаточных газов в вакуумной камере.

Датчик Пирани начинает измерять давление уже при атмосферном давлении, ионизационный датчик – при номинальном давлении  $10^{-2}$  торр, а квадруполь начинает функционировать при номинальном давлении  $10^{-4}$  торр, позволяя определять уже парциальные давления компонент остаточного газа.

### Принцип действия ионизатора

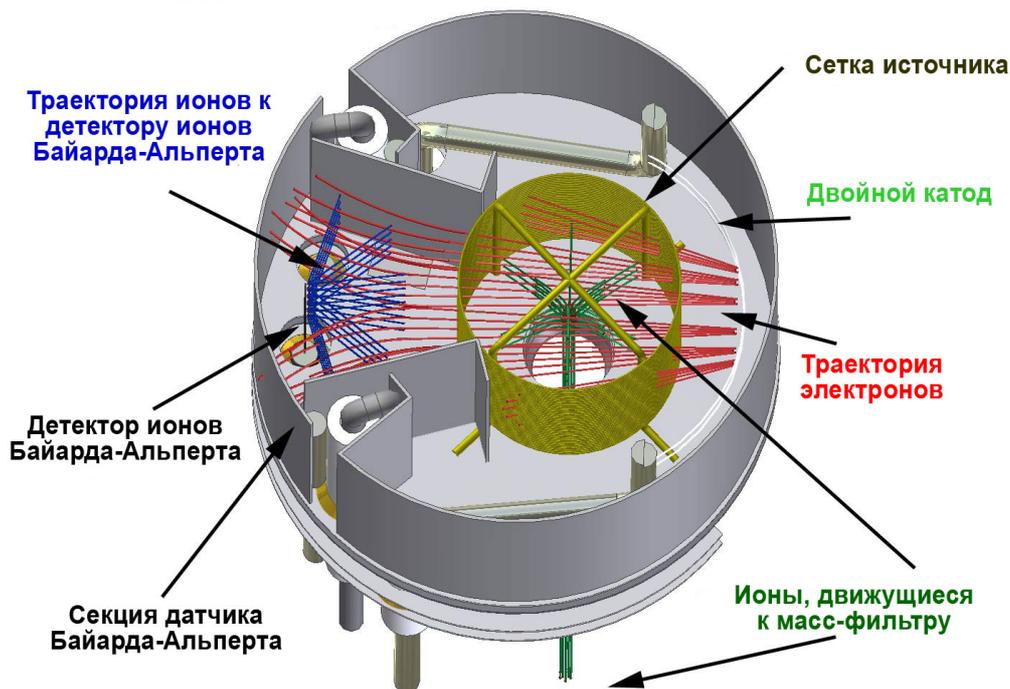


Рис. 11. Схема ионизатора остаточных газов в составе масс-спектрометра Extorr XT300M.

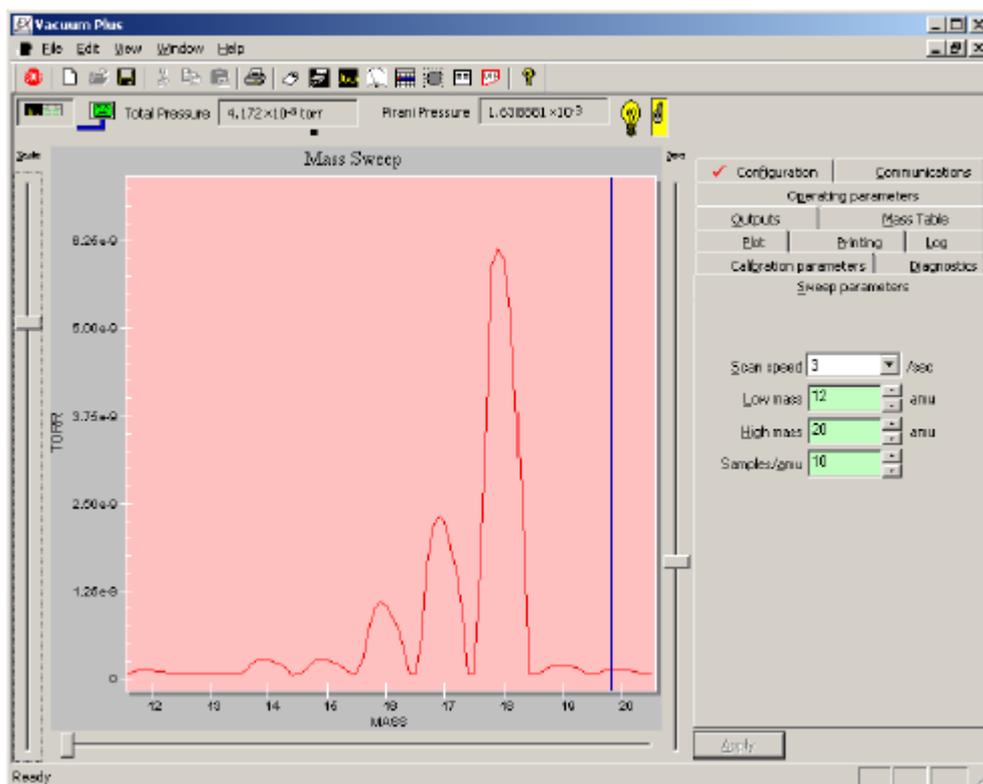
Когда средний свободный пробег молекул газа в вакуумной системе достигает порядка нескольких см или больше (при  $< 10^{-3}$  торр), электроны (от двойного катода) с подходящей энергией (определяется разностью потенциалов между двойным катодом и сеткой) начнут создавать, главным образом, положительные ионы со скоростью, зависящей от давления газа, температуры и типа отдельных молекул. Нагретый катод является источником электронов с энергией, равной 70эВ, и током в несколько миллиампер. Созданный поток ионов при помощи электростатической фокусировки направляется к масс-фильтру. Ионы, проходящие через масс-фильтр, фокусируются в направлении цилиндра Фарадея, ток измеряется при помощи чувствительного амперметра. Результирующий сигнал пропорционален парциальному давлению определенных типов ионов, прошедших через масс-фильтр.

После того, как электроны проходят через сетку источника, они продолжают свое движение к секции датчика Байярда-Альперта, где они создают еще больше ионов. Эти ионы ударяются о проволоку датчика и вырабатывают там электрический ток, пропорциональный полному давлению газа.

Ток, произведенный ионами, очень маленький. Например, при парциальном давлении  $10^{-11}$  торр и массе 28, ток в цилиндре Фарадея составляет, приблизительно,  $10^{-14}$  ампер. Для такого тока необходим исключительно чувствительный усилитель. Ионы, ударяющиеся о проволоку датчика Байярда-Альперта вырабатывают сравнительно больший ток порядка  $10^{-9}$  ампер при давлении  $3.3 \times 10^{-7}$  торр.

## 5. Об идентификации масс-спектров остаточных газов.

Воздух всегда содержит пары воды. Так, при температуре 0°C 1 м<sup>3</sup> воздуха может вмещать максимально 5 грамм воды, а при температуре +10°C - уже 10 граммов. При откачке от атмосферного давления, в масс-спектре остаточных газов доминирующими будут пики воды с массами 18, 17 и 16 а.е.м. ( атомных единиц массы). Масс-спектр содержит, как правило, молекулярный ион, родительский пик или М пик. После которых будут находиться пики, соответствующие одному или нескольким фрагментам молекулы.



На рисунке приведен масс-спектр, содержащий пики, соответствующие H<sub>2</sub>O. Наибольшую интенсивность имеет пик молекулярного иона H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> с массой 18 а.е.м. Следующим по распространенности ионом является фрагмент OH<sup>+</sup> с массой 17 а.е.м. За ним, по уровню распространенности, следует фрагмент O<sup>+</sup> с массой 16 а.е.м. Фрагменты образуются за счет удаления атома или группы атомов из молекулярного иона. Для идентификации молекулы используется молекулярный вес молекулярного иона и отдельного фрагмента молекулы.

Тщательное рассмотрение масс-спектра чистой воды выявит также пики соответствующие пикам 1, 19 и 20 а.е.м., но интенсивность этих пиков в 1000 раз меньше интенсивности пика с массой 18 а.е.м. Пики с массами 19 и 20 а.е.м. возникают из-за содержания изотопов кислорода O-17 и O-18 в некоторых молекулах H<sub>2</sub>O. Обычный кислород содержит изотоп 16 а.е.м. в количестве 99,756% от своей массы, изотоп 17 а.е.м. в количестве 0,039% и изотоп 18 а.е.м. в количестве 0,205%. Пик, соответствующей массе 18 а.е.м., называют молекулярным или М-пиком водяного пара, а пики с массами 19 и 20 а.е.м. называют М+1 и М+2 пиками соответственно. Остальные пики, появление которых ожидается в масс-спектрах в начале откачки, обусловлены другими главными компонентами воздуха: азотом (содержание в воздухе 78%),

кислородом (содержание в воздухе 21%) и аргоном (содержание в воздухе 0.9%). Молекулярные пики этих газов соответствуют массам 28, 32 и 40 а.е.м. Отношения интенсивностей этих пиков составляют от 4:1 до 1:20. Если эти отношения интенсивностей сохраняются в течение длительного периода, вероятно, в вакуумной системе имеется течь воздуха. По мере продолжения откачки интенсивности этих пиков уменьшаются, пока пик, соответствующий массе 32 а.е.м., практически не исчезнет.

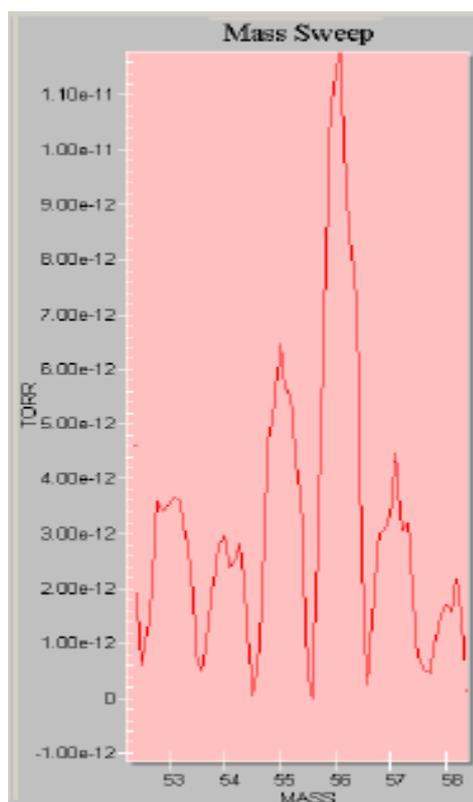
При сверхвысоком вакууме вид масс-спектра будет определяться материалом конструкции вакуумной системы и используемыми насосами для создания вакуума. Основные продукты газовой выделенности высоковакуумных систем это водород ( $H_2$ ,  $M = 2$ ), метан ( $CH_4$ ,  $M = 16$ ), вода ( $H_2O$ ,  $M = 18$ ), азот и окись углерода ( $N_2$ ,  $CO$ ,  $M = 28$ ), двуокись углерода ( $CO_2$ ,  $M = 44$ ). Продолжительный высокотемпературный прогрев ( $T$  более  $400^0 C$ ) вакуумной системы из нержавеющей стали достаточна для десорбции почти всей воды, и она больше не играет значимой роли при комнатной температуре.

Существуют и другие приемы, помогающие идентифицировать пики остаточных газов. Например, интенсивности пиков различных изотопов помогают идентифицировать молекулы. К примеру, молекуле с одним атомом хлора  $Cl$  будет соответствовать пик ( $^{35}Cl$ ) и  $M+2$  пик ( $^{37}Cl$ ). Интенсивность  $M+2$  пика составляет 33% от интенсивности  $M$  пика в соответствии с распространенностью этих изотопов в природе.

<u>Источ ник</u> Масса	Воздух	Азот	Кисло род	Аргон	Водяно й пар	Фрагм енты углево дородо в	Углек ислый газ	Угарн ый газ	Водоро д
1						x			2
2									100
12						x	2	5	
13						x			
14	5	5							
15									
16	1		5		7		5	2	
17					25				
18					100				
20				13					
24						x			
26						x			
28	100	100				x	5	100	
29		1				x			
30						x			
32	25		100						
36						x			
37						x			
38						x			
39						x			
40	1			100		x			
41						x			
42						x			
43						x			
44						x	100		

Таблица масс для распространенных пиков на масс спектре.

Обратите внимание, что углеводороды имеют тенденцию порождать пики практически во всем диапазоне масс, но эти пики группируются в серии, где они отстоят один от другого на массу 14 а.е.м. (фрагмент  $\text{CH}_2$ ). Если более детально взглянуть на масс-спектр, полученный для вакуумной системы не прошедшей дегазацию, то с высокой долей вероятности можно найти пики, соответствующие углеводородам. На рисунке приведен масс-спектр, содержащий группу пиков, соответствующих углеводородам.



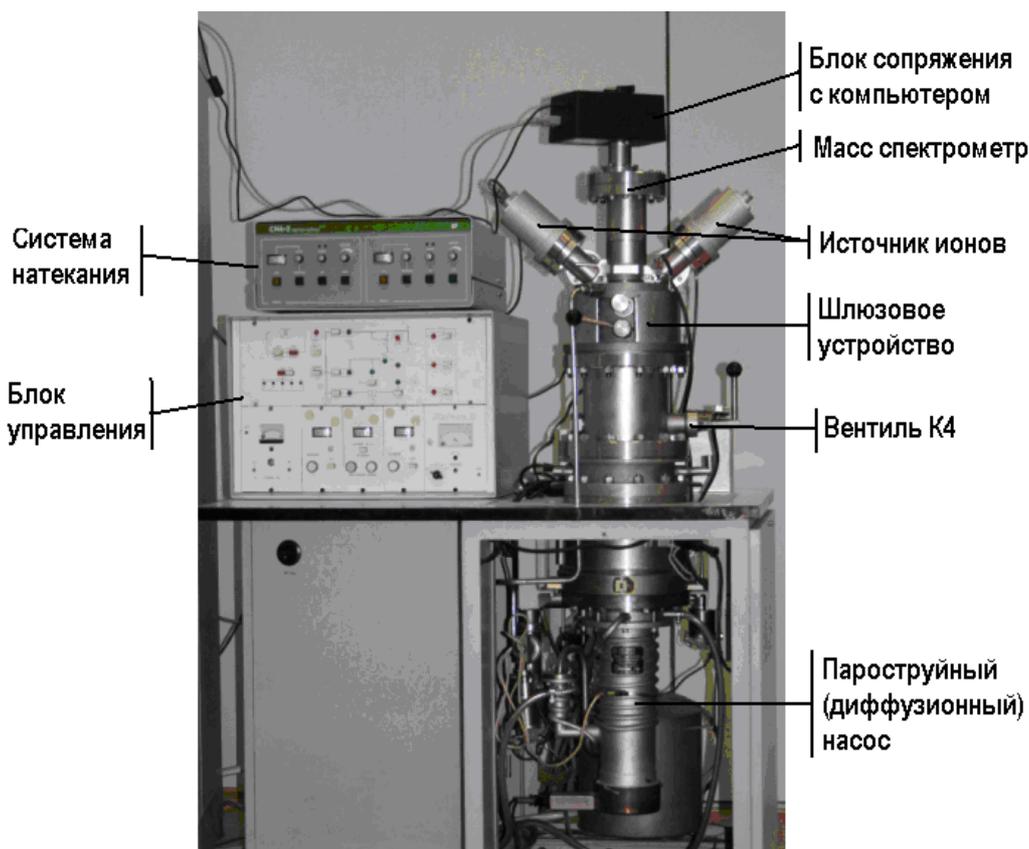
## 6. Задания

1. Получить в установке высокий вакуум.
2. Определить скорость откачки форвакуумного насоса (Приложение 1).
3. Получить и записать масс спектры остаточных газов .
4. Идентифицировать масс-пики, объяснить их происхождение.

## 7. Порядок выполнения работы

Для успешного выполнения лабораторной работы необходимо, прежде всего, изучить вакуумную схему установки и сопоставить элементы схемы элементам пульта управления вакуумной системой.

## Вакуумная система масс-спектрометра вторичных ионов ХТ300М



Вакуумная система предназначена для создания вакуума в аналитической стойке, а также для выполнения служебных вспомогательных операций, необходимых при обслуживании установки.

Система включает в себя (рис.12.):

1) шлюзовое устройство (Ш), предназначенное для быстрой смены исследуемых объектов без нарушения рабочего вакуума в аналитической стойке, которое состоит из внутреннего клапана с поворотной турелью и держателем для установки шести образцов, внешнего клапана со смотровым окном, клапана напуска воздуха в шлюзовую камеру и клапана форвакуумной откачки;

2) высоковакуумный вентиль (К4) с эластичным уплотнением, предназначенный для отсечения рабочего вакуумного объема от высоковакуумного насоса;

3) высоковакуумный пароструйный насос (НВ) НВДС-100, обеспечивающий скорость откачки 500 литр/сек;

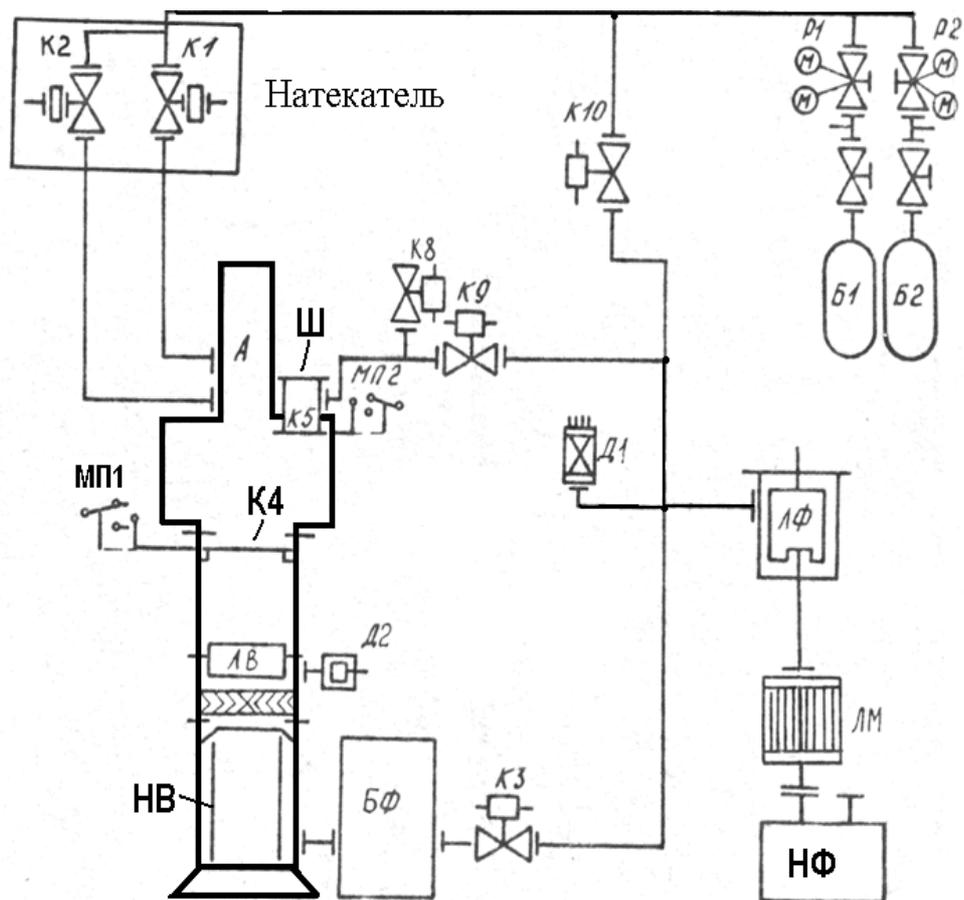


Рис.12. Блок-схема вакуумной системы масс-спектрометра вторичных ионов ХТ300М:

НВ - пароструйный насос НВДС-100; НФ - форвакуумный насос 2НВР-5ДМ; К3, К8...К10 - электромагнитные клапаны; Ш - шлюз; К5 - шлюзовой клапан; ЛВ - азотная ловушка; МП1 - ручка клапана отсечки аналитической камеры от пароструйного насоса; МП2 - ручка манипулятора образцов; Б1, Б2 - баллоны высокого давления с редукторами Р1, Р2 и манометрами; Д1, Д2 - датчики давления (термопарные); К1, К2 - натекатели с пьезоventилями.

- 4) форвакуумный насос (НФ) 2НВР-5ДМ;
- 5) форвакуумную магистраль с системой электромагнитных клапанов сифонного типа;
- 6) систему натекания рабочего газа в ионные источники, содержащую баллоны высокого давления с редукторами и манометрами и регуляторы напуска газа (пьезоventилями).

Для дозированной подачи инертных газов в ионный источник применена система натекания СНА-2 и механические натекатели с пьезоventилями.

Вакуумная система позволяет получить рабочее давление в аналитической стойке прибора  $<7 \cdot 10^{-6}$  Па. Контроль давления осуществляется двумя стандартными термопарными датчиками типа ПМТ-4М, которые обеспечивают измерение давления от  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Па до 13 Па и магнито-ионизационным датчиком МИД, обеспечивающим измерение давления от  $1,3 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-2}$  Па.

Управление вакуумной системой осуществляется с помощью блока управления.

Функция блока управления сводится к подаче на электромагнитные клапаны КЗ, К8...К10 при нажатии соответствующей кнопки сначала импульсного форсирующего напряжения (за счет разряда конденсатора), а затем удерживающего (порядка 6-7 В).



Пошаговая инструкция по подготовке и выполнению измерений приводится в отдельном файле в практикуме (предварительного изучения не требуется).

## 8. Требования к отчету

Отчет должен содержать:

- 1) краткие сведения о физических основах получения и контроля сверхвысокого вакуума;
- 2) блок-схему вакуумной системы ХТ300М;
- 3) экспериментальные данные при получении сверхвысокого вакуума;
- 4) анализ полученных результатов и выводы по работе.

## 9. Контрольные вопросы

1. Как можно характеризовать вакуум?
2. В чем заключается принцип работы форвакуумного, диффузионного и турбомолекулярного насоса?
3. В чем заключается принцип работы термолупного и ионизационного вакуумметров? Каков диапазон измерений?
4. Чем определяется состав остаточных газов в вакуумной камере?
5. Основные принципы работы масс-спектрометра и ионизатора остаточных газов.
6. Что такое разрешающая способность масс спектрометра? Для чего нужна высокая разрешающая способность?
7. Объясните блок-схему, назначение основных отдельных элементов вакуумной системы МС-7201М, порядок откачки отдельных узлов, перечислить этапы получения сверхвысокого вакуума.

## 10. Дополнительная литература

1. Лубенец В. Д. Вакуумные системы. М.: Машиностроение, 1968.
2. Розбери Ф. Справочник по вакуумной технике и технологии. М.: Энергия, 1972.
3. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Энергия, 1965.

## Приложение 1.

### Определение скорости откачки насоса.

**Скорость откачки**- объем газа, удаляемый насосом в единицу времени из разряжаемого сосуда при постоянном давлении:

$$S = \left( \frac{dV}{dt} \right)_p. (1)$$

С уменьшением давления скорость откачки понижается.

Скорость откачки может быть определена экспериментально. Пусть в некоторый момент времени  $t$  в сосуде объемом  $V$  давление данной массы газа равно  $p$ . При откачке за малый промежуток времени  $dt$  объем газа увеличивается на величину  $dV$ . Та же масса газа теперь занимает больший объем  $(V+dV)$ . Давление внутри сосуда изменится на величину  $dp$  и станет равным  $(p + dp)$ . (Очевидно, что величина  $dp$  отрицательна). Полагая, что

процесс откачки происходит при постоянной температуре, согласно закону Бойля-Мариотта можно записать

$$pV = (p + dp) \cdot (V + dV), \quad (2)$$

или, раскрывая скобки и пренебрегая величиной второго порядка малости  $dp \cdot dV$ , получим

$$dV = -V \frac{dp}{p} = -V \cdot d(\ln p) \quad (3)$$

Поделив обе части последнего выражения на  $dt$ , согласно определению (1) имеем:

$$S = \frac{dV}{dt} = -V \frac{d(\ln p)}{dt} \quad (4)$$

Учитывая, что:

$$-d(\ln p) = d(\ln p_0 - \ln p) = d \ln \frac{p_0}{p}, \quad (5)$$

(где  $p_0$  – давление в начальный момент времени и, следовательно, постоянная величина), получим:

$$S = V \frac{d \ln(p_0/p)}{dt} \quad (6)$$

Формула (6) используется при экспериментальном определении скорости откачки насоса.

### **Определение скорости откачки форвакуумного насоса.**

Вам предлагается проследить за изменением давления в вакуумной системе с течением времени и по результатам наблюдений определить скорость откачки форвакуумного насоса в определенный момент времени работы насоса. Для этого:

1. Отсчитывать и записывать показания датчика Пирани после каждого скана (время скана 11 сек). Записать 20–25 показаний. За это время давление уменьшится от  $2 \times 10^{-1}$  до  $2 \times 10^{-2}$ .

2. Результаты измерений занести в табл.

Время отсчета, сек	Давление p, торр	$p_0/p$	$\ln(p_0/p)$
0	$2 \cdot 10^{-1}$	1	0
11			
22			

3) Представьте изменение давления с течением времени графически, откладывая по оси X время в секундах, а по оси Y -  $\ln(p_0/p)$  ( $p_0 = 2 \cdot 10^{-1}$  мм рт.ст. – давление в начальный момент времени). Примерный вид графика представлен на рис. 5.

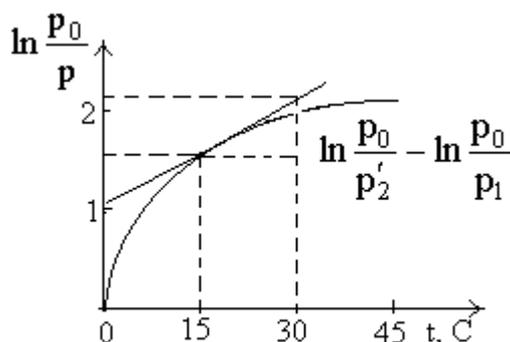


Рис. 5

4) Определите скорость откачки форвакуумного насоса в момент времени  $t_2=40$ с после начала. Для этого проведите касательную к кривой  $\ln(p_0/p)$  в точке  $\ln(p_0/p_2)$ , соответствующей  $t_2=15$ с.

Затем по графику найти ординату касательной  $\ln(p_0/p'_2)$ , соответствующей  $t_2=60$ с ( $p'_2$  – давление, которое установилось бы к моменту времени  $t_2=60$ с, если бы скорость откачки оставалась

неизменной с момента  $t_2=40$ с).

Тогда, как видно из рис. 5,

$$tq\alpha = \frac{d \ln(p_0/p)}{dt} = \frac{\ln(p_0/p'_2) - \ln(p_0/p_1)}{t_2 - t_1}$$

Зная объем всей вакуумной системы V и определив по графику разность  $\ln(p_0/p'_2) - \ln(p_0/p_1)$ , вычислите скорость откачки S при давлении  $p_1$  по формуле

$$S_{p_1} = V \frac{\ln(p_0/p'_2) - \ln(p_0/p_1)}{t_2 - t_1}$$

Численное значение V приведено на установке.