Цей посібник є другою частиною посібника “Основи фізики вакууму та вакуумної техніки”, перша частина якого “Методи отримання високого й надвисокого вакууму” вийшла з друку у 2001 році (Автори – І.І. Бех, О.Є. Лушкін, Б.І. Михайловський). В ньому детально розглядаються методи вимірювання високого й надвисокого вакууму, розкриваються питання про вимірювання парціальних тисків залишкових газів в електровакуумних приладах, а також питання мас-спектрометричного аналізу в вакуумних системах. Наведені найбільш важливі теоретичні питання дозволять глибоко зрозуміти фізико-технічні принципи роботи вакуумметрів та мас-спектрометрів.

ЗМІСТ

Розділ 1. Вимірювання низьких тисків
1.1. Загальні відомості
1.2. Класифікація методів та приладів для вимірювання загальних тисків
1.3. Компресійний манометр
1.4. Теплові манометри
1.4.1. Залежність теплопровідності від тиску газу
1.4.2. Чутливість теплових манометрів
1.4.3. Термопарний манометр
1.4.4. Манометр опору
1.5. Іонізаційні манометри
1.5.1. Принцип дії та класифікація іонізаційних манометрів
1.5.2. Метод грубої оцінки вакууму в вакуумних системах за допомогою розрядної трубки
1.5.3. Термоелектронні іонізаційні манометри
1.5.3.1. Багаторазове проходження електронів через простір іонізації
1.5.3.2. Чутливість іонізаційних манометрів до різних газів
1.5.3.3. Збирання іонів колектором
1.5.3.4. Характеристики тонкого колектора
1.5.3.5. Ускладнення при вимірюванні іонного струму
1.5.3.6. Паразитні струми в колі колектора
1.5.3.7. Тріодний термоелектронний іонізаційний манометр
1.5.3.8. Розрахунок чутливості іонізаційного манометра
1.5.3.9. Термоелектронні іонізаційні манометри для вимірювання надвисокого вакууму
1.5.4. Магнітні електророзрядні манометри

Розділ 2. Вимірювання парціальних тисків та масовий аналіз залишкових газів
2.1. Вступ
2.1.1. Класифікація мас-спектрометрів
2.1.2. Основні параметри мас-спектрометрів
2.1.3. Спектр мас та його розшифрування
2.2. Статичні мас-спектрометри
2.2.1. Мас-спектрометри з розділенням іонів в магнітному полі
2.2.2. Мас-спектрометр з циклоїдним фокусуванням (трохотрон)
2.3. Динамічні мас-спектрометри
2.3.1. Загальні зауваження
2.3.2. Циклотронний мас-спектрометр (омегатрон)
2.3.3. Часпролітний мас-спектрометр (хронотрон)
2.3.4. Радіочастотний мас-спектрометр
2.3.5. Квадрупольний та монопольний мас-спектрометри (електричні фільтри мас)

Розділ 1
Вимірювання низьких тисків

1.1. Загальні відомості

Стан розрідження газу (вакуум) у відкачуваному об'ємі можна кількісно оцінювати абсолютним тиском, тобто силою, що діє на одиницю поверхні вимірювального елемента. Тоді поняття вакуум набуває змісту звичайної фізичної величини, яку можна вимірювати в одиницях тиску.

Кількісною характеристикою вакууму також може служити різниця між атмосферним та абсолютним тиском всередині відкачуваного об'єму. Але при цьому під вакуумом слід розуміти деяку розрідженість порівняно з атмосферним тиском.

На практиці користуються і першою і другою характеристиками вакууму, і їх вибір визначається характером процесу, що вивчається. В тому випадку, коли хід процесу не пов'язаний з зовнішнім (атмосферним) тиском (наприклад, відкачування електровакуумного приладу), слід вимірювати абсолютний тиск всередині відкачуваного об'єму. Якщо ж стан системи визначається різницею між атмосферним $p_а$ та абсолютним тиском $p_{аб}$ в її середині (наприклад, процеси, які відбуваються в деяких типах вакуумних насосів), для їх характеристики зручно користуватися різницею тисків $p_а$ - $p_{аб}$, бо сила, яка діє на робочий елемент системи, буде залежати від різниці між атмосферним та абсолютним тиском.

1.2. Класифікація методів та приладів для вимірювання загальних тисків

Прилади для вимірювання тиску газу, нижчого за атмосферний, називаються вакуумметрами. Більшість вакуумметрів складається з двох елементів: манометричного перетворювача сигналу тиску в електричний сигнал та вимірювального блоку. Вживається також термін "манометр", який застосовується до манометричного перетворювача тиску.

Саме поняття "тиск газу" для вакуумної техніки втратило свій сенс, через те що майже немає таких процесів у вакуумній техніці, які визначалися б тиском газу, як зусиллям на одиницю поверхні. Більш важливими характеристиками газового середовища в вакуумній техніці є густина ρ або молекулярна концентрація газу n. $\rho = nkT$

Молекулярна концентрація газу визначає теплопередачу, сорбційно-десорбційні процеси, вплив газу на елементи приладів та інші явища, які спостерігаються у вакуумі.

Область тисків, яка використовується у вакуумній техніці – 10^3 – 10^{-14} мм рт. ст. Вимірювання тисків в такому широкому діапазоні не може бути забезпечено одним приладом. На практиці для вимірювання тиску розріджених газів застосовуються різні типи манометрів, які відрізняються за принципом дії та класом точності.

За методом вимірювання розрізняють вакуумметри, що базуються на абсолютних та непрямих вимірюваннях тисків. До першої групи відносять вакуумметри, які вимірюють тиск безпосередньо як силу, яка діє на площу чутливого елемента. Це рідинні, компресійні та деформаційні вакуумметри, які

відрізняються незалежністю показів від роду газу. Найменший тиск, який можна вимірювати вакуумметрами цієї групи, складає 10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст. До другої групи відносять вакуумметри, принцип дії яких базується на використанні залежності певних фізичних процесів від тиску. Такі вакуумметри вимірюють фізичні величини, зв'язані з тиском певними функціональними залежностями (струм, напруга, Е.Р.С., частота і т. ін.). Це теплові, радіометричні, в'язкісні та іонізаційні вакуумметри. Покази цих вакуумметрів залежать від роду газу. Діапазон вимірів та вид градуювальної характеристики встановлюють за результатами їх градуювання по відповідному газу за допомогою зразкового вимірювання.

Метричні характеристики промислових вакуумметрів, як правило, наводять для повітря або азоту. При вимірюванні тисків інших газів необхідно використовувати вказані в довідниковій літературі перевідні коефіцієнти або проводити градуювання вакуумметра по робочому газу. Шкали вакуумметрів градуюють в одиницях тиску, в відносних одиницях або в одиницях фізичної величини, зв'язаної з тиском певною функціональною залежністю. Вигляд цієї залежності вказується градуювальною характеристикою або чутливістю (сталою) вакуумметра з лінійною градуювальною характеристикою. Деякі прилади цієї групи дозволяють вимірювати тиски до 10^{-14} мм рт. ст.

На рис. 1.1 показано діапазони робочих тисків, що вимірюються вакуумметрами різних типів.

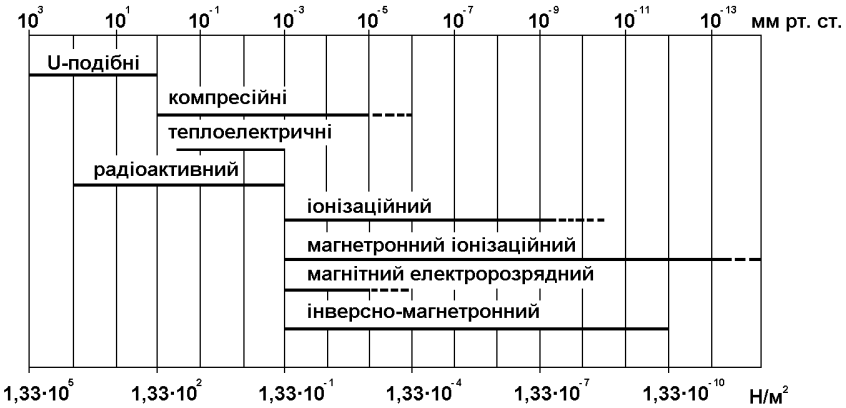

Рис. 1.1. Діапазони робочих тисків, вимірюваних вакуумметрами різних типів

1.3. Компресійний манометр

Компресійний манометр (манометр Мак-Леода) – рідинний манометр, який охоплює порівняно широкий діапазон тисків від 3 до 10^{-6} мм рт. ст. Тиск газу, вимірюваний компресійним манометром, визначається так само, як і в U-подібних манометрах – за різницею рівнів в сполучених посудинах з тією лише різницею, що в одній з посудин газ піддається попередньому стисканню в деяке число *N* разів. В зв'язку з цим, згідно з законом Бойля-Маріотта, тиск стиснутого газу, який визначається за різницею рівнів рідини, буде в *N* разів

вищий за тиск в вакуумній системі. Попереднє стискання газу в компресійному манометрі дозволяє проводити вимірювання дуже низьких тисків.

Компресійний манометр (рис. 1.2) складається з вимірювального балона **2** з капіляром **К₁**, резервуара із ртуттю **1**, з'єднувального трубопроводу **3** з капіляром **К₂**. Через уловлювач **4** манометр з'єднується з вакуумною системою. Балон **2** перед початком вимірювань з'єднується з вакуумною системою через трубку **3**. З балону **1** під тиском атмосферного повітря ртуть піднімається вгору по трубці **Т**, від'єднує балон **2** від вакуумної системи та стискає газ в ньому до тиску, який можна безпосередньо вимірювати за різницею рівнів ртуті в закритому та порівняльному капілярах **К₁** та **К₂**. Після компресії тиск вимірюється аналогічно до вимірів в звичайному ртутному манометрі з закритим коліном.

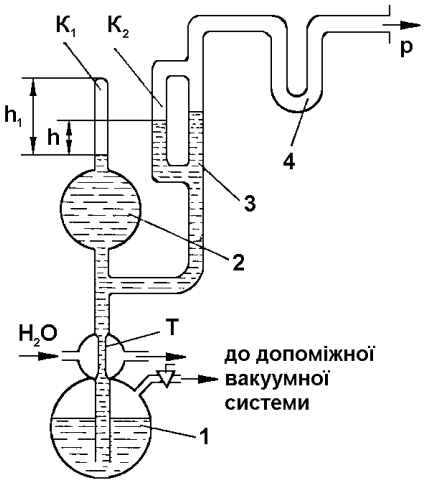

Рис. 1.2. Компресійний манометр

Рівняння компресійного манометра на основі закону Бойля-Маріотта має вигляд

$$pV_0 = (p + \rho g h)V \,, \tag{1.1}$$

де p – вимірюваний тиск; V_0 – початковий об'єм газу, що стискається;h – різниця рівнів в порівняльному та закритому капілярах; $V = \frac{\pi d_k^2}{4} h$ - кінцевий об'єм газу після стискання; d_k – діаметр капілярів. Розв'язуючи (1.1) відносно тиску p, отримаємо

$$p = \frac{\pi \rho g d_k^2 h h_1}{4\left(V_0 - \pi d_k^2 \, h_1/4\right)} \,. \tag{1.2}$$

За умови, що $\pi d_k^2 \, h_1/4$ значно менше за V_0, маємо

$$p = \frac{\pi d_k^2}{4V_0} h h_1 \,. \qquad (1.3)$$

Якщо ртуть в закритому капілярі манометра завжди піднімати до одного і того ж рівня, то h_1 буде величиною сталою і рівняння (1.3) можна переписати так

$$p = C_1 h \,;\, C_1 = \pi d_k^2 h_1 / 4V_0 \,. \qquad (1.4)$$

Цей метод вимірювання тиску називається методом лінійної шкали.

Для розширення границь вимірювання можна користуватися методом квадратичної шкали, при якому стискування в манометрі відбувається так, щоб ртуть в порівняльному капілярі **К₂** встановлювалась на одному рівні з запаяним кінцем закритого капіляра **К₁**. При цьому $h = h_1$. Тоді рівняння (1.3) можна записати

$$p = C_2 h^2 \,;\, C_2 = \pi d_k^2 / 4V_0 \,. \qquad (1.5)$$

Діапазон тисків, вимірюваних компресійними манометрами складає 10^{-1} – 10^{-7} мм рт. ст. Складність вимірювання тисків, нижчих за 10^{-5} мм рт. ст. пов'язана з непостійністю капілярної депресії ртуті (пониження рівня ртуті в капілярі порівняно з її рівнем в сполученій з капіляром широкій посудині); відкачною дією струменя ртутної пари з манометра в уловлювач; відмінністю форми кінця запаяного капіляра від форми меніска ртуті, що обмежує мінімальне значення h на рівні 5 – 10 мм. Крім того, з технологічних міркувань діаметр капілярів не може бути меншим 1 мм, а об'єм вимірювального балона визначається міцністю скла і не перевищує 1 л, що дає максимальне значення коефіцієнта компресії $2.5 \cdot 10^{1.}$

Компресійний манометр відноситься до абсолютних приладів і використовується як еталонний для градуювання інших манометрів. Його покази не залежать від роду газу.

Однак компресійним манометром не можна вимірювати тиск парів тих речовин, у яких пружність насиченої пари при температурі вимірювань менша за тиск в вимірювальному капілярі після стискання; не можна проводити неперервне вимірювання тиску. Недоліком манометра також є те, що він повинен з'єднуватися з вакуумною системою через азотний уловлювач.

1.4. Теплові манометри

1.4.1. Залежність теплопровідності від тиску газу

Одним з наслідків розгляду переносу енергії в газах є незалежність теплопровідності від тиску. Однак в умовах достатнього розрідження, коли середня довжина вільного пробігу молекул λ стає порівняною з розмірами посудини, теплопровідність виявляє залежність від тиску газу. При дуже низьких тисках, коли λ набагато перевищує розміри посудини, відведення тепла від нагрітого тіла завдяки газу стає надто малим порівняно з тепловим випромінюванням та втратами тепла через металеві вводи.

На рис. 1.3 показано хід зміни кривих теплопровідності газу W_T та температури нитки T для коаксіальної циліндричної системи, яка складається з скляної посудини радіусом R та тонкої металевої нитки радіусом r, в

залежності від тиску газу. З рисунку видно, що в області II, де $\lambda \geq R$, ефект зміни температури нитки, яка нагрівається струмом сталої величини, може бути використаний для вимірювання тиску. Такі прилади отримали назву теплових манометрів.

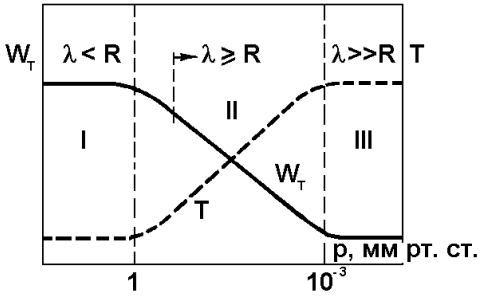

Рис. 1.3 Залежність теплопровідності газу та температури нитки від тиску

1.4.2. Чутливість теплових манометрів

Щоб оцінити вплив різних факторів на чутливість теплових манометрів, необхідно розглянути тепловий баланс нагрівального елемента датчика манометра. Передача тепла відбувається від тонкої металевої нитки до балона, який знаходиться при кімнатній температурі. Металева нитка нагрівається у вакуумі шляхом пропускання через неї електричного струму.

Рівняння теплового балансу можна представити в такому вигляді

$$I^2 R_H \left(1 + \alpha_H \Delta T\right) = E_K + E_T + E_B + E_M \,, \qquad (1.6)$$

де I – сила струму, який проходить через нитку; R_H – опір нитки при температурі оточуючого середовища; α_H – температурний коефіцієнт опору матеріалу нитки; $\Delta T = T_H - T_Б$, T_H – температура нитки, $T_Б$ – температура балона (оточуючого середовища); E_K, E_T, E_B, E_M – втрати енергії відповідно за рахунок конвекції, теплопровідності газу, випромінювання нитки та теплопровідності матеріалу нитки.

Конвективним теплообміном в області середнього та високого вакууму можна нехтувати, тобто $E_K \approx 0$, а втрати тепла за рахунок випромінювання (за законом Стефана-Больцмана) можна записати у вигляді

$$E_B = k_B \left(T_H^4 - T_Б^4\right) S_H \,. \qquad (1.7)$$

Тут S_H – площа поверхні нитки, k_B – коефіцієнт випромінювання матеріалу нитки.

Втрати тепла E_T за рахунок теплопровідності газу

$$E_т = a\left(T_H - T_Б\right) p \,, \qquad (1.8)$$

де a - постійний множник, який залежить від коефіцієнта акомодації β та молекулярної маси газу M. З врахуванням a та M вираз (1.8) приймає вигляд

$$E_T = A \frac{\beta\left(T_H - T_Б\right)}{\sqrt{M}} p \,, \qquad (1.9)$$

де A – стала величина.

Втрати тепла за рахунок теплопровідності нитки

$$E_M = b_H\left(T_H - T_Б\right)f_H\ , \qquad (1.10)$$

де b_H – коефіцієнт теплопровідності матеріалу нитки; f_H – переріз нитки.

Після підставлення (1.7), (1.9), (1.10) в рівняння (1.6) отримаємо вимірювальне рівняння теплового перетворювача

$$p = \frac{I^2 R_H\left(1+\alpha_H \Delta T\right) - b_H\left(T_H - T_Б\right)f_H - k_в\left(T_H - T_Б\right)s_H}{A\left(T_H - T_Б\right)} \cdot \left(\frac{\sqrt{M}}{\beta}\right). \qquad (1.11)$$

Рівняння (1.11) описує градуювальну криву перетворювача, причому про зміну тиску можна судити як по зміні струму розжарення нитки I при сталих T_H та $T_Б$, так і по зміні температури нитки T_H при сталому струмі розжарення I.

Аналіз рівняння (1.11) показує, що чим менша сума втрат тепла на теплопровідність матеріалу нитки E_M (1.10) та теплове випромінювання E_B (1.7) порівняно з теплом, що підводиться ($I^2 R_H\left(1+\alpha_H \Delta T\right)$, тим вища чутливість. Величину E_M можна зробити відносно малою, якщо користуватися достатньо тонкими та довгими нитками. Відносно величини E_B, то її не завжди доцільно зменшувати. Так при вимірюванні низьких тисків, коли теплопровідність газу стає надто малою, чутливість теплового манометра можна підвищити, зменшуючи E_B, тобто зменшуючи температуру нитки. Навпаки, щоб розширити верхню межу вимірюваних тисків та підвищити чутливість в цій області, необхідно збільшувати робочу температуру нитки.

З рівняння (1.11) також видно, що при всіх інших рівних умовах вимірюваний тиск залежить від коефіцієнта акомодації β, який, як правило, значно менший за одиницю і дуже чутливий до стану поверхні розжарювального елемента. Для водню та платинової нитки з гладкою поверхнею він дорівнює 0.36 і збільшується до 0.71 після надання нитці шорсткої поверхні. Коефіцієнт акомодації змінюється при окисленні нитки. Саме тому як матеріал нитки використовують платину. Хоча використання платини для виготовлення ниток датчиків теплових манометрів й знімає питання, пов'язане з окисленням поверхні нитки, все ж не захищає нитку від попадання на неї різноманітних забруднень (наприклад, пари вакуумних масел, які завжди присутні в вакуумних системах). Таким чином, в процесі роботи відбувається зміна стану поверхні нитки, що призводить до зміни кількості тепла, яка відводиться від неї за рахунок теплопровідності газу. Для усунення цього недоліку необхідно періодично корегувати величину струму розжарення, або відпалювати нитку при більш високих, ніж робоча, температурах, при яких десорбуються та вигорають адсорбовані домішки. Все це робить користування тепловими манометрами досить незручним.

Іншим недоліком теплових манометрів є залежність їх показів від роду газу. Через те що градуювання заводських датчиків проводиться по сухому повітрю, а вимірювати доводиться тиск різних газів та їх сумішей, можна користуватися градуювальною кривою для повітря, вносячи відповідні поправки. Ці поправки (коефіцієнти перерахунку) можна отримати, користуючись рівнянням (1.11).

Як випливає з рівняння (1.8) покази теплового манометра для повітря та довільного газу (при одній і тій же температурі нитки) будуть визначатися відношенням

$$p_Г / p_П = \frac{a_П}{a_Г} = q_Г\ , \qquad (1.12)$$

де $a_П$ та $a_Г$ – константи, які залежать тільки від роду газу.

Для кожної пари повітря-газ та одного й того ж матеріалу нитки розжарення датчика відношення (1.12) є сталою величиною у всьому інтервалі тисків, де справедливе рівняння (1.11). Практично це означає, що градуювальні криві датчиків теплових манометрів для різних газів повинні бути подібні одна до одної. Таким чином, визначивши значення $p_П$ для повітря по одній градуювальній кривій, можна отримати тиск $p_Г$ для одного газу, якщо відомий відповідний коефіцієнт перерахунку $q_Г$, що називається чутливістю теплового манометра до одного газу.

Таблиця 1.1

Газ	Повітря	H_2	He	Ne	Ar	CO	CO_2	Kr
Чутливість $q_Г$	1	0.67	1.21	1.31	1.56	0.97	0.94	2.3

В табл. 1.1 наведено експериментальні значення чутливості датчика типу ПМТ-2 (ЛТ-2) для різних газів. Чутливість $q_Г$ для інших газів, не вказаних в табл. 1.1, можна визначити за емпіричною формулою

$$q_Г = 0.81\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\frac{\sqrt{M}}{1-\exp\left\{-0.244\sqrt{M}\right\}}, \qquad (1.13)$$

де $\gamma = c_p / c_v$ - відношення питомих теплоємностей газу при постійному тиску та постійному об'ємі.

При вимірюванні тиску суміші газів тепловим манометром маємо

$$q_{сум} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n}\left(k_{iГ} / q_{iГ}\right)}, \qquad (1.14)$$

де $k_{iГ}$ – об'ємні концентрації газів, складових суміші, $q_{iГ}$ – чутливість датчика до окремих компонентів суміші.

1.4.3. Термопарний манометр

Термопарний манометр, або, як його часто називають, термопарний вакуумметр, широко застосовується в вакуумній техніці. Він складається з двох частин: перетворювача, який приєднується до вакуумної системи, в якій вимірюється тиск, та переносного електричного вимірювального блоку. Перетворювач виконує функції датчика, а за допомогою блока встановлюється режим роботи перетворювача та вимірюється термо-е.р.с. термопари.

На рис. 1.4 показано будову лампи ЛТ-2 та принципова електрична схема вимірювального блоку.

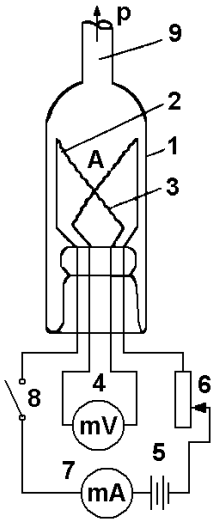

Рис. 1.4. Термопарний манометр та спрощена схема вимірювального блоку

Манометрична лампа складається з скляного або металевого балона **1**, всередині якого розміщені нитка розжарення **2** (підігрівач) у вигляді тонкої платинової стрічки або дротинки, та термопара **3**. Як матеріал термопари, як правило, використовують наступні пари металів: платина -платинородій (95% Pt + 5% Rh), хромель (85% Ni + 15% Cr) – алюмель (94% Ni + 2.5% Mg + 0.5% Fe + 2% Al + 1% Si), мідь – константан (45% Ni + 55% Cu) та інші. Термопару приварено до середньої частини нитки розжарення, завдяки чому між ними існує досить добрий тепловий контакт. За допомогою трубки **9** лампа приварюється до вакуумної системи, де вимірюється тиск.

Нитка нагрівається струмом від джерела **5**, який можна регулювати реостатом **6** та вимірювати за допомогою міліамперметра **7**. Спай термопари, який нагрівається підігрівачем, є джерелом термо-е.р.с., значення якої показує мілівольтметр **4**.

Принцип дії датчика базується на реєстрації термопарою зміни температури нитки, яка викликана зміною тиску газу.

Про зміну температури нитки судять за показами мілівольтметра **4**, який вимірює термо-е.р.с.

Термопарний манометр – це не абсолютний манометр і його доводиться градуювати, порівнюючи з іншим, наприклад, з компресійним.

Градуювання відбувається таким чином. Вакуумна система, з якою з'єднано датчик, відкачується до високого вакууму (~10^{-4} мм рт. ст.) і реостатом **6** встановлюється величина робочого струму розжарення нитки **2**, що відповідає 10 мВ термо-е.р.с. термопари **3** (для ЛТ-2). При цьому втрати тепла підігрівачем та термопарою завдяки малій теплопровідності газу будуть обумовлені лише тепловим випромінюванням (~63%) та теплопровідністю вводів (37%). Отримана величина струму розжарення фіксується міліамперметром **7** і підтримується сталою як при зніманні градуювальних відліків, в ході яких встановлюється зв'язок між тиском та величиною термо-

е.р.с., так і в процесі подальших вимірювань. Градуювання за показами компресійного манометра необхідно проводити з застосуванням виморожуючих уловлювачів.

Побудова градуювальної кривої виконується в напівлогарифмічному масштабі, причому логарифмічний масштаб використовується для тиску, а лінійний – для термо-е.р.с. термопари.

На рис. 1.5 наведено градуювальну криву (для повітря) термопарного манометра з манометричною лампою ЛТ-2.

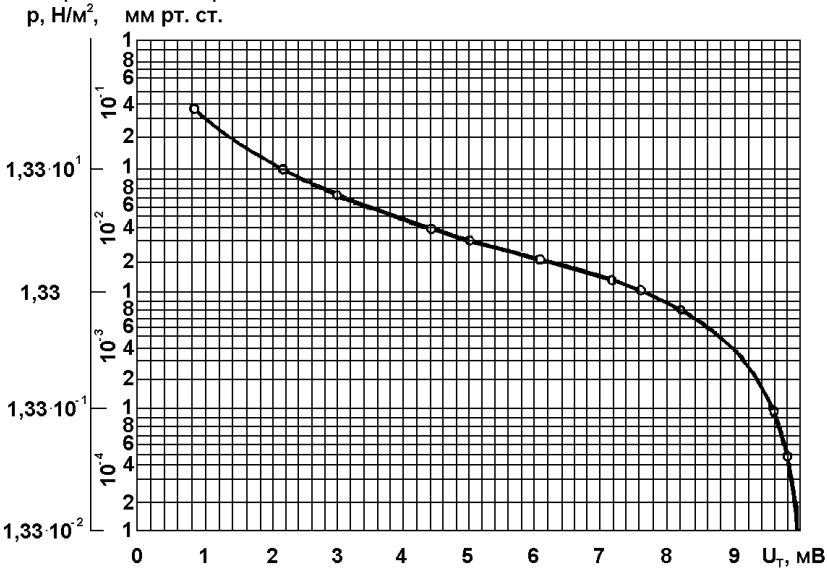

Рис. 1.5. Градуювальна крива термопарного манометра для сухого повітря

З кривої видно, що вимірювання тисків можна робити з достатньою точністю лише в порівняно вузькому діапазоні тисків від $5 \cdot 10^{-1}$ до 10^{-3} мм рт. ст.

При вимірюванні тисків за цими межами чутливість манометра істотно падає і його покази стають неточними. Чутливість манометра особливо різко падає в області високого вакууму при $p < 10^{-3}$ мм рт. ст. Так, при зміні тиску в діапазоні 10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст. покази мілівольтметра змінюються всього лише на 0.3 мВ, що складає 3% від усієї шкали приладу.

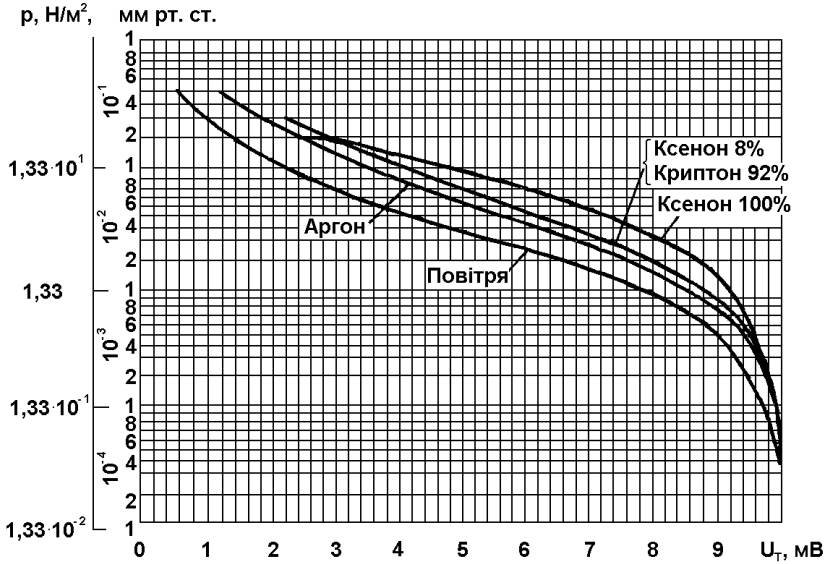

Рис. 1.6. Градуювальні криві термопарного манометра для різних газів

З числа інших недоліків термопарного манометра слід відзначити його інерційність. Внаслідок наявності відомої теплоємності нитки розжарення (беручи до уваги й її з'єднання з термопарою) при зміні тиску газу новий температурний режим нитки встановлюється не одразу. Як правило, для цього потрібен час 15 – 20 с. Таким чином, швидкі процеси термопарним манометром реєструватися не можуть.

Як зазначалося вище, покази термопарного манометра залежать від роду газу. На рис. 1.6 наведено градуювальні криві термопарного манометра для різних газів.

1.4.4. Манометр опору

Манометр опору менш зручний в експлуатації і застосовується значно рідше, ніж термопарний. Він, як і термопарний, складається з двох частин: перетворювача та вимірювального блоку.

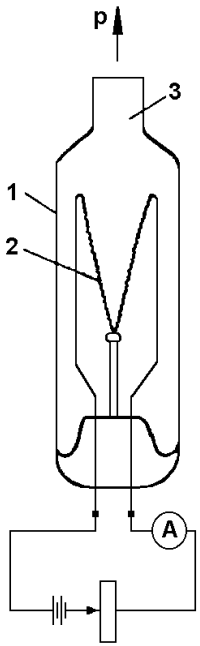

Рис. 1.7. Перетворювач манометра опору

Будова перетворювача манометра опору показана на рис. 1.7. Він складається з скляного балона **1**, всередині якого змонтована тонка металева нитка розжарення **2**. Кінці та середня частина нитки приварені до спеціальних траверс-утримувачів. Через крайні траверси до нитки підводиться струм розжарення; середня траверса грає роль утримувача. За допомогою трубки **3** перетворювач приварюється до вакуумної установки, де вимірюється тиск. Нитка розжарення виготовляється з металу з великим температурним коефіцієнтом опору (наприклад, з вольфраму), коли незначна зміна температури нитки викликає помітну зміну її опору, а отже, і струму розжарення. Таким чином зміна струму розжарення нитки може служити мірою тиску в перетворювачі манометра. Недоліком вольфраму є недостатня стійкість до окислення. Тому часто нитку розжарення роблять з платини або її сплаву з іридієм, що збільшує міцність тонких ниток.

Але при такій схемі вмикання прилад буде мати низьку чутливість. Справа в тому, що для вольфраму (температурний коефіцієнт опору $4.7 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$ в інтервалі температур 0 – 100 °С) відносне збільшення опору при нагріванні на 5 °С не перевищує 2.5%. Через те, що струм в провіднику лінійно залежить від опору, то його зміни можуть бути невеликими, а отже, одним й тим самим приладом реєструвати їх практично неможливо. Крім того, на градуювання такого манометра буде впливати зміна температури оточуючого середовища.

Щоб усунути ці недоліки, в сучасних манометрах опору зміна опору нагрівального елементу (нитки) реєструється не по зміні струму розжарення, а по розбалансуванню моста Уітстона (рис. 1.8), в одному з плечей якого знаходиться датчик (опір $\mathbf{R_1}$), а в другому – балансний опір $\mathbf{R_2}$ (компенсатор). Останній є такою ж ниткою розжарення, яка запаяна в колбу, відкачану до найнижчого можливого тиску. Наявність балансного опору автоматично компенсує всі впливи зовнішнього середовища на датчик.

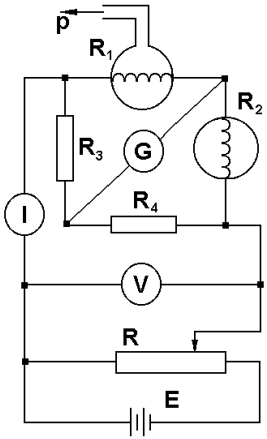

Рис. 1.8. Мостова схема включення датчика манометра опору

Розбалансування моста може бути визначене кількома методами.

Струм, що живить мостову схему (і нитку розжарення), підтримується сталим, і по гальванометру **G** оцінюється розбалансування моста, як функція тиску.

Підтримуються сталими температура та опір нитки, а вимірюється напруга **V** джерела живлення в процесі відкачування.

Після приведення моста в рівновагу (при сталому струмі розжарення або напрузі живлення нитки) його розбалансування оцінюється за градуйованими опорами $\mathbf{R_3}$ та $\mathbf{R_4}$ (на практиці цей метод застосовується рідко).

Як правило манометр опору градуюють по компресійному манометру для сухого повітря. На рис. 1.9 показано типову градуювальну криву при вимірюванні тиску першим методом, коли підтримується сталий струм живлення мостової схеми.

Рис. 1.9. Градуювальна крива манометра опору при постійному струмі розжарення

Якщо градуювання проводять за другим методом, то вимірювальним приладом в мостовій схемі є вольтметр, ввімкнений в другу діагональ моста (рис. 1.8). При зміні тиску в датчику баланс моста відновлюється шляхом зміни вхідної напруги **V** за допомогою потенціометра **R**. Якщо **V** – напруга джерела живлення моста при тиску *p* в датчику, а $\mathbf{V}_0$ – та ж напруга, що відповідає високому вакууму, то в області застосування методу є справедливим наближений вираз

$$\frac{V^2 - V_0^2}{V_0^2} = kp \ , \qquad (1.15)$$

де *k* – коефіцієнт пропорційності.

Типовий приклад градуювальної кривої при вимірюванні тиску другим методом показаний на рис. 1.10.

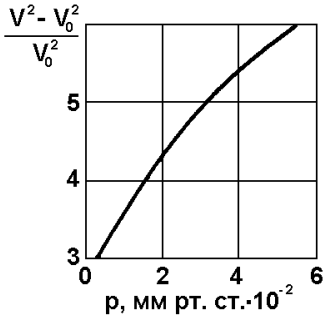

Рис. 1.10. Градуювальна крива манометра опору при сталій температурі нитки

Як правило, манометрами опору вимірюють тиск в інтервалі 1.0 – 10^{-4} мм рт. ст., хоча сучасні схеми ввімкнення дозволяють розширити верхню границю тисків до декількох десятків міліметрів ртутного стовпчика. Це досягається в схемах з сталою (більш високою) робочою температурою нитки за рахунок використання перехідної ділянки кривої залежності теплопровідності від тиску (рис. 1.3).

Однак з підвищенням тиску помітну роль починає відігравати відведення тепла за рахунок конвекції газу. Тому градуйований датчик манометра опору повинен завжди знаходитися в певному положенні (як правило вертикально, цоколем вгору).

1.5. Іонізаційні манометри

1.5.1. Принцип дії та класифікація іонізаційних манометрів

У випадку високого вакууму методи вимірювання тиску, що базуються на вимірюванні механічних сил, теплопровідності, термомолекулярних ефектів і т. ін., не є достатньо чутливими. Залишаються єдино електричні методи, у відповідності з якими молекули газу іонізуються та вимірюється іонний струм, який при цьому виникає. Саме на вказаному принципі базується дія іонізаційних манометрів.

Через те що іонізуються не всі молекули газу, а тільки їх частина, то при даній концентрації газу *n* концентрація утворених іонів складає $n_i = \xi n$, де $\xi < 1$.

Концентрація газу *n* та тиск *p*, як відомо, зв'язані залежністю $p = nkT$. Таким чином, при *T* = const концентрація газу є мірою тиску. Але при вимірюванні тиску газу, який має температуру, відмінну від температури градуювання, доводиться перераховувати покази манометра.

Для того щоб іонний струм міг бути мірою тиску, повинна виконуватися умова пропорційності між кількістю виникаючих за одиницю часу іонів та концентрацією газу. Якщо коефіцієнт пропорційності невідомий, то принаймні, він повинен бути сталим в межах тисків, для яких використовується манометр.

Іншою важливою умовою є те, що іонний струм повинен бути утворений виключно іонами, які виникають в процесі іонізації газу, і не повинен мати якихось сторонніх струмів. Ця умова набуває все більшого значення по мірі просування в бік більш низьких тисків.

Таким чином проблема іонізаційних манометрів зводиться до можливо більш інтенсивного утворення іонів в кількості, пропорційній концентрації газу, їх ефективного збирання та вимірювання "чистого" іонного струму.

Суттєвими недоліками більшості іонізаційних манометрів є, з одного боку, їх відкачна дія, обумовлена сильною сорбцією газів під дією електричного розряду, особливо при розпорошуванні металу, а з іншого боку – десорбція газів внаслідок високої температури електродів, електронного бомбардування і т.п. Згадані ефекти можуть бути причиною значних похибок при вимірюванні низьких тисків іонізаційними манометрами.

З врахуванням цього іонізаційні манометри (особливо ті, що використовуються для вимірювання надвисокого вакууму) повинні бути добре знегажені шляхом прогрівання корпусу та електродів (наприклад, електронним бомбардуванням), а трубки, які з'єднують їх з вакуумною системою, повинні мати максимальну провідність для того щоб був можливим вільний рух газу між манометром та відкачуваним об'ємом. Найкраще цим вимогам відповідають манометричні датчики без корпусу, які введено прямо всередину відкачуваного об'єму.

Важливу роль в іонізаційних манометрах відіграє електричне поле, іноді разом з ним використовують і магнітне поле.

Іонізаційні манометри можна розділити на дві основні групи:

- манометри з контрольованою іонізацією (електронні та радіоізотопні);
- манометри з неконтрольованою іонізацією (електророзрядні).

Іонізаційний вакуумметр складається з перетворювача (датчика) та з'єднаного з ним контрольно-вимірювального блоку. Цей блок служить для живлення перетворювача та для вимірювання іонного струму (зокрема, підсиленого); одночасно він живить перетворювач електричним струмом, необхідним для його знегаження.

1.5.2. Метод грубої оцінки вакууму в вакуумних системах за допомогою розрядної трубки

Для грубої оцінки вакууму може використовуватися світіння газу при електричному розряді. Характер світіння (його форма та забарвлення) змінюється зі зміною тиску. Таким чином, встановивши експериментально зв'язок між тиском та характером світіння, можна грубо оцінювати ступінь розрідження газу в приладі. Труднощі при використанні цього методу полягають у встановленні експериментального зв'язку для кожного конкретного випадку, тому що характер світіння газу залежить не тільки від тиску, але й від роду газу, наявності в ньому сторонніх домішок, форми та матеріалу посудини та від параметрів джерела напруги, за допомогою якого збуджується розряд в газі.

Розрядна трубка представляє собою скляний балон з двома плоскими електродами, який приєднується до вакуумної установки. Під впливом постійної напруги в декілька сотень вольт між електродами запалюється тліючий розряд, розподіл світіння в якому має специфічні особливості при переході від катодної частини до анода. Найбільш яскраво ці особливості проявляють себе в діапазоні тисків від 0.1 до 1 мм рт. ст.

Якщо тиск газу зростає вище 0.1 мм рт. ст., то можна помітити, що зони катодної частини тліючого розряду починають стягуватися до катода, а ширина катодного темного простору зменшується. Вона залежить від середньої довжини вільного пробігу електрона і може служити мірою тиску в трубці. Ця залежність приблизно описується рівнянням

$$p = k/d, \tag{1.16}$$

де p – тиск; k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від роду газу; d – ширина катодного темного простору.

На рис. 1.11 наведено градуювальні криві, отримані за допомогою розрядної трубки для водню **1** та повітря **2**. Їх хід з достатньою точністю підтверджує справедливість рівняння (1.16).

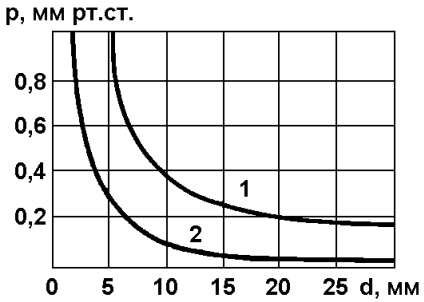

Рис. 1.11. Залежність ширини катодного темного простору від тиску для водню 1 та повітря 2

При живленні розрядної трубки від джерела постійної напруги, коли в ній горить самостійний тліючий розряд, розрядний струм I_p також знаходиться в певній залежності від тиску газу. В діапазоні тисків 10^{-1} – 10^{-3} мм рт. ст. залежність описується рівнянням

$$I_p = A\ln\left(p/p_0\right), \tag{1.17}$$

де A – коефіцієнт пропорційності, який залежить від геометричних розмірів трубки та роду газу; p – тиск газу; p_0 – граничне значення тиску газу, при якому виникає самостійний розряд. Таким чином, зв'язок тиску та розрядного струму (1.17) може бути використаний для якісної оцінки стану розрідження.

Електрична схема найпростішої розрядної трубки показана на рис. 1.12.

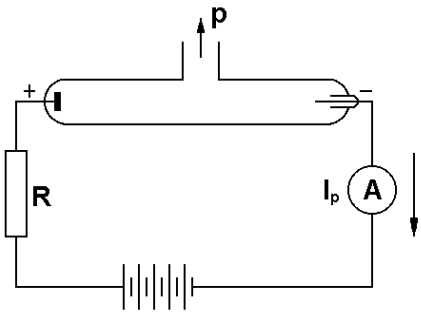

Рис. 1.12. Включення газорозрядної трубки для якісної оцінки вакууму

Обов'язковим її елементом є обмежувальний опір **R**, величина якого визначається умовою запалення тліючого розряду. Катод розрядної трубки повинен мати невелику поверхню і може бути виготовлений у вигляді екранованої дротини, впаяної в стінку трубки.

Електричний розряд в трубці можна збуджувати також за допомогою високочастотного трансформатора. В цьому випадку характер світіння розряду залежить від природи газу та тиску в трубці. В залежності від тиску воно може змінюватися як за формою, так і за кольором. Відкачуючи, наприклад, повітря, можна спостерігати наступні явища. При тисках, близьких до атмосферного,

ніякого світіння не спостерігається; у випадку потужної іскри на електродах розрядної трубки можна помітити ледь помітну корону; зі зниженням тиску до декількох десятків міліметрів ртутного стовпчика виникає фіолетове світіння у вигляді тонкого шнура, локалізованого на осі трубки (рис. 1.13, **а**), а при 1 мм рт. ст. розряд заповнює весь переріз трубки (рис. 1.13, **б**).

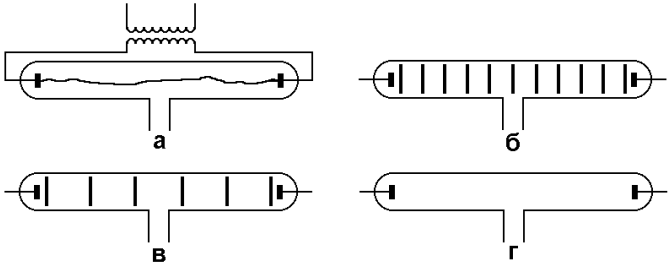

Рис. 1.13. Зміна характеру розряду при відкачуванні вакуумної системи
а – р=10 мм рт. ст.; б – 1 мм рт. ст.; в – 0.1 мм рт. ст.; г – 0.01 мм рт. ст.

Одночасно спостерігається зменшення яскравості світіння розряду. При тиску в декілька десятих міліметра ртутного стовпчика в розряді з'являються рухомі поперечні смуги (страти) і світіння починає стягуватися до електродів трубки (рис. 1.13, **в**). Починаючи з тисків в декілька сотих міліметра ртутного стовпчика і нижче світіння стає помітним тільки біля електродів і виникає флюоресценція скла, викликана швидкими іонами та електронами (рис. 1.13, **г**). Нарешті, при $p < 10^{-2}$ мм рт. ст. всі явища в трубці зникають. При цьому кажуть що у відкачуваному об'ємі досягнуто "чорного" або "темного" вакууму.

При відкачуванні об'єму дифузійними насосами колір позитивного стовпа розряду в трубці змінюється від переважно рожевого до світло-голубого. Це пояснюється тим, що в процесі відкачування змінюється відносний вміст газів, що входять до складу атмосферного повітря. Через те що двоокис вуглецю (CO_2) є компонентою повітря, яка має найбільшу молекулярну масу, то швидкість її дифузії в напрямку насоса буде найменшою, і зі зменшенням тиску в залишковому газі збільшується відносний вміст CO_2.

В якості джерела змінної напруги можна також використовувати трансформатор Тесла, схематична будова якого показана на рис. 1.14.

Цей прилад генерує високовольтні коливання підвищеної частоти, що дозволяє обійтися й без розрядної трубки. В цьому випадку достатньо наблизити вхід трансформатора до скляних стінок установки, щоб викликати збудження безелектродного високочастотного розряду в атмосфері залишкового газу.

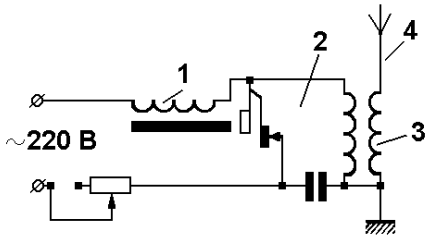

Рис. 1.14. Схематична будова трансформатора Тесла
1 – вібратор; 2 – первинний коливальний контур; 3 – вторинний контур;
4 – високочастотний вивід

1.5.3. Термоелектронні іонізаційні манометри

Електронний іонізаційний манометр можна вважати історично першим іонізаційним манометром. Він складається з трьох елементів: розжареного катода **К**, який емітує електрони, анода **А**, який прискорює та відводить електрони та колектора іонів **Кол**, який збирає утворені іони (рис. 1.15).

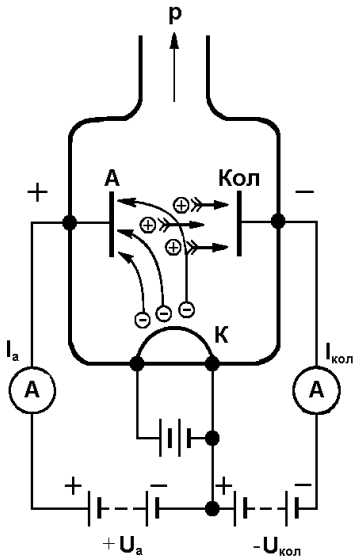

Рис. 1.15. Принцип дії іонізаційного манометра.
А – анод; К – катод (джерело електронів);
Кол – колектор утворених іонів (має негативний потенціал).

Анод має позитивний відносно катода потенціал (+ U_a), колектор – негативний потенціал (- $U_{кол}$). Катод створює електронний струм I_e, який іонізує газ. Величина цього струму підтримується сталою шляхом регулювання температури катода (наприклад, регулюванням потужності розжарення).

Система анод-катод служить для іонізації газу в просторі між електродами, а колектор збирає утворені іони.

Важливим параметром процесу іонізації є ефективність іонізації ε_i (коефіцієнт відносної іонізації), який характеризує кількість пар іон-електрон, утворених одним електроном з енергією *eU* електронвольт на шляху в 1 см в даному газі при тиску 1 мм рт. ст. при температурі *T* = 273 К. Ефективність іонізації залежить від енергії електронів, і, таким чином, від потенціалу в даній точці простору U_x

$$\varepsilon_i = f(U_x)\,. \tag{1.18}$$

Графік залежності ефективності іонізації від енергії електронів для деяких газів при температурі 273 К наведено на рис. 1.16.

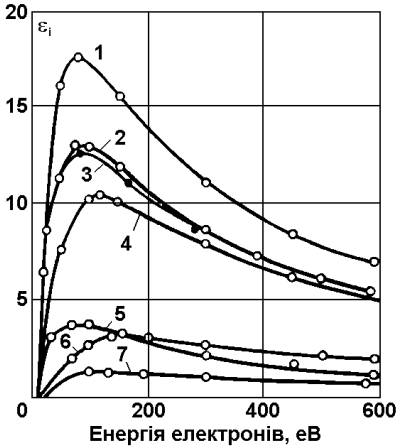

Рис. 1.16. Залежність ефективності іонізації ε_i від енергії електронів при тиску газу 1 мм рт.ст. та температурі 0° С. 1 – ацетилен; 2 – кисень; 3 – азот; 4 – аргон; 5 – водень; 6 – неон; 7 – гелій.

Максимальні значення ефективності іонізації $\varepsilon_{i,макс}$ відповідають оптимальним значенням потенціалів $U_{опт}$, які знаходяться в інтервалі від 70 до 170 В. При подальшому зростанні напруги спостерігається зменшення коефіцієнта іонізації. Криві на рис. 1.16 в області напруг, що не перевищують 200 В, можна апроксимувати за емпіричною формулою

$$\varepsilon_i = a\xi \frac{U - U_i}{\left(U - U_i + U_{зб}\right)^2}\,, \tag{1.19}$$

де U_i – потенціал іонізації, $U_{зб}$ – потенціал збудження.

ξ залежить від температури газу *T*:

$$\xi = \frac{T_0^2\left(c + T\right)}{T^2\left(c + T_0\right)}\,. \tag{1.20}$$

Тут *a*, *c*, – величини, сталі для даного газу.

З рівняння (1.19) можна знайти оптимальне значення *U* (значення, для якого $\varepsilon_i = \varepsilon_{макс}$).

В просторі іонізації розподіл потенціалу між анодом та катодом може бути виражений як функція відстані

$$U_x = F(x)\,, \tag{1.21}$$

причому для анода $U_x = U_a$.

З врахуванням залежності (1.21) коефіцієнт відносної іонізації можна представити у вигляді

$$\varepsilon_i = F\big(f(x)\big) = \varepsilon_i(x)\,. \tag{1.22}$$

З визначення ε_i випливає, що кількість іонів, створених за 1 с N'_e електронами, що рухаються в газі при тиску p та температурі 273 К на шляху L, описується формулою

$$N_i^{'} = \int_0^L N_e^{'} p\varepsilon_i(x)dx = N_e^{'} p\int_0^L \varepsilon_i(x)dx\,. \tag{1.23}$$

Інтегральний вираз цієї формули можна представити у вигляді

$$\int_0^L \varepsilon_i(x)dx = L_i\varepsilon_{i,макс}\,. \tag{1.24}$$

При даному анодному потенціалі U_a шлях іонізації визначається перш за все розмірами системи електродів датчика, а також умовами, в яких відбувається рух електронів. Багаторазовість проходження електронів через дану область простору, рух по гвинтовим або спіральним лініям в присутності магнітного поля і т.п. можуть значно збільшити довжину шляху електронів L.

З кількості N'_i іонів, що утворилися, колектора досягає лише певна частина $j_i \le 1$. Таким чином, іонний струм на колектор

$$I_{i,кол} = j_i N_i^{'} = I_e p j_i L_i \varepsilon_{i,макс}\,. \tag{1.25}$$

Добуток $j_i L_i \varepsilon_{i,макс}$ називається чутливістю (коефіцієнтом чутливості) іонізаційного манометра

$$K = j_i L_i \varepsilon_{i,макс}\,. \tag{1.26}$$

З формул (1.25) і (1.26) випливає

$$K = \frac{I_{i,кол}}{I_t}\frac{1}{p}\,. \tag{1.27}$$

Звідси

$$I_{i,кол} = KI_e p = Sp\,, \tag{1.28}$$

де S характеризує величину іонного струму на одиницю тиску (S іноді називають чутливістю по струму або сталою електронного іонізаційного манометра).

Величина K для даного газу залежить від форми електродів датчика, напруги живлення, а також від ефективності збору іонів колектором. Рівняння (1.28) називається рівнянням електронного перетворювача.

Чутливість по струму зростає зі збільшенням електронного струму. Струм I_e має величину в інтервалі від 10^{-5} до 10^{-2} А (найчастіше – декілька міліампер).

Розглянутий випадок відноситься до однорідного газу. У випадку суміші газів слід визначати чутливість та електронний струм для окремих газів, а сумарний іонний струм визначається за формулою

$$I_{i,кол} = \sum S_i p_i\,, \tag{1.29}$$

де S_i – чутливість манометра по відношенню до даного газу, а p_i – парціальний тиск цього газу.

1.5.3.1. Багаторазове проходження електронів через простір іонізації

Якщо по обидва боки сіткового аноду електрони гальмуються, то електрон, який має швидкість, що відповідає потенціалу анода, після проходження через отвір в сітці буде коливатися поблизу анода між цими просторами до тих пір, поки не потрапить на сітку.

Ймовірність такого зіткнення тим менша, чим менше відношення δ_a / d_a (де δ_a – діаметр дроту сітки, а d_a – відстань між дротинами, тобто крок сітки), іншими словами, чим тонша дротина, з якої виготовлено сітку (рис. 1.17).

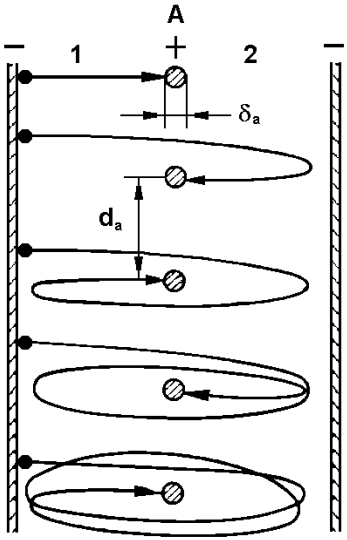

Рис 1.17. Багаторазові прольоти електронів через отвори сіткового анода, який знаходиться між гальмуючими полями.
1, 2 – області гальмуючого електричного поля; А – сітковий анод.

Можна показати, що ступінь збільшення шляху іонізації при багаторазових прольотах по відношенню до одноразового складає

$$Z = \frac{b}{1-b^2}, \text{ де } b \approx \frac{1}{1+\delta_a / d_a}. \qquad (1.30)$$

Величина Z за певних умов може досягати 10.

Таким чином іонізаційний шлях електрона, який є частиною відстані анод-катод, збільшується в Z разів, що, природно, в таку ж кількість разів підвищує чутливість датчика.

За цих умов можуть виникнути так звані коливання Баркгаузена-Курца, тобто електричні коливання в системі електродів манометра, які сприяють подальшому зростанню Z. Ці коливання є стабільними і не роблять значного

впливу на відтворюваність результатів вимірювань; їх частота складає 90 - 130 МГц.

1.5.3.2. Чутливість іонізаційних манометрів до різних газів

Теорія та експеримент показують, що покази іонізаційних манометрів залежать від роду газу. Це є наслідком різниці в величинах ефективності іонізації ε_i (рис. 1.16) та потенціалів іонізації U_i атомів та молекул газу при їх зіткненні з електронами.

Через те, що чутливість K входить до виразу для сталої іонізаційного манометра ($S = KI_e$), яка визначається експериментально з градуювального графіка, при практичній роботі, крім значення S, яке отримується, як правило, для сухого повітря, потрібно знати коефіцієнт перерахунку q_i, який враховує рід газу. Цей коефіцієнт може бути розрахований або отриманий експериментально і є відношенням чутливості манометра для даного газу КГ, до чутливості для сухого повітря КП

$$q_i = \frac{K_Г}{K_П}. \qquad (1.31)$$

Якщо манометр проградуйовано в одиницях тиску по повітрю, а потрібно вимірювати тиск якого-небудь іншого газу, то справжній тиск цього газу $p_Г$ можна отримати, поділивши виміряний тиск $p_П$ на відносну чутливість q_i для даного газу, тобто

$$p_Г = \frac{p_П}{q_i}. \qquad (1.32)$$

Для зручності користування формулою (1.32) в довідниках наводяться значення $1/q_i$.

Щоб мати уявлення про величину поправки, пов'язаної з різною чутливістю іонізаційних манометрів до різних газів, в табл. 1.2 наведено експериментальні значення оберненої відносної чутливості $1/q_i$ для манометра ПМІ-2 (ЛМ-2).

Таблиця 1.2.

Газ	N_2	H_2	He	Ne	Ar	Kr	Xe	O_2	CO_2	CO	H_2O
$1/q_i$	1	2.18	1.9	4	0.76	0.51	0.37	1.05	0.65	0.9	1.1

1.5.3.3. Збирання іонів колектором

Ефективність збирання іонів колектором залежить від його потенціалу, форми та положення відносно простору іонізації. При аналізі ефективності колектора слід враховувати той факт, що іони, які утворилися в області анода, мають дуже малі початкові швидкості; вони відповідають тепловим швидкостям газу, який має температуру чутливого елемента манометра. Температура газу в манометрі на декілька десятків градусів вища за температуру оточуючого середовища внаслідок виділення енергії на катоді та аноді. Гарячий катод, хоч він й має температуру близько 2000 К, лише в незначній мірі нагріває газ, через те що поверхня розжареного дроту катода складає дуже незначну частину повної поверхні, з якою стикається газ в манометрі. Приймаючи, таким чином, температуру газу в манометрі рівною,

наприклад, 400 К, отримуємо, що їй відповідає енергія молекул газу порядку декількох сотих електронвольта. Через те що ця величина дуже мала порівняно з енергією, яку отримують іони в прискорюючому полі колектора, потенціал якого (негативний) має порядок сотень вольт, можна вважати, що утворені іони починають рух з початковими швидкостями, практично рівними нулю. Таким чином, вони рухаються майже точно вздовж силових ліній електричного поля до колектора. Слід мати на увазі, що іони, які утворилися в просторі іонізації, мають такий потенціал, який існує в цьому просторі, тобто рівний потенціалу анода U_a або дещо нижчий за нього.

Якщо колектор є пластиною з порівняно великою поверхнею, то відхилення траєкторій руху іонів від силових ліній електричного поля не має суттєвого значення, і всі іони досягають колектора. Але у випадку, коли колектор є ниткою малого діаметра, ефективність захоплення іонів колектором може знизитись внаслідок відхилення траєкторій іонів від силових ліній поля поблизу колектора, яке зумовлене наявністю у іонів початкових швидкостей. При цьому виникає обертання іонів навколо колектора, яке може закінчитися їх втратою або захопленням в залежності від діаметра нитки колектора, місця утворення іонів в просторі поблизу колектора та їх початкової швидкості (її напрямку та величини).

Якби простір іонізації був вільним від електронів, потенціал колектора міг би бути тільки трохи нижчим ніж потенціал, який існує в просторі іонізації (і рівний потенціалу анода U_a). Однак, внаслідок присутності електронів, що емітуються з катода (який має потенціал $-U_a$ по відношенню до простору іонізації), потенціал колектора повинен бути нижчим ніж $-U_a$, щоб запобігти захопленню ним електронів. Крім того, слід прийняти до уваги наявність початкової швидкості електронів, викликаної високою температурою катода.

Положення колектора відносно простору іонізації, що впливає на ефективність збирання іонів, повинно бути таким, щоб шлях іонів до колектора з кожної точки цього простору був по можливості найкоротшим. З іншого боку, негативний потенціал колектора повинен погіршувати ефективність утворення іонів. Ще однією важливою проблемою є захист колектора від дії перешкод, які зростають з ростом площі поверхні колектора і зменшенням відстані колектор-анод.

1.5.3.4. Характеристики тонкого колектора

Форма колектора може істотно впливати на його ефективність. Якщо колектор є тонкою ниткою, то його здатність збирати іони залежить від діаметра нитки та від початкової швидкості іонів. Якби початкова швидкість іонів дорівнювала нулю, то їх траєкторія співпадала б з силовими лініями електричного поля, які виходять з простору анода та закінчуються на колекторі; при цьому всі іони з простору анода повинні були б досягнути колектора. Однак початкові швидкості іонів не рівні нулю (наприклад, при T=300 К вони відповідають енергії ~0.025 еВ); таким чином, у випадку колектора у вигляді нитки з малим діаметром, частина іонів, початкові швидкості яких складають значний кут з напрямком силових ліній електричного поля, не потраплять на колектор, а траєкторія їх руху викривлюється. Ймовірність огинання іонами колектора зростає з ростом початкової швидкості іонів та зі зменшенням діаметра нитки колектора. Якщо колектор має великі розміри (наприклад, колектор у формі пластини), то описаний вище ефект практично відсутній.

Відхилення швидких іонів біля тонкого колектора в деяких випадках може бути корисним, тому що допомагає відокремити швидкі іони (які утворюються, наприклад, при поверхневій іонізації внаслідок так званої електронної десорбції).

1.5.3.1. Ускладнення при вимірюванні іонного струму

З рівняння (1.28) випливає, що іонний струм I_i пропорційний тиску p. Якщо в колі колектора немає інших струмів, то струм колектора, рівний іонному струму, є мірою тиску

$$I_{кол} = I_i = KI_e p = Sp \ . \qquad (1.33)$$

В дійсності, в колі колектора можуть з'явитися паразитні струми, які ускладнюють вимірювання іонного струму або роблять ці вимірювання неможливими, особливо у випадку дуже високого вакууму. Позначаючи ці струми

$$\sum I = I_x + I_y + I_z \ , \qquad (1.34)$$

можна записати

$$I_{кол} = I_i + \sum I = Sp + \sum I = Sp\left(1 + \frac{\sum I}{KpI_e}\right). \qquad (1.35)$$

З формули (1.35) можна визначити тиск

$$p = \frac{I_{кол}}{S\left(1 + \frac{\sum I}{KpI_e}\right)} \ . \qquad (1.36)$$

Для того щоб відхилення від пропорційності між p та I_i не перевищувало a %, повинна виконуватися умова $\sum I \big/ KpI_e \le a \big/ 100$. Таким чином, мінімальний тиск, для якого виконується ця умова складає

$$p_{мін} = \frac{100\sum I}{aKI_e} = \frac{100\sum I}{aS} \ . \qquad 1.37, а)$$

Наприклад, для a=10 отримаємо

$$p_{мін} = \frac{10\sum I}{KI_e} = \frac{10\sum I}{S} \ . \qquad (1.37, б)$$

Таким чином, наявність паразитних струмів обмежує вимірювання низьких тисків за допомогою іонізаційного манометра.

Тиск, що відповідає паразитним струмам, визначається з рівняння $Sp = \sum I$:

$$p_{гр} = \frac{\sum I}{S} = \frac{1}{K}\frac{\sum I}{I_e} = \frac{a}{100} p_{мін} \qquad (1.37, в)$$

і називається граничним тиском іонізаційного манометра.

На рис. 1.18 зображена характеристика $I_{кол} = f(p)$ для іонізаційного манометра. На характеристиці вказано також тиск $p_{мін}$, який відповідає 10%-вому відхиленню від лінійної залежності, та граничний тиск $p_{гр}$.

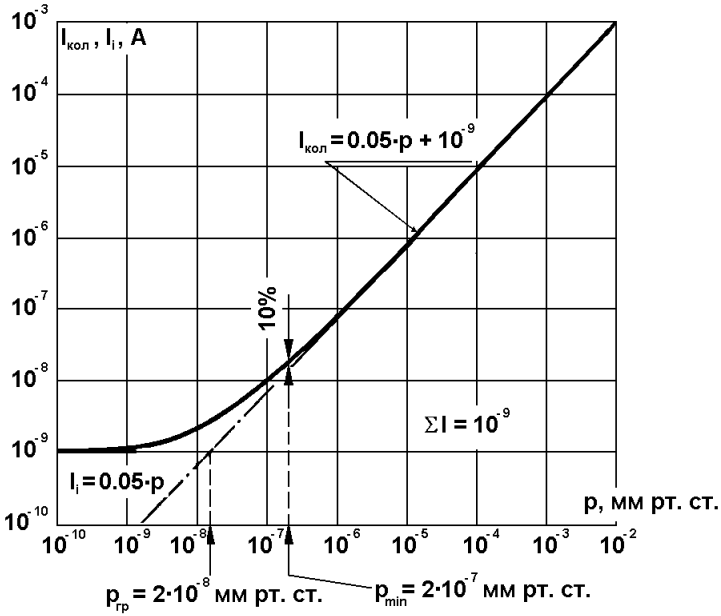

Рис. 1.18 Характеристика електронного іонізаційного манометра;
***$p_{мін}$* відповідає 10%-вому відхиленню від прямої лінії *S*=0.05 А·мм. рт. ст.$^{-1}$,**
$I_{кол} = f(p) = I_i + \Sigma I = 0.05 \cdot p + 10^{-9}$, $I_i = S \cdot p = 0.05 \cdot p$.

Штрих-пунктирна лінія відповідає рівнянню $I_i = S \cdot p$, а горизонтальна лінія характеризує рівень паразитних струмів ΣI.

1.5.3.6. Паразитні струми в колі колектора

В колі колектора, крім іонного струму, який є мірою тиску, можуть існувати, як вже зазначалося, і паразитні струми, викликані різними причинами.

1. Струми, викликані рентгенівським та ультрафіолетовим випромінюваннями

Одним з найбільш значних паразитних струмів є струм, збуджений електромагнітним опроміненням поверхні колектора іонів, внаслідок чого виникає фотоемісія електронів з поверхні колектора. Ці електрони досягають електродів, які мають більш високий потенціал, ніж має колектор (головним чином анода), створюючи в колі колектора струм того ж напрямку, що й іонний струм.

Поверхня анода, яку бомбардують електрони анодного струму I_a з енергією eU_a, стає джерелом потужних рентгенівських променів. Ефект випромінювання катода відносно невеликий, бо фотоемісія пов'язана тільки з ультрафіолетовою частиною спектру розжареного катода. Тому доцільно використовувати катоди з низькою робочою температурою.

Електронний струм колектора, викликаний рентгенівським випромінюванням, описується рівнянням

$$I_{ф.е.} = cA_{кол}\left[B_a f\left(U_a\right)\right]\Phi_{кол-a} I_a \,, \qquad (1.38)$$

де c – коефіцієнт, що залежить від матеріалу та стану поверхні колектора; $A_{кол}$ – площа, поверхні колектора; I_a – анодний струм; $f(U_a)$ – величина, яка залежить від анодної напруги ($f(U_a) \approx (U_a)^m$, $m \approx 1.1 \div 2$); $\Phi_{кол\text{-}a}$ – величина, яка залежить від конфігурації системи анод–колектор (зменшується з ростом відстані між анодом та колектором).

Коефіцієнт B_a залежить від властивостей матеріалу, з якого виготовляється анод, але в загальному випадку різниця між значеннями B_a для різних матеріалів незначна, наприклад, для Al, Mo, Ta, W можна прийняти B_a = 1, а для Ag та Au Ba складає ~ 0.8.

Варто зазначити, що струм залежить від стану поверхні електродів, перш за все колектора; він може змінюватися при осіданні на колектор речовини катода або внаслідок очищення поверхні при прогріванні катодів.

Електромагнітне випромінювання може досягати колектора непрямо (шляхом перевипромінювання від різних поверхонь).

Зменшення струму $I_{кол}$ (x) можливе перш за все шляхом зменшення площі поверхні колектора $A_{кол}$ та величини $\Phi_{кол\text{-}a}$. Зменшення $\Phi_{кол\text{-}a}$ забезпечується застосуванням електродів такої конфігурації, за якої поверхня анода спостерігається з боку колектора під найменшим кутом зору. Це найефективніший шлях зменшення струму $I_{кол}$ (x), бо зменшення величини $f(U_a)$ супроводжується зниженням ефективності іонізації, а отже, й чутливості манометра.

2. Струм, викликаний електронною десорбцією

Якщо покрита газом поверхня бомбардується електронами з енергією, більшою за 20 еВ, то з неї можуть десорбуватися гази у вигляді нейтральних молекул та атомів, іонізованих молекул та атомів або дисоційованих молекул. Нейтральні молекули та атоми розсіюються по всій вакуумній системі, збільшуючи, певною мірою, тиск, а іонізовані частинки можуть досягати колектора, створюючи паразитний іонний струм електронної десорбції.

Кількість десорбованих молекул залежить від роду газу та поверхні, а також від характеру та енергії зв'язку. Як правило кількість іонів на два порядки менша, ніж нейтральних молекул. Оптимальна енергія бомбардуючих електронів складає 60 - 150 еВ. Максимальна енергія іонізованих частинок може досягати 6 - 8 еВ. Ефект електронної десорбції особливо суттєвий у випадку CO та O_2, адсорбованих на вольфрамі та молібдені, причому утворюються іони CO^+ та O^+ з енергією до 7.5 еВ, а коефіцієнт поверхневої іонізації складає ~10^{-5} іон/електрон .

Колектори, які мають форму тонкої нитки, менш ефективно захоплюють поверхневі іони, початкова енергія яких (~ 7 еВ) значно вища, ніж у об'ємних (0.025 еВ). Іони з малою початковою швидкістю, які рухаються майже вздовж силових ліній електричного поля, легше досягають тонкого колектора, ніж іони з високою початковою швидкістю, які відхиляються сильніше.

Іншим способом зменшення струму $I_{дес}$ є безперервне очищення поверхні від адсорбованих газів шляхом подачі струму великої густини або відповідна обробка поверхні (наприклад, платинування), завдяки чому ступінь покриття адсорбованими газами значно зменшується.

3. Струм фотоелектронів зі стінок балона

Якщо потенціал балона іонізаційного манометра дорівнює потенціалу колектора, або нижчий за нього (що може мати місце, наприклад, у випадку вторинної емісії або коливань струму), то електрони, які вилітають зі стінок

балона внаслідок електромагнітного опромінення, будуть досягати колектора. Щоб запобігти цьому, внутрішні поверхні балонів покривають електропровідним шаром (як правило прозорим двоокисом олова SnO_2, вплавленим в скло), на який подається відповідний потенціал, наприклад, з'єднання його з катодом. Більш низький потенціал (наприклад, при заземленні), надмірно зменшує чутливість іонізаційного манометра.

4. Іонний струм з розжареного катода

Високотемпературний катод є джерелом іонів (і пари металу, що може бути іонізованою). Щоб запобігти виникненню такого паразитного струму, іноді застосовують катоди з низькою робочою температурою або ж між катодом та колектором розміщують сітку під позитивним потенціалом, яка запобігає попаданню іонів на колектор. Але іонний струм з розжареного катода стає істотним лише при дуже великих розрідженнях і високих температурах катода.

5. Струми втрат

Струми втрат викликаються недосконалою ізоляцією колектора від інших електродів. Ці струми зменшуються шляхом відповідного вибору ізоляційного матеріалу сітки (скло, кераміка), підтримання поверхні в чистоті (захист від напорошення на внутрішні поверхні балона), вибору конфігурації балона та застосування заземленого металевого кільця, яке відокремлює вузол колектора як від іншої частини балона, так і від екрана.

6. Іонне та хімічне відкачування манометра

Припускаючи, що зібрані колектором іони залишаються міцно з ним зв'язані, з залежності зменшення кількості молекул газу з часом можна визначити швидкість іонного відкачування

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{I_i}{e} = \frac{KI_e}{e} p \ . \qquad (1.39)$$

Тут I_i/e - кількість іонів, що захоплюються колектором протягом 1 с. Підставивши $p = nkT = \frac{N}{V}kT$ в (1.39) отримаємо

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kT}{V}\frac{dN}{dt} = \frac{kT}{Ve} KI_e p \ , \qquad (1.40)$$

де V – відкачуваний об'єм.

Швидкість відкачування манометра

$$S_{p,i} = -\frac{V}{p}\frac{dp}{dt} = \frac{kT}{e} KI_e \ , \qquad (1.41)$$

пропорційна коефіцієнту чутливості K та анодному струму I_e. Швидкість відкачування $S_{p,i}$ додатково зростає за рахунок зв'язування частини іонів на стінках балона.

Наприклад, при T = 293 К, K = 20 мм рт.ст.$^{-1}$ та $I_e = 5 \cdot 10^{-3}$ А отримаємо $S_{p,i}$ = 0.02 л·с$^{-1}$. Зрозуміло, що $S_{p,i}$ залежить від властивостей газу, зокрема, від його здатності до зв'язування на колекторі та стінках.

Крім іонного відкачування може мати місце хімічне відкачування активних газів внаслідок їх реакції з розжареним катодом.

1.5.3.7. Тріодний термоелектронний іонізаційний манометр

На рис. 1.19. наведено будову тріодного іонізаційного манометра ПМІ-2 (ЛМ-2), який широко використовується в іонізаційних вакуумметрах.

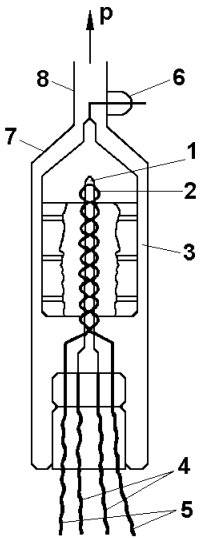

Рис. 1.19. Будова тріодного іонізаційного манометра ПМІ-2

Всередині балона розміщено три електроди: катод, анод і сітка. Катод **1** з вольфрамового дроту закріплено по осі балона у вигляді петлі. Він оточений сіткою **2** з молібденового дроту, виготовленою у вигляді біфілярної спіралі, від кінців якої відходять два виводи назовні. Ці виводи необхідні для прогрівання сітки електричним струмом з метою її знегажування та частково інших деталей манометра. Анод **3** виготовлений у вигляді нікелевого циліндра. Вивід **6** від анода проходить через верхню частину балона, що покращує ізоляцію між анодом та іншими електродами; виводи від катода **4** та сітки **5** робляться через катодну ніжку. Балон **7** виготовлено зі скла. Зверху балон закінчується трубкою **8**, за допомогою якої манометр приварюється до вакуумної системи, де вимірюється тиск газу в діапазоні 10^{-3} – $5{\cdot}10^{-8}$ мм рт. ст.

Існують дві схеми підключення тріодного іонізаційного манометра (рис. 1.20).

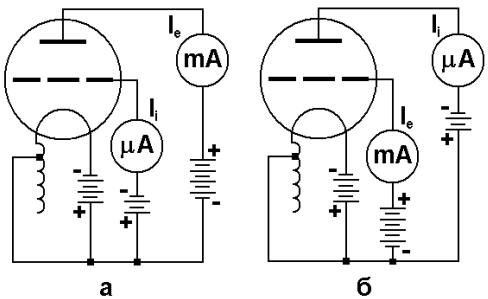

Рис. 1.20. Схеми підключення тріодного іонізаційного манометра ПМІ-2
а – схема з зовнішнім колектором іонів; б – схема з внутрішнім колектором іонів

При підключенні за схемою рис. 1.20, **а** - на сітку лампи подається позитивна напруга U_a, що дорівнює ~ 200 В, а на анод, який є колектором іонів – негативну, яка дорівнює декільком вольтам, бо їх достатньо для вловлювання іонів, що утворилися між катодом та сіткою внаслідок іонізації газу електронами. Таку схему підключення називають схемою з зовнішнім колектором іонів.

При підключенні за схемою рис. 1.20, **б** - на анод манометра, який вже виконує функцію колектора електронів, подається позитивна напруга U_a, а на сітку, яка виконує функцію колектора іонів - негативна (як правило 10 – 15 % від U_a). Електронний анодний струм складає від декількох мікроампер до десяти міліампер. Манометр, зібраний за такою схемою, має більшу чутливість, бо в цьому випадку електрони здійснюють коливальний рух навколо сітки, і, перш ніж потрапити на неї, проходять значно більший шлях, ніж в першому випадку (рис. 1.17). В результаті кількість іонізацій та іонний струм зростають. Чутливість манометра збільшується приблизно в 3 – 4 рази. Тому манометрична лампа як правило вмикається за другою схемою (схема з внутрішнім колектором іонів).

На рис. 1.21 наведено схема електродів та розподіл електричного поля в циліндричному тріодному манометрі з циліндричним колектором іонів.

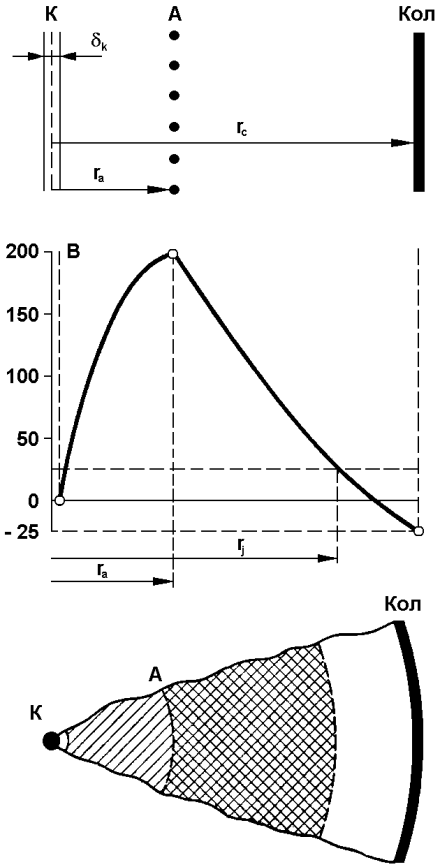

Рис. 1.21. Розміщення електродів та розподіл електричного поля між електродами циліндричного тріодного іонізаційного манометра з циліндричним колектором іонів

Колектор іонів збирає іони з простору, що на малюнку перехресно заштриховано; іони з простору, що заштриховано одинарно, захоплюються катодом або осідають на стінках балона.

Чутливість *K* циліндричного тріодного манометра в залежності від розмірів, конструкції, густини сітки та інших параметрів складає 10 – 30 мм рт. ст.$^{-1}$, що при $I_e = 5 \cdot 10^{-3}$ А відповідає величинам *S* в діапазоні 0.05 – 0.15 А·мм рт. ст.$^{-1}$. Таким чином, іонний струм (в амперах) на 1 – 2 порядки величини менший за відповідний тиск (в мм рт. ст.).

На рис. 1.22. наведено залежність чутливості *K* тріодного манометра від анодної напруги U_a.

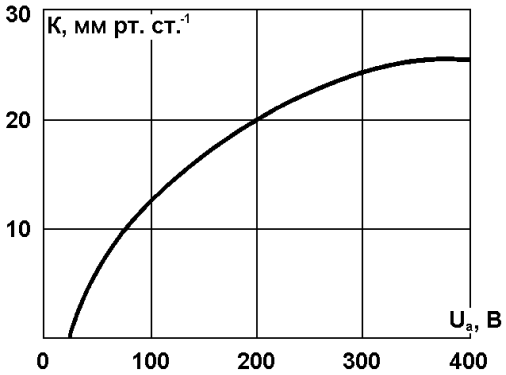

Рис. 1.22. Типова залежність чутливості *K* тріодного іонізаційного манометра від анодної напруги U_a

Зростання *K* при $U_a > U_{aопт}$ пояснюється збільшенням простору, в якому коефіцієнт іонізації ε_i досягає максимальної величини.

На рис. 1.23 представлено градуювальний графік іонізаційного манометра ПМІ-2, який підтверджує лінійну залежність (1.28) в широкому інтервалі зміни тиску.

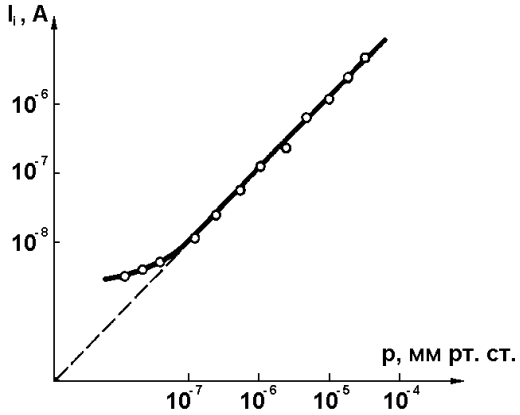

Рис. 1.23. Градуювальний графік іонізаційного манометра ПМІ-2

Для іонізаційних манометрів типу ПМІ $S = 10^5$ мкА/мм рт. ст. Відповідно при електронному струмі I_e = 5 мА чутливість манометра складає 20 мм рт. ст.$^{-1}$

Робоча область тисків, вимірюваних звичайним іонізаційним манометром, лежить в діапазоні від 10^{-3} до $5{\cdot}10^{-8}$ мм рт. ст. Верхня межа зумовлена тим, що при тисках більших за 10^{-3} мм рт. ст. помітно зменшується строк служби вольфрамового катода через окислення, випаровування та бомбардування іонами. При тисках, більших за 10^{-3} мм рт. ст. струм з вольфрамового катода внаслідок взаємодії вольфраму з газом стає нестабільним і різко падає через окислення вольфраму. В середовищах з великим вмістом кисню навіть при

тисках менших за 10^{-6} мм рт. ст. зменшення товщини катода внаслідок окислення та (або) випаровування є основною причиною виходу манометра з ладу, хоча при виконанні всіх умов експлуатації можна розраховувати на безперебійну роботу манометра протягом 5 – 10 тисяч годин. При необхідності вимірювати тиск кисню можна застосовувати катоди з матеріалу з меншою роботою виходу, які здатні працювати при більш низьких температурах. Так катод з ренійовою ниткою розжарення, вкритою гексаборидом лантану, може бути використаний для подібних вимірів. Але використовувати катоди з покриттям слід обережно, бо випаровування матеріалів з малою роботою виходу та осадження їх на аноді може призводити до істотного зростання паразитного струму. Крім того, градуювальна крива при більш високих тисках також відхиляється від прямої. Це пояснюється тим, що середній шлях, на якому один електрон створює пару електрон-іон (ефективний шлях іонізації), стає співрозмірним з довжиною вільного пробігу електрона в просторі іонізації і вторинними струмами, створеними іонізацією газу, порівняно з електронним струмом вже не можна нехтувати.

Для манометра ПМІ-2 верхньою теоретичною межею є тиск $3.4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Для практичного використання цієї можливості вольфрамовий катод непридатний. Тому в манометрах типу ЛМ-3, розрахованих для вимірювання тиску в межах 10^{-2} – 10^{-7} мм рт. ст., використовуються катоди з іридієвим керном, покриті окислом ітрію. Такі катоди мають строк служби ~ 200 годин при тиску 1 мм рт. ст.

Крім того, хід характеристики $I_i = f(p)$ при $p > 10^{-4}$ мм рт. ст. також відхиляється від лінійного внаслідок зростання іонного струму, який стає помітним порівняно з електронним струмом, а також в результаті дії просторового заряду позитивних іонів. В спеціальних манометрах для вимірювання високих тисків штучно створюють такі умови, щоб ефективна довжина іонізації перевищувала середню довжину вільного пробігу електронів в міжелектродному просторі. Це досягається як шляхом зменшення ефективності іонізації за рахунок зменшення анодної напруги, так і шляхом зменшення міжелектродних відстаней манометра. Це дало можливість отримати лінійну залежність $I_i = f(p)$ в інтервалі тисків від 0.6 до 10^{-5} мм рт. ст. при чутливості по азоту ~ 0.6 мм рт. ст.$^{-1}$

1.5.3.8. Розрахунок чутливості іонізаційного манометра

Відомо ряд спроб розрахувати чутливість іонізаційного манометра на базі даних по іонізації, наведених на рис. 1.16. Н.Д. Моргуліс провів розрахунок для двох схем ввімкнення манометра: а) коли колектором іонів служить сітка і б) коли колектором іонів служить анод. Нажаль, в другому випадку розрахунок ускладнювався складним характером траєкторій електронів (рис. 1.17).

Н.Д. Моргуліс розглянув перший випадок для системи циліндричних електродів. Електрони рухаються радіально від катода до анода та іонізують молекули газу в області, обмеженій радіусами r_i та r_a (r_i трохи більше за r_c, рис. 1.24). Енергія електронів стає більшою за енергію іонізації eU_i тільки при $r_i > r_c$. Вважається, що всі позитивні іони збираються на сітці. Кількість іонів, що утворилися в циліндричному елементі товщиною dr при тиску p за одиницю часу, виражається співвідношенням

$$dN_i = N_e Z p W(U) dr \,, \qquad (1.42)$$

де N_e – кількість електронів, що кожної секунди проходять через цей елемент; Z – кількість зіткнень з молекулами, що здійснює кожен електрон на 1 см шляху при тиску газу 1 мм рт. ст. та температурі 25 °С; $W(U)$ – ймовірність іонізації при зіткненні.

Загальна кількість іонів, які утворилися в області, обмеженій радіусами r_i та r_a, виражається інтегралом

$$N_i = N_e Zp \int_{r_i}^{r_a} W(U) dr \ . \qquad (1.43)$$

Через те що енергію електрона в точці з радіусом r можна приблизно представити співвідношенням

$$eU \approx eU_a \frac{r}{r_a - r_c} \ , \qquad (1.44)$$

то

$$N_i = N_e Zp \frac{r_a - r_c}{U_a} \int_{r_i}^{r_a} W(U) dU \ . \qquad (1.45)$$

Н.Д. Моргуліс показав, що припущення (1.44) лінійності розподілу потенціалу між r_i та ra вносить в результат лише незначну похибку.

Використавши значення $W(U)$, отримані іншими дослідниками, Н.Д. Моргуліс вивів наступний емпіричний вираз

$$W(U) = \alpha(U - U_i)\exp\left[-\frac{U - U_i}{\beta}\right], \qquad (1.46)$$

де α та β - константи, які залежать тільки від природи газу.

Підставляючи цей вираз для W(U) в формулу (1.45), отримаємо

$$\frac{N_i}{N_e p} = \frac{\alpha\beta Z(r_a - r_c)}{U_a}\left\{\beta - (U_a - U_i + \beta)\exp\left[-\frac{U_a - U_i}{\beta}\right]\right\}. \qquad (1.47)$$

Величина відношення $\frac{N_i}{N_e p}$ є чутливістю манометра за означенням. Про точність формули (1.47) можна говорити, аналізуючи дані табл. 1.3, в якій обчислена чутливість порівнюється з експериментальними даними.

Таблиця 1.3
Експериментальні та обчислені значення чутливості іонізаційного манометра (за Моргулісом)[1]

U_a, В	Експериментальні дані (повітря)		Результати обчислень (азот)	
	а	б	а	б
50	1.26	2.84	0.72	2.88
100	1.67	4.33	1.54	6.16
150	1.98	4.77	2.05	8.20
200	2.19	1.58	2.36	9.44
250	2.29	6.04	2.48	9.92

Щоб оцінити чутливість манометра у випадку, коли колектором іонів є анод тріода (випадок “б”), Н.Д. Моргуліс припустив, що будь-який електрон, перш ніж потрапити на сітку, здійснює навколо неї коливання, майже досягаючи анода при кожному коливанні. Ймовірність захоплення електрона сіткою при кожному проходженні його через сітку вважалась сталою і рівною γ. Таким чином, за аналогією з виразом (1.43) можна вважати, що кількість позитивних іонів, які створюються одним електроном при одному проходженні через сітку, виражається інтегралом

$$N_i = 2pZ\int_{r_c}^{r_i} W(U)dr\,. \qquad (1.48)$$

Тут r_i лише трохи менше за r_a (рис. 1.24)

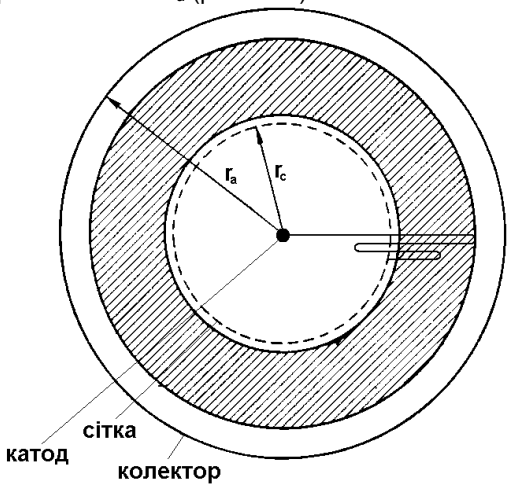

Рис. 1.24 Схема для розрахунку чутливості триелектродного іонізаційного манометра для випадку “б” (анод тріода є колектором іонів)

Розглянемо сукупність N_e електронів, які перетинають сітку з боку катода. За визначенням величини γ при першому проходженні через сітку в бік анода проникає $\gamma^3 N_e$ електронів, при другому - $\gamma^3 N_e$ (після двох проходжень через

[1] Примітка: позитивні іони збиралися на сітці тріода у випадку “а” та на аноді – випадок “б”.

сітку), при третьому - $\gamma^5 N_e$ і т.д. Таким чином, повна кількість іонів, утворених цими електронами, визначається виразом

$$N_i = 2pZ\left(N_e\gamma + N_e\gamma^3 + N_e\gamma^5 + \ldots\right)\int_{r_c}^{r_i} W(U)dr = 2pZ\frac{N_e\gamma}{1-\gamma^2}\int_{r_c}^{r_i} W(U)dr\,. \qquad (1.49)$$

Якщо припустити, як і в попередньому випадку (1.44), що поле між сіткою та анодом однорідне, то після підстановки в (1.49) виразу (1.46) для $W(U)$, отримаємо, що

$$\frac{N_i}{N_e p} = \frac{2\gamma}{1-\gamma^2}\frac{\alpha\beta Z(r_a - r_c)}{U_a}\left[\beta - (U_a - U_i + \beta)\exp\left\{-\frac{U_a - U_i}{\beta}\right\}\right], \qquad (1.50)$$

тобто в даному випадку чутливість відрізняється від попередньої множником $\frac{2\gamma}{1-\gamma^2}$.

Нажаль, точне визначення чутливості за цією формулою неможливе через складність обчислення γ. Можна оцінити цю величину експериментально, вимірюючи долю електронів, які потрапили на анод, коли і анод, і сітка позитивні по відношенню до катода.

Таким чином,

$$\gamma = \frac{I_a}{I_a + I_c}\,, \qquad (1.51)$$

де I_a та I_c – анодний та сітковий струми.

Нажаль, наведені формули не можна використовувати для обчислення чутливості звичайного іонізаційного манометра. Більше того, сумнівно, чи можна користуватися обчисленими характеристиками [(1.50 – 1.51)] для вибору загальних принципів конструювання манометрів.

У випадку манометра, у якого сітка виконує роль колектора іонів, результати обчислень задовільно узгоджуються з експериментальними даними, причому основним джерелом неточності є функція $W(U)$. Варто зазначити, що у манометра, який працює в такому режимі, єдиним геометричним фактором, який впливає на чутливість, є відстань між сіткою та зовнішнім електродом (r_a-r_c). Таким чином, за даними табл. 1.3, які відносяться до чутливості манометра, у випадку “а” при r_a-r_c =1 см, можна обчислити чутливість з точністю близько ±10%.

1.5.3.9. Термоелектронні іонізаційні манометри для вимірювання надвисокого вакууму. Манометр Байярда-Альперта

Нижня границя тисків, що вимірюються розглянутим вище термоелектронним іонізаційним манометром, визначається фоновим струмом, який не залежить від тиску. Це, перш за все, струм фотоелектронної емісії з колектора іонів та струм іонно-електронної десорбції з анода (сітки) [1.1.3.6]. Як вже відзначалося, фоновий струм фотоелектронної емісії утворюється при опроміненні колектора іонів рентгенівським випромінюванням з анода, яке виникає при бомбардуванні його електронним потоком. Для випадку тріодного іонізаційного манометра з циліндричним колектором іонів фоновий струм фотоелектронної емісії можна визначити за формулою

$$I_{ф.е.} = K_{ф.е.} I_e Z_a U^n_{a.-k.} \varphi \,, \qquad (1.52)$$

де $K_{ф.е.}$ – коефіцієнт пропорційності; I_e – електронний струм на аноді; Z_a – атомний номер матеріалу анода; n=1.4÷2 – показник степені; $U_{a.-к.}$ – напруга на аноді відносно катода; φ - тілесний кут, під яким колектор іонів розглядається з анода (сітки).

Так, фоновий струм фотоелектронної емісії одного з манометрів має значення, що відповідає тиску $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., тобто тиск $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. манометр вимірює з додатковою похибкою в 10%. Тому вважають, що нижня границя вимірюваних тисків $p_{вим.\min}$ визначається умовою $I_i = I_{ф.е.}$, і у відповідності з (1.28) та (1.52)

$$p_{вим.\min} = \frac{R_{ф.е.}}{S} \,, \qquad (1.53)$$

де S –чутливість; $R_{ф.е.}$ – фонова стала

$$R_{ф.е.} = K_{ф.е.} Z_a U^n_{a.-k.} \varphi \,. \qquad (1.54)$$

Для зменшення фонової сталої зменшують, перш за все, тілесний кут φ, при цьому колектор манометра виготовляють у вигляді тонкої нитки або стрижня.

Існує ще одне джерело істотної похибки при вимірюванні низьких тисків. Електронний струм на анод поряд з десорбцією газу з його поверхні частково іонізує десорбований газ. Разом з іонами з газової фази іони десорбованого газу потрапляють на колектор і вносять похибку у відлік тиску.

При тисках, вищих за 10^{-7} мм рт. ст. ефектами іонно-електронної десорбції можна нехтувати. При більш низьких тисках для зменшення струмів іонної десорбції необхідно добре знегажувати анод манометра.

На рис. 1.25 наведено будову іонізаційного манометра з осьовим колектором іонів (манометр Байярда-Альперта).

Поверхня колектора іонів **3**, виготовленого з тонкого вольфрамового дроту, на два – три порядки менша за поверхню колектора іонів звичайного іонізаційного манометра ЛМ-2 (рис. 1.19). На такий колектор буде потрапляти значно менша кількість рентгенівського випромінювання з сітки-анода **2**, і фотоелектронний струм також впаде на два-три порядки порівняно зі струмом в звичайному манометрі. Джерелом електронів тут також є вольфрамовий катод **1**, розміщений з зовнішнього боку сітки.

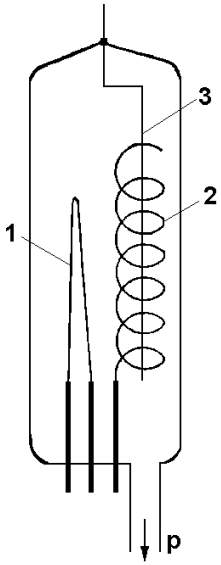

Рис. 1.25. Будова датчика іонізаційного манометра з осьовим колектором іонів

Якщо катод розміщено на невеликій відстані від сітки, іонізація газу відбувається в порівняно великому об'ємі, обмеженому всередині спіральної сітки, і практично всі утворені іони потраплять на колектор. Це в певній мірі компенсує відсутність попередніх умов для коливального руху електронів, тому чутливість манометра з осьовим колектором може бути порівнюваною з чутливістю звичайних іонізаційних манометрів. Але нижню границю вимірюваних тисків в манометрі з осьовим колектором вдається опустити до $5 \cdot 10^{-11}$ мм рт. ст.

У деяких типів манометрів з осьовим колектором для ще більшого розширення меж вимірюваних тисків проводиться оцінка величини фонового струму в процесі вимірювання з подальшим його виключенням з показів приладу. З цією метою використовується додатковий електрод – модулятор **4** (рис. 1.26), розміщений всередині анода (сітки) **2** на відстані 3 – 5 мм від колектора іонів **3**.

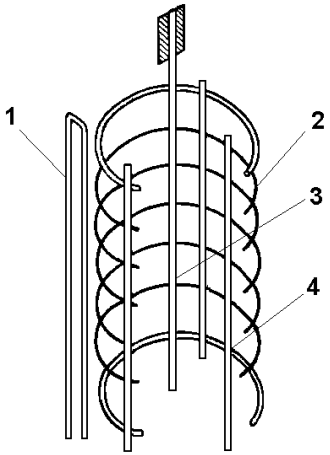

Рис. 1.26. Датчик з осьовим колектором іонів і модулюючим електродом

Електрод **4** безпосередньо для вимірювань не використовується і може мати потенціал анода (сітки) або потенціал колектора іонів. В першому випадку в колі колектора іонів протікає повний іонний струм

$$I_p = I_i + I_ф \,, \tag{1.55}$$

де $I_ф$ – фоновий струм, створений фотоелектронами з колектора іонів; I_i – іонний струм, що залежить від тиску газу. В другому випадку частина іонного струму потрапляє на модулятор **4**. При цьому фоновий струм з колектора іонів залишається сталим, бо модуляція на нього не впливає, і в колі колектора протікає струм

$$I_p^{'} = I_i + I_ф - I_м \,, \tag{1.56}$$

де $I_м$ – частина іонного струму, яка пішла на модулятор.

За результатами цих двох вимірів вираховують різницю колекторних струмів $I_м = I_p - I'_p$, не збуджену струмом $I_ф$. Таким чином виключається вплив фонового струму і з'являється можливість градуювання манометра по лінійній залежності іонного струму $I_м$ від тиску.

На практиці долю іонного струму, що потрапляє на колектор (коефіцієнт модуляції), визначають при не дуже низьких тисках, коли фоновим струмом можна нехтувати. Введення в манометр Байярда-Альперта модулятора дозволяє вимірювати тиск, що відповідає приблизно такому ж значенню іонного струму, що й фоновий, й довести його до значення 10^{-12} мм рт. ст.

Термоелектронний манометр магнетронного типу. В іонізаційних манометрах з розжарюваним катодом зміна емісійного струму практично не впливає на нижню границю вимірюваних тисків, бо іонний струм на колектор і фоновий струм фотоелектронної емісії змінюються пропорційно струму емісії катода, а їх відношення залишається сталим, тобто

$$\frac{I_i}{I_ф} = Sp\frac{I_e}{aI_e} = \frac{Sp}{a} \,, \tag{1.57}$$

де a – стала величина.

З рівняння (1.57) видно, що за всіх інших рівних умов розширення нижньої границі тисків, вимірюваних термоелектронними іонізаційними манометрами, може здійснюватися за рахунок підвищення чутливості *S* манометра. Одним з шляхів досягнення цієї мети є використання манометра магнетронного типу (рис. 1.27).

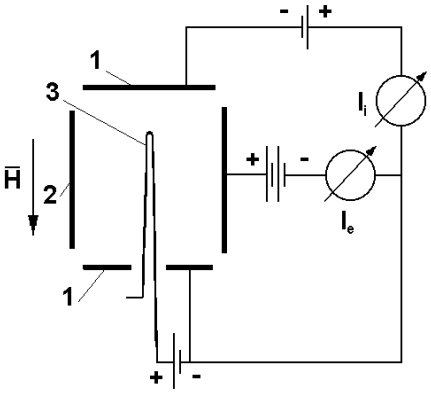

Рис. 1.27. Схема вмикання магнетронного іонізаційного манометра

Він складається з розжарюваного вольфрамового катода **3**, циліндричного анода **2** та двох торцевих дисків **1**, які мають негативний, по відношенню до катода, потенціал і служать колекторами іонів. Вся система розміщується в повздовжньому магнітному полі, напруженість якого перевищує критичну величину. В цих умовах довжина вільного пробігу електрона в просторі катод-анод значно зростає, а отже, зростає й кількість іонізацій, що припадають на один електрон. Електрон потрапляє на анод після того, як здійснить велику кількість обертів навколо катода та витратить свою енергію на зіткнення з молекулами газу. Таким чином, ймовірність іонізації залишкового газу повинна помітно збільшитися. Це проілюстровано рис. 1.28, де показані залежності електронного струму I_e на анод (крива **2**) та іонного струму I_i на один з торцевих колекторів (крива **3**) від напруженості магнітного поля *H* при тиску в приладі $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст.

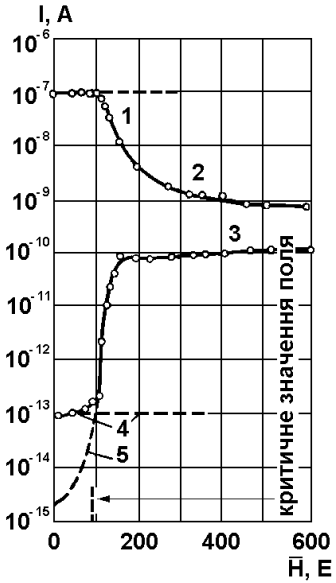

Рис. 1.28. Залежності струмів термоелектронного перетворювача від напруженості магнітного поля Н.
1 – струм емісії катода; 2 – електронний струм на анод; 3 – струм на колектор іонів; 4 – фоновий струм; 5 – іонний струм

З малюнка видно, що при $H>H_{кр}$ іонний струм зріс від $3\cdot10^{-15}$ до $8\cdot10^{-11}$ А, тобто майже в 26000 разів, а анодний струм зменшився в 60 разів. Таким чином, при накладанні магнітного поля відношення іонного струму до фонового зростає приблизно в 800 разів, а чутливість манометра зростає до значення

$$K=\frac{I_i}{I_e p}=\frac{8\cdot10^{-11}}{2\cdot10^{-9}\cdot10^{-9}}=4\cdot10^{7}\ (\text{мм рт.ст.})^{-1}, \qquad (1.58)$$

проти 20 для манометра ПМІ-2 (ЛМ-2). За цих умов фоновий струм, обумовлений рентгенівським опроміненням колектора іонів, сягає рівня $\sim10^{-15}$ А, бо він лінійно зв'язаний з анодним струмом. Але оскільки при низьких тисках анодний струм не залежить від тиску, то іонний струм на колектор стає рівним фоновому, якщо

$$p=\frac{I_i}{I_e K}=\frac{10^{-15}}{2\cdot10^{-9}\cdot4\cdot10^{7}}\approx1.3\cdot10^{-14}\ \text{мм рт.ст.} \qquad (1.59)$$

Ця величина і є теоретичною границею тиску, вимірюваного термоелектронним магнетронним манометром. В зв'язку з тим, що такий манометр має високу, порівняно з звичайним іонізаційним манометром, чутливість, можна розширити область вимірюваних тисків шляхом зниження струму емісії катода (анодного струму I_e). При цьому лінійність залежності $I_i=f(p)$ не порушується.

Термоелектронний манометр орбітронного типу. В манометрі цього типу підвищення чутливості досягається за рахунок значного збільшення шляху електронів в просторі іонізації (рис. 1.29) без застосування магнітного поля. Розжарюваний катод **2** разом з екрануючим електродом **3** розміщені так, що в просторі анод **1** - колектор **5** порушена осьова та радіальна симетрія електричного поля.

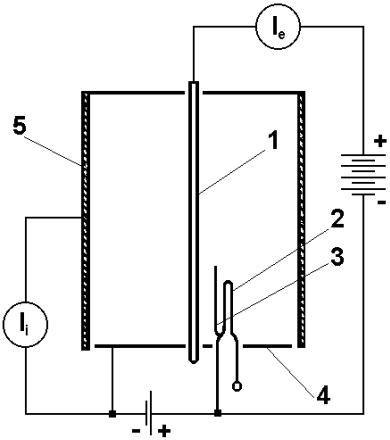

Рис. 1.29. Схема вмикання датчика орбітронного манометра

Завдяки цьому більшість емітованих катодом електронів має як осьову, так і тангенціальну складові швидкості. Тому вони рухаються по складних траєкторіях до тих пір, поки не витратять свою енергію на іонізацію молекул газу і не потраплять на анод.

Електрод **4**, що має потенціал колектора, грає роль відбивача для електронів і запобігає їх виходу з простору іонізації. В таких умовах ефективна довжина вільного пробігу електрона може досягати кількох метрів, що спричиняє зростання чутливості більш ніж в 10^4 разів порівняно з манометром Байярда-Альперта. Однак, щоб запобігти накопиченню об'ємного заряду електронів в просторі іонізації, що призведе до порушення нормального режиму роботи манометра, струм емісії з катода повинен бути зменшений приблизно в 10^4 разів. В результаті стала *S* орбітронного манометра залишається такою ж, як і в звичайних термоелектронних іонізаційних манометрах. Тому для вимірювань в області низьких тисків необхідні підсилювачі постійного струму з великим коефіцієнтом підсилення. Нижня границя вимірювань орбітронним манометром сягає рівня $\sim 10^{-14}$ мм рт. ст., верхня – $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

1.5.4. Магнітні електророзрядні манометри

Принцип дії магнітних електророзрядних манометрів базується на залежності струму самостійного газового розряду в схрещених електричному та магнітному полях від тиску.

Іонізація газу в цих вакуумметрах здійснюється не термоелектронами, емітованими розжареним катодом, а забезпечується і підтримується завдяки самостійному розряду між холодними електродами.

Для виникнення розряду необхідно, щоб поблизу катода (корпуса) з'явився хоча б один електрон, який під спільною дією електричного та магнітного полів буде рухатися до позитивно зарядженого анода по видовженій траєкторії. При цьому зростає ймовірність зіткнення електрона з молекулами газу та їх іонізації. Такі поодинокі електрони завжди з'являються, наприклад, під дією космічного випромінювання. Ці електрони і починають іонізацію молекул газу. Крім того, з катода можуть емітуватися електрони в результаті автоелектронної емісії.

Утворені при іонізації позитивні іони рухаються до катода і нейтралізуються на ньому. Маючи значну енергію, позитивні іони вибивають з катода вторинні електрони, які, рухаючись до анода, також іонізують газ.

Всі різновиди магнітних електророзрядних манометрів можуть бути класифіковані по взаємному напрямку електричного та магнітного полів на дві великі групи: манометри з паралельними електричним та магнітним полями (манометри Пеннінга) та манометри з схрещеними полями.

На рис. 1.30 наведено принципові схеми манометрів всіх типів та траєкторії руху електронів в них.

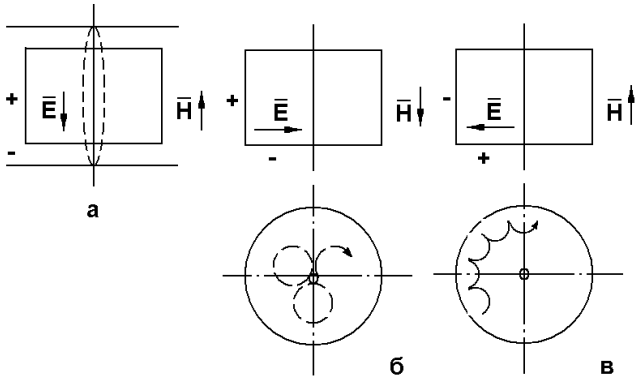

Рис. 1.30. Класифікація магнітних електророзрядних манометрів та траєкторії основного руху електронів в них:
а) манометр з взаємно паралельними електричним та магнітним полями (манометр Пеннінга);б) магнетронний; в) інверсно-магнетронний манометр з взаємно перпендикулярними електричним та магнітним полями;
Е – напруженість електричного поля; Н – індукція магнітного поля

Розв'язок рівняння руху електрона в схрещених електричному та магнітному полях дозволяє зробити висновок, що вільні електрони в магнетронному та інверсно-магнетронному манометрах рухаються по циклоїді, утвореній колом діаметром $D = 2m|E| / (eH^2)$, що котиться по колу з радіусом *r*, з кутовою частотою обертання $\omega = \frac{eH}{m}$ та тангенціальною

швидкістю $v_\tau = \dfrac{E}{H}$ (*E* – напруженість електричного поля; *H* – магнітна індукція; *m* та *e* – маса та заряд електрона). В комірці Пеннінга електрони рухаються по спіральним траєкторіям між катодними пластинами. При цьому русі до зіткнення з молекулами газу електрони проходять великі відстані, які в умовах високого вакууму виражаються кілометрами.

Величина магнітної індукції *H* вибирається більшою за критичне значення, що відповідає рівності $D = r_{\max}$, і в сучасних приладах складає ~ 0,1 Тл.

При зіткненні з молекулою залишкового газу електрон втрачає частину енергії на її іонізацію та зміщується в радіальному напрямку до анода. В зв'язку з тим, що радіальна швидкість електронів значно менша за тангенціальну, то при низьких тисках в розрядному проміжку утворюється негативний об'ємний заряд.

Позитивні іони, що утворилися внаслідок зіткнень з електронами, рухаються до катода. Через те що їх маса значно більша, ніж у електрона, то магнітне поле практично не впливає на їх траєкторії. Зіткнення позитивних іонів з катодом призводить до появи вторинних електронів (іонно-електронна емісія), струм яких пропорційний іонному струму.

Таким чином, загальний розрядний струм магнітного електророзрядного манометра

$$I_p = I_a + I_i + I_в\,, \tag{1.60}$$

й складається з I_a – струму автоелектронної емісії; I_i – іонного струму та $I_в$ - струму вторинних електронів.

Струм автоелектронної емісії не залежить від тиску і його можна вважати фоновим струмом. Іонний струм та струм вторинних електронів залежать від тиску:

$$I_i + I_в = ap^n\,, \tag{1.61}$$

де a = 1 – 10 А·(мм рт. ст.)$^{-1}$ та n= 1 ÷ 1,4 – сталі.

Враховуючи цю залежність та нехтуючи фоновим струмом, отримаємо вимірювальне рівняння магнітного електророзрядного манометра:

$$I_p = K_i p\,, \tag{1.62}$$

де $K_i = ap^{n-1}$ - чутливість манометра.

Видно, що розрядний струм магнітного електророзрядного манометра нелінійно залежить від тиску.

Верхня границя вимірювання тиску обумовлюється обмеженням максимального розрядного струму баластним опором, який захищає вимірювальний прилад від виникнення дугового розряду. Для розширення верхньої границі вимірювання слід зменшувати анодну напругу та розміри розрядного проміжку. Як правило, верхня границя вимірювання знаходиться в області тисків 10^{-1} – 1 мм рт. ст.

Нижня границя вимірювання визначається часом запалення розряду та величиною фонового струму. В сучасних манометрах вона сягає ~ 10^{-13} мм рт. ст. Для зменшення фонового (автоелектронна емісія) струму застосовуються спеціальні екрани, які розміщені в проміжку між катодом та анодом, де напруженість електричного поля максимальна. В цьому випадку більша

частина фонового струму переходить на корпус минаючи мікроамперметр, яким вимірюється розрядний струм.

Для запалювання розряду в надвисокому вакуумі на екранних пластинах встановлюються гострі голки, які збільшують автоелектронну емісію. Найбільш надійним способом забезпечення швидкого запалювання розряду є використання розжарюваних елементів, вмикання яких призводить до різкого зростання тиску або термоемісії електронів.

При застосуванні сильних магнітних полів (H >0,1 Тл) значення сталої n в формулі, що описує чутливість приладу, прямує до одиниці. При цьому розширюється діапазон роботи манометра в області як низьких, так і високих тисків.

Магнітні манометри, як і електронні, мають неоднакову чутливість до різних газів. Коефіцієнти відносної чутливості магнітних манометрів $q_i = \frac{K_Г}{K_П}$ для ряду газів наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Газ	N_2	H_2	He	Ar	O_2	Xe	Ne	CO	H_2O
$q_i = \frac{K_Г}{K_П}$	1	0.43	0.15	1.3	0.86	3.5	0.26	-	-

Швидкість відкачування для різних магнітних манометрів в залежності від роду газу та режимів роботи коливається в межах від 10^{-2} до 1 л/с, що значно вище, ніж для електронних. Це призводить до збільшення похибки вимірювання при наявності вакуумного опору між манометром та вакуумною камерою.

Перевагою магнітного манометра порівняно з електронним є більш висока надійність в роботі в зв'язку з заміною розжарюваного катода холодним, а недоліком – нестабільності, пов'язані з коливаннями роботи виходу електронів при забрудненні електродів манометра.

Ці нестабільності особливо помітні при роботі манометра в вакуумних системах з парами масел, продукти розкладу яких при іонному бомбардуванні та масляні діелектричні плівки, які покривають поверхню електродів, можуть в декілька разів змінити сталу манометра. Для боротьби з цим небажаним для вимірювання тиску явищем в вакуумних системах, що містять пари масел в значній кількості, необхідно використовувати конструкції манометрів, що сприяють самоочищенню електродів, працюючи на змінному струмі. В таких манометрах катод та анод міняються місцями у відповідності з півперіодами напруги живлення, а очищення їх поверхонь відбувається іонним бомбардуванням.

2. Вимірювання парціальних тисків та масовий аналіз залишкових газів

2.1.1. Вступ

Для багатьох вакуумних досліджень достатньо знати приблизну величину тиску залишкового газу, не цікавлячись його складом. Для цього можна використовувати манометри, які вимірюють повний тиск та не потребують регулярного градуювання. Якщо ж необхідно визначити тиск з тією точністю,

яку забезпечує іонізаційний манометр, то в цьому випадку треба не тільки регулярно контролювати градуювання манометра та знати відносні чутливості приладу для різних газів, але також визначати склад залишкових газів в системі.

При тисках $p>10^{-7}$ мм рт. ст., особливо, якщо відкачування здійснюється з використанням комбінації дифузійного та ротаційного насосів, склад залишкового газу, напевне, буде аналогічним до складу атмосферного повітря, яке знаходилося в системі до відкачування. Граничний вакуум містить залишки газів з оточуючого середовища (разом з парою води), пари органічних речовин, що знаходяться в вакуумній системі, а також гази, які утворилися в процесі розкладу цих речовин та синтезу на чистих поверхнях, які діють як каталізатори.

При тисках $p<10^{-7}$ мм рт. ст. залишковими газами є H_2, CO, Ar, N_2, O_2, CO_2, вуглеводні, які утворилися внаслідок процесу розкладу та каталізу.

Деякі насоси, що використовуються в надвисоковакуумних системах, мають селективну здатність відкачувати різні гази, тому деякі гази залишаються практично не відкачуваними. В надвисокому вакуумі, крім того, завжди присутній гелій, який дифундує з атмосфери крізь стінки вакуумної системи. Матеріал стінок системи також впливає на склад залишкових газів. Наприклад, в скляних системах водяної пари та гелію більше, ніж в металевих. Більше того, при тисках $p<10^{-8}$ мм рт. ст. газ, який виділяється з деталей вакуумної системи, стає основним в залишкових газах, внаслідок чого склад залишкових газів може суттєво відрізнятися від атмосферного повітря.

Варто зауважити, що в багатьох конкретних випадках знати склад залишкових газів більш важливо, ніж його тиск (бо, наприклад, присутність активних газів ускладнює вивчення властивостей поверхонь твердих тіл, а присутність важких молекул небажана в прискорювачах елементарних частинок). Вимірювання одного лише повного тиску в цих випадках недостатньо, необхідно знати повний склад газу та тиск його складових (так звані парціальні тиски). Тому поряд з розвитком засобів вимірювання повного тиску в умовах вакууму, розроблялися прилади для визначення парціальних тисків залишкових газів.

З цією метою застосовуються прилади, що називаються мас-спектрометрами і пристосовані для вивчення складу залишкових газів у вакуумній системі. Іноді прилади цього типу називають газоаналізаторами, і вони використовуються або для безпосереднього вимірювання парціальних тисків (без попереднього градуювання), або для визначення якісного складу залишкових газів. Газоаналізатори відрізняються від звичайних мас-спектрометрів підвищеною чутливістю за рахунок більш низької роздільної здатності та обмеженості діапазону мас, які аналізуються.

Утворення іонів в мас-спектрометрі відбувається в джерелі іонів, аналогічно іонізаційним манометрам, шляхом іонізації газу потоком електронів. Іони екстрагуються за допомогою відповідних електростатичних полів, потрапляють в аналізуючий пристрій, де вони сепаруються і потім реєструються в вимірювальному блоці. Як правило, використовується одноколекторна система реєстрації іонів, тому сканування мас-спектра по всьому діапазону мас відбувається шляхом варіювання одного з параметрів аналізатора, наприклад, інтенсивності електричного чи магнітного поля. Цей метод дозволяє, в принципі, виділяти однакові іони і, якщо струм колектора

відкалібровано, вимірювати парціальний тиск відповідного газу (добуток висоти піку на чутливість мас-спектрометра для кожного конкретного газу є мірою парціального тиску).

На практиці все набагато складніше. В просторі іонізації утворюються не тільки однозарядні, але й двозарядні іони, а також відбувається часткова дисоціація складних молекул. Розділення іонів в аналізаторі залежить від відношення маси іона до його заряду, тому у випадку багатоатомного газу аналізатор буде давати декілька піків (для кожного значення відношення маси іона до його заряду). Крім того, для іонів різних газів відношення їхніх мас до зарядів можуть бути однаковими, наприклад, N_2^+ і CO^+. Таким чином якісний аналіз не викликає ускладнень, тоді як визначення відносного вмісту кожного газу і, відповідно, його парціального тиску, з достатнім ступенем точності є досить складним завданням.

2.1.2. Класифікація мас-спектрометрів

Як вказувалося вище, розділення іонів в мас-спектрометрах відбувається в залежності від співвідношення між масою іона та його зарядом. Для цього використовується різниця швидкостей руху іонів різних газів, що пройшли однакову різницю потенціалів, тобто отримали однакову кінетичну енергію $\frac{Mv^2}{2} = Uq$, звідки отримуємо вираз для швидкості іона:

$$v = \sqrt{2Uq/M}\,, \qquad (2.1)$$

де U – різниця потенціалів, M – маса іона, q – його заряд в одиницях елементарного електричного заряду. Видно, що швидкість іона визначається відношенням M/q. Це відношення називають “масовим числом іона”

Для однозарядних іонів q=1, тому масові числа співпадають з їх молекулярними масами (в цілих числах) і виражаються в атомних одиницях маси (атомна одиниця маси (а.о.м.) дорівнює $1/12$ маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C). Іноді за 1 а.о.м. приймають $1/16$ маси основного ізотопу кисню ^{16}O. Варто зазначити, що кількість однозарядних іонів набагато більша, ніж кількість всіх іонів з кількістю зарядів, що відрізняється від одиниці. Тому часто вважають $M/q = M$.

В залежності від того, який принцип покладено в основу процесу розділення іонів, розрізняють декілька типів мас-спектрометрів.

Класифікувати мас-спектрометри можна по різному, наприклад, їх можна розділити на:

- статичні, в яких час не впливає на процес розділення іонів, та
- динамічні, в яких фактор часу має принципове значення.

Можна поділяти мас-спектрометри за траєкторією руху заряджених частинок (коло, циклоїда, спіраль, прямолінійний рух).

Нарешті, можлива класифікація на основі тих величин, які використовуються для вимірювальних цілей. При розділенні за цим принципом розрізняють:

- магнітні мас-спектрометри, в яких кривизна траєкторії залежить від маси іона;
- резонансні мас-спектрометри, в яких використовується унікальність резонансних частот іонів, що мають різні маси;
- часпролітні мас-спектрометри, що базуються на унікальності часу, який необхідний іонам з різними масами для прольоту однієї й тієї ж відстані.

Крім цих найпоширеніших мас-спектрометрів відомі десорбційний мас-спектрометр, в якому вимірюється тиск газів, що десорбуються з нитки розжарення при зростанні її температури, а також прилади для контролю парціальних тисків окремих компонент газової суміші.

2.1.3. Основні параметри мас-спектрометрів

Параметри мас-спектрометрів залежать, головним чином від таких факторів, як ефективність іонізації та екстрагування іонів, ступінь розділення іонного пучка за масами та ефективність уловлювання та реєстрації іонів. Особливе значення мають такі робочі параметри мас-спектрометрів, як діапазон мас, що аналізуються, діапазон робочих тисків, роздільна здатність, чутливість, поріг чутливості та відносна чутливість.

Діапазон мас, що аналізуються, та діапазон робочих тисків досить очевидні і наводяться у вигляді абсолютних величин безвідносно до роздільної здатності або чутливості. Діапазон робочих тисків всіх мас-спектрометрів обмежений, по суті, одними й тими ж причинами. Нижня межа робочого діапазону визначається складністю виділення невеликого піку робочого газу над рівнем фона. Верхня межа робочого діапазону визначається відхиленням від лінійності закону залежності іонного струму компоненти, яка аналізується, від тиску.

Роздільною здатністю є здатність приладу розділяти іони з молекулярними масами, що мало відрізняються між собою, і визначається як відношення масового числа M до найменшої розділюваної зміни масового числа ΔM, тобто дорівнює $M/\Delta M$. Таким чином на роздільну здатність можуть впливати масове число, і, певною мірою, відносні висоти піків мас-спектра. На практиці, визначення роздільної здатності спрощується, якщо прийняти ΔM =1 а.о.м. В цьому випадку кажуть про розділення піків з цілочисельними масами (наприклад, піків, які відповідають масам M та M+1). При роздільній здатності приладу $M/\Delta M$ =50 можуть бути розділеними сусідні піки мас 50 та 51 або 100 та 102, але маси 100 та 101 вже не можуть бути розділеними.

Щоб отримати весь спектр залишкового газу в вакуумній системі (від водню до важких вуглеводнів, які є продуктами розкладу масел) досить мати мас-аналізатор з роздільною здатністю в межах 100 – 150. Найбільшу роздільну здатність мають мас-спектрометри з магнітним розділенням іонів.

Поняття розділення двох сусідніх піків не має універсального визначення, і, як правило, використовуються два наступні підходи. Розглядаються два піки

однакової висоти, які відповідають масам *M* та *M*+1 та перекриваються, і вимірюється висота “сідловини” між ними відносно висоти піка (в %, рис. 2.1, **а**).

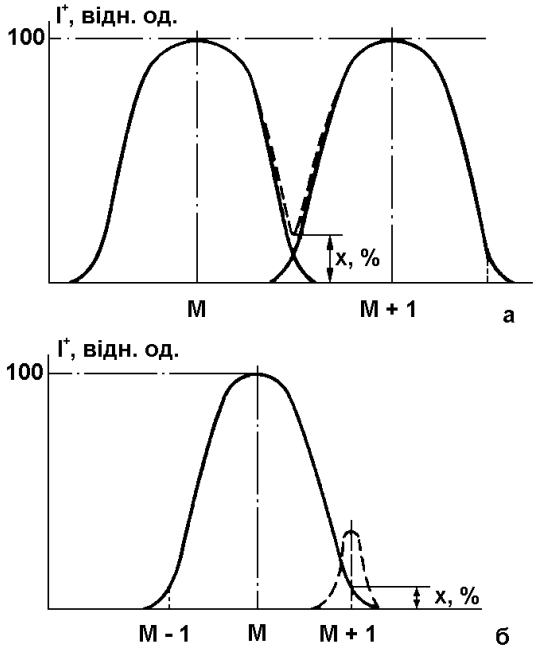

Рис. 2.1. Ілюстрація двох методів визначення роздільної здатності

Якщо потрібна висока точність вимірів, особливо у випадку піків різної висоти, то для розділення вважається достатньою 1 – 2%-ва “сідловина”, а при якісному аналізі допускається “сідловина” і в 50%. Найчастіше в якості умови розділення приймається 10%-ва “сідловина” між двома піками, що перекриваються. Таким чином, роздільна здатність мас-спектрометра визначається як здатність розділення двох сусідніх піків з цілочисельними масами при 10%-вій “сідловині” в діапазоні мас 2 – 200 а.о.м. Через те що для розділення мас вимагається найвище розділення, то в цьому випадку кажуть, що розділення приладу складає 200 одиниць (при 10%-вій “сідловині”).

Інший підхід до визначення роздільної здатності пов′язаний з вимірюванням (в %) внеску піку, що відповідає масі *M*, в піки сусідніх мас *M*-1 та *M*+1 (рис. 2.1, **б)**. Роздільну здатність мас-спектрометра по двох визначеннях можна оцінити шляхом аналізу форми піка одинарного іона масою М та вимірювання ширини піка на деякій його висоті. В цьому випадку роздільна здатність визначається як відношення маси іона до ширини піка. Через те, що ширина піка на різній висоті різна, то роздільну здатність визначають на половині висоти та на рівні 1/10 від максимальної висоти піка.

Чутливість мас-спектрометра визначається як відношення іонного струму, створюваного іонами даного газу, до парціального тиску цього газу в джерелі іонів. Це визначення відрізняється від визначення чутливості, прийнятого для іонізаційних манометрів, бо чутливість мас-спектрометра залежить від сили іонізуючого електронного струму. Однак для більшості мас-спектрометрів робочі режими джерела електронів оптимізовані та вибрані таким чином, щоб наведене визначення чутливості було достатньо справедливим. Слід зазначити, що чутливість мас-спектрометра в різних діапазонах спектра різна в зв′язку з різною ефективністю іонізації та відмінністю інших факторів. Тому чутливість співставляють певному газу (як правило, азоту). Чутливість більшості мас-спектрометрів нижча, ніж іонізаційних манометрів. Це пояснюється малими розмірами джерела електронів, яке повинно створювати практично моноенергетичний пучок іонів. Але завдяки гарному екрануванню колектора в мас-спектрометрах відсутній фоновий струм, викликаний рентгенівським випромінюванням, тому використовуючи електронний помножувач, можна підвищити чутливість приладу. Мінімальний іонний струм, який можна реєструвати, визначає мінімальний парціальний тиск газу pmin, який може бути виміряний приладом (поріг чутливості). В цьому випадку відносна чутливість визначається як відношення pmin парціального тиску даного газу до загального тиску суміші залишкових газів. При отриманні надвисокого вакууму достатньо виміряти парціальні тиски компонентів залишкового газу, що складають 1% повного тиску, який можна досягти в вакуумній системі. Так, якщо повний тиск дорівнює 10^{-8} мм рт. ст., то поріг чутливості мас-спектрометра повинна складати ~ 10^{-10} мм рт. ст.

2.1.4. Спектр мас та його розшифрування

На рис. 2.2 наведено мас-спектрограму одного з мас-спектрометрів, на якій показано залежність вихідного сигналу приладу I_i від масового числа M деяких газів. Мас-спектрограму отримано при плавній неперервній розгортці по масам та неперервному запису вихідного сигналу.

Амплітуди піків іонних струмів, наведених на рис. 2.2 пропорційні парціальним тискам окремих компонентів, силі іонізуючого електронного струму та чутливості мас-спектрометра до відповідного компонента суміші газів:

$$I_i = S_M \alpha_{\text{г}} I_e p \,, \tag{2.2}$$

де I_i – амплітуда піку; S_M – чутливість приладу по азоту; $\alpha_{\text{г}}$ – відносна чутливість; I_e – електронний іонізуючий струм; p – парціальний тиск компоненти суміші.

В мас-спектрометрах, наприклад, в омегатронному, піки іонних струмів певних масових чисел виділяються над рівнем фонового струму. Фоновий струм виникає завдяки таким чинникам: розсіяння іонів в камері аналізатора, недостатнє фокусування електронного та іонного променя, нестабільність джерел живлення, наводки та шуми в колі підсилення. Зрозуміло, що відлік піку робиться від середнього рівня фону.

Відносна чутливість мас-спектрометрів до різних газів пропорційна ймовірності іонізації газів та практично співпадає з відносною чутливістю іонізаційних манометрів. Існують загальні явища, які впливають на вигляд мас-спектрограми.

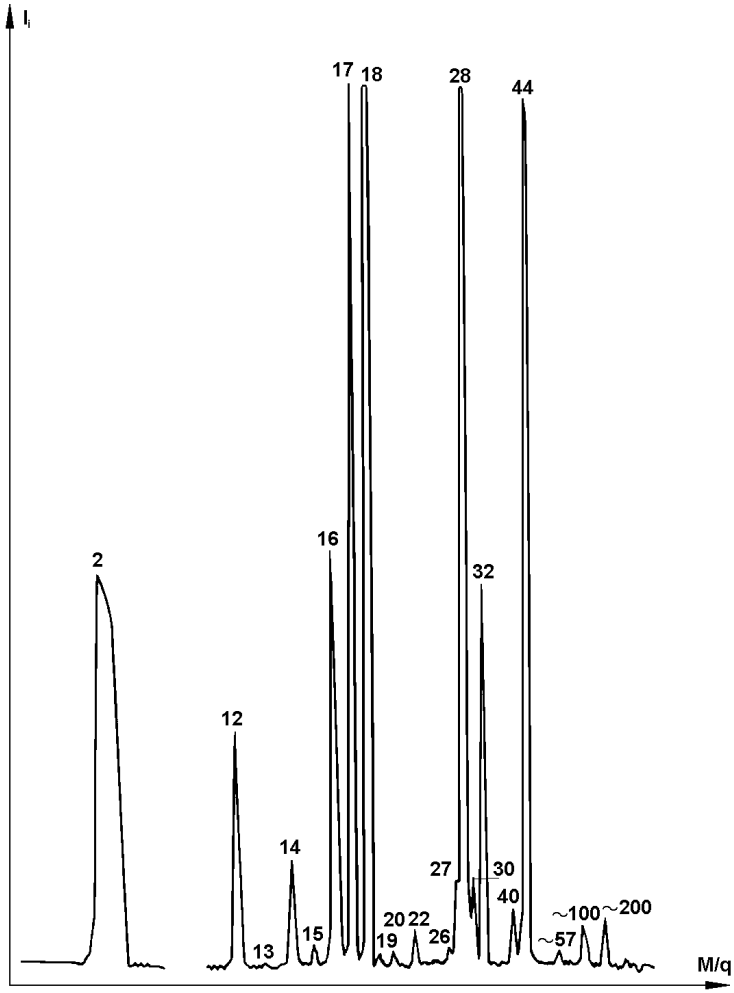

Рис. 2.2. Типовий спектр мас

Електронний промінь та розжарений катод викликають дисоціацію складних молекул газу на більш прості складові, які також іонізуються та дають в спектрі відповідні піки іонів. Наприклад, в спектрі CO_2 спостерігаються піки CO_2^+, CO^+, C^+, O^+, O_2^+.

Пік з одним і тим же масовим числом може належати різним речовинам. Масове число 16 належить як метану CH_4^+, так і атомарному кисню O^+, масове число 28 – азоту N_2^+ та окислу вуглецю CO^+. Розрізняти їх можна лише за наявності в спектрі додаткових піків відповідних компонентів.

Органічні сполуки дають в спектрі велику кількість уламкових піків. У складних сполук переважають уламкові піки, за якими можна з певним ступенем наближення скласти лише уявлення про початкові продукти. Погане видалення органічних розчинників після промивання апаратури дає найбільший пік для етилового спирту і діетилового (сірчаного) ефіру в районі масових чисел 31, а для ацетону – в районі масового числа 43.

Мінеральні масла дифузійних насосів дають піки сполук, до складу яких входить вуглець, починаючи з метанових похідних до молекулярної маси самих масел.

Наявність кисню в спектрі залишкових газів герметичних вакуумних систем не є характерною. Кисень з завжди присутніми в приладі вуглецевими забрудненнями дає переважно CO (M=28) та CO_2 (M=44). Натікання в камеру атмосферного повітря через місце натікання дає паралельне зростання піків азоту (M=28), кисню (M=32) та аргону (M=40).

Після встановлення робочого режиму мас-спектрометра проводиться його градуювання – визначення чутливості приладу до різних газів. В систему з датчиком мас-спектрометра послідовно напускають ряд відомих газів. При декількох значеннях тиску напущеного газу визначається чутливість - відношення приросту вихідного сигналу мас-спектрометра до відповідного приросту тиску даного газу. Тиск газу в діапазоні 10^{-4} – 10^{-10} мм рт. ст. найбільш зручно визначати по іонізаційному манометру. Визначивши вказаним чином середню чутливість мас-спектрометра по одному газу, можна підрахувати його орієнтовну відносну чутливість для інших газів.

Одночасно відмічають місце піків іонів даного газу на мас-спектрограмі (хронотрон) або робочі параметри: наприклад, частоти для омегатрона, при яких на колектор цього мас-спектрометра потрапляють іони з даним масовим числом. Додатково треба відмітити положення або робочі параметри для деяких характерних піків іонів: пари води (масові числа 18 та 17) в непрогрітій системі, водню (масове число 2) в системі з паромасляними насосами. Знаючи місце розташування або робочі параметри приладу для піків іонів з відомими масовими числами, можна визначити місця або робочі параметри піків іонів з іншими масовими числами.

2.2. Статичні мас-спектрометри

2.2.1. Мас-спектрометри з розділенням іонів в магнітному полі

Статичні магнітні мас-спектрометри базуються на просторовому розділенні моноенергетичного пучка іонів в однорідному поперечному магнітному полі. В процесі газового аналізу виконуються наступні основні операції: створення іонів, прискорення іонів та формування іонного пучка, розділення іонів за масовими числами та вимірювання інтенсивності іонного струму.

На рис. 2.3 наведено структурну схему магнітного статичного мас-спектрометра з відхиленням іонів на кут 180°.

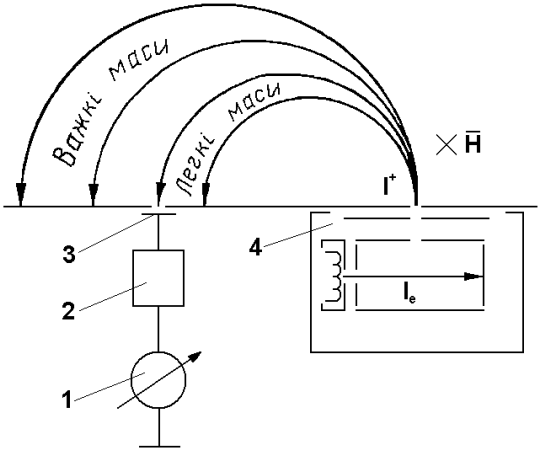

Рис. 2.3. Структурна схема магнітного статичного мас-спектрометра з відхиленням іонів на кут 180°

Іони утворюються шляхом бомбардування електронами нейтральних молекул газу в джерелі іонів **4** за рахунок струму термоемісії з вольфрамового катода. Все джерело іонів знаходиться під негативним потенціалом відносно корпусу (~ -1 кВ), який виштовхує іонний пучок в простір дрейфу. Позитивні іони, пройшовши однакову прискорюючу напругу, входять в простір дрейфу у відповідності з (2.1) з швидкостями

$$v \sim \sqrt{\frac{q}{M}} .$$

В просторі дрейфу, де діє поперечне магнітне поле з напруженістю *H*, під дією сили Лоренца $F_1 = qvH$ позитивні іони рухаються в напрямку, який визначається правилом лівої руки, по колам постійних радіусів *R*. При цьому доцентрова сила Лоренца врівноважується відцентровою силою $F_2 = \frac{Mv^2}{R}$.

З умови рівності сил $F_1 = F_2$ знаходиться вираз для визначення радіуса траєкторії іонів:

$$R = \frac{Mv}{qH}, \tag{2.3}$$

який з врахуванням (2.1) можна переписати в іншому вигляді:

$$R = \frac{1}{H}\sqrt{\frac{2UM}{q}} . \tag{2.4}$$

Таким чином радіус траєкторії іона прямо пропорційний квадратному кореню з відношення маси іона до його заряду. Розв′язуючи рівняння (2.4) відносно M/q, отримаємо вимірювальне рівняння статичного мас-спектрометра з магнітним відхиленням:

$$\frac{M}{q} = \frac{R^2 H^2}{2U}. \qquad (2.5)$$

В результаті взаємодії з магнітним полем на колектор **3** потрапляють тільки ті іони, радіус траєкторії яких відповідає положенню щілини в діафрагмі перед колектором. Змінюючи радіус траєкторії іона *R* за рахунок зміни прискорюючої напруги *U* або напруженості магнітного поля *H*, можна створювати умови для попадання на колектор іонів з різними масовими числами. Іонний струм колектора після підсилювача **2** вимірюється вихідним приладом **1**.

В розглянутій схемі аналізатора іони, як вказувалося вище, відхиляються на кут 180°. На практиці значення кутів відхилення можуть бути як більші, так і менші за 180°.

На рис. 2.4 показана структурна схема мас-спектрометра з секторним магнітним полем. В приладах такого типу використовується принцип фокусування, згідно з яким вихідна щілина джерела іонів **1**, вершина секторного магнітного поля **2** та вхідна щілина колектора **3** знаходяться на одній прямій, а основний іонний пучок падає нормально до границі сектора розділення.

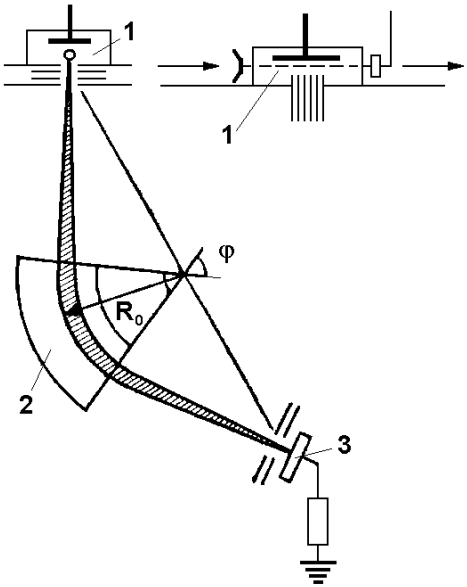

Рис. 2.4. Структурна схема мас-спектрометра з секторним магнітним полем

Кут сектора магнітного поля вибирають рівним 60° або 90°. Така система подібна до збираючої лінзи з фокусною відстанню $f = R_0 / \sin\varphi$ в комбінації з призмою, що має кут заломлення φ та дозволяє більш досконало фокусувати іони.

Для розглянутих мас-спектрометрів (рис. 2.3 та 2.4) роздільна здатність залежить від геометрії приладу та розширення іонного пучка:

$$\rho_M = \frac{M}{\Delta M} = \frac{R}{S_1 + S_2 + \sigma(R)}, \tag{2.6}$$

де S_1 та S_2 - ширини щілин на виході з джерела іонів та перед колектором іонів відповідно; $\sigma(R)$ - сумарне розширення іонного пучка в площині щілини S_2 внаслідок аберацій. Аберації є наслідком розкиду іонів однакової маси за швидкостями, неоднорідності в розподілі магнітного поля по висоті іонного пучка, впливу просторового заряду і т. ін. Тому на реальних мас-спектрограмах піки окремих мас спадають до нульової лінії не різко, а з деяким розширенням., що ускладнює точне визначення величини ΔM. На практиці прийнято вимірювати ширину піка на половині його висоти. В діапазоні масових чисел від 2 до 150 роздільна здатність на половині висоти піка спектру $\rho \geq 50$.

Верхня межа робочих тисків для магнітних статичних мас-спектрометрів складає 10^{-4} мм рт. ст. і визначається умовою постійності коефіцієнта чутливості приладу, а нижня межа – 10^{-10} мм рт. ст. – фоновими струмами. Поріг чутливості дорівнює 10-3% і залежить від рівня шумів електрометричного підсилювача або помножувача та фонового мас-спектру приладу.

2.2.2. Мас-спектрометр з циклоїдним фокусуванням (трохотрон)

Принцип роботи трохотрона наведено на рис. 2.5.

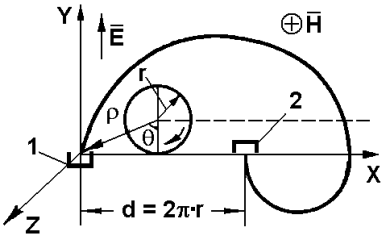

Рис. 2.5. Траєкторія іона в мас-спектрометрі з циклоїдним фокусуванням

В джерелі іонів **1** створюються іони, які під дією схрещених електричного та магнітного полів фокусуються за напрямком та енергією (подвійне фокусування) та спрямовуються до колектора **2**. Якщо магнітне поле направлене вздовж осі *Z*, а електричне – вздовж осі *Y*, то, записуючи проекції рівняння руху іонів

$$M\bar{a} = q\bar{E} + q\left[\bar{v} \times \bar{H}\right] \tag{2.7}$$

на осі координат *X* та *Y*, отримаємо

$$\begin{aligned} M\frac{d^2x}{dt^2} &= qH\frac{dy}{dt} \\ M\frac{d^2y}{dt^2} &= qE - qH\frac{dx}{dt} \end{aligned}, \tag{2.8}$$

де *M*, *q*, *v*, *a* – маса, заряд, швидкість та прискорення іона, *E* – напруженість електричного поля; *H* – напруженість магнітного поля; *t* – час.

За початкових умов t=0, x=y=0, v=v_0 інтегрування диференційних рівнянь (2.8) призводить до параметричного рівняння подовженої циклоїди (трохоїди)

$$\begin{aligned} x &= r\theta - \rho\sin\theta \\ y &= r - \rho\cos\theta \end{aligned}, \qquad (2.9)$$

яку буде описувати кінець радіус-вектора ρ при котінні кола радіусом r без ковзання вздовж осі X, причому

$$r = \frac{ME}{qH^2}, \rho = r\sqrt{1+\left(v_0 H/E\right)^2}, \qquad (2.10)$$

а θ - кут між радіус-вектором ρ та напрямком осі Y.

З наведеної на рис. 2.5 траєкторії видно, що період трохоїди d, тобто відстань від джерела іонів до щілини колектора, для іона, який розділяється, дорівнює

$$d = 2\pi r = 2\pi\frac{ME}{H^2}. \qquad (2.11)$$

Таким чином, розгортку за масами в мас-спектрометрі з циклоїдним фокусуванням можна здійснювати зміною напруженості електричного або магнітного полів. Хоча величина радіус-вектора ρ, як видно з виразу (2.10) залежить від початкової швидкості іона, вона не впливає на період трохоїди. Тому початковий розкид енергій іонів, які аналізуються в трохотроні, не буде впливати на величину теоретичної роздільної здатності $M/\Delta M$, яка в цьому випадку оцінюється з співвідношення

$$M/\Delta M = d/\Delta d = \frac{d}{S_1 + S_2}, \qquad (2.12)$$

де S_1 та S_2 – ширини вихідної щілини джерела іонів та вхідної щілини колектора.

Перевагою мас-спектрометрів з циклоїдним фокусуванням порівняно з іншими статичними мас-спектрометрами, що використовуються для масового аналізу залишкових газів, є досить висока роздільна здатність (~ 100) при порівняно невеликих габаритах і більш низький поріг чутливості (10^{-11} – 10^{-12} мм рт. ст.). Крім того, конструктивні особливості приладу дозволяють використовувати його для аналізу молекулярного складу газів та речовин, які легко конденсуються, з молекулярною масою від 12 до 150 а.о.м.

2.2.3. Панорамний мас-спектрометр (фарвітрон, лінійний резонансний мас-спектрометр)

Панорамний мас-спектрометр (фарвітрон) відноситься до статичних мас-спектрометрів для визначення парціальних тисків. Розділення іонів за масовими числами в ньому здійснюється по частоті коливань іонів в електростатичному полі з параболічним розподілом потенціалу. Залежність частоти коливань іонів від масового числа в такому полі може бути записана в такому вигляді

$$f = k\sqrt{\frac{U}{M}}, \qquad (2.13)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який визначається геометрією мас-спектрометра; U – напруга на центральному електроді електростатичного поля з параболічним розподілом потенціалу; M – масове число іона.

Структурна схема панорамного мас-спектрометра показана на рис. 2.6.

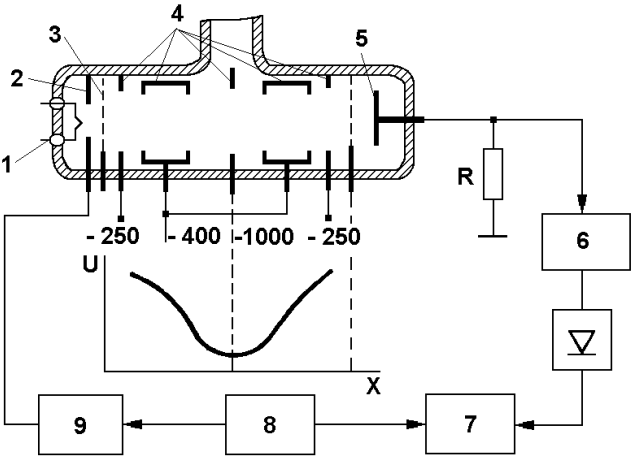

Рис. 2.6. Структурна схема панорамного мас-спектрометра (фарвітрона)

Електронний струм між катодом **1** та сітчастим анодом **3** проходить через діафрагму – модулятор **2**. Позитивні іони, які утворилися в результаті бомбардування електронами нейтральних молекул залишкових газів, прискорюються в напрямку електростатичного поля, утвореного електродами **4**.

Модулюючи електронний струм з частотою коливань іонів, які мають задані масові числа згідно з (2.13), можна створити в електростатичному аналізаторі пакет, кількість іонів в якому безперервно збільшується після кожного періоду іонізуючого електронного струму. Отриманий пакет іонів, що коливається, індукує в колі колектора **5** наведений струм, який є мірою об′ємного заряду іонів, які аналізуються.

Пакет іонів, частота коливань якого співпадає з частотою напруги модулюючого електрода, називається резонансним. Тому іноді фарвітрон називають лінійним резонансним мас-спектрометром. Сигнал підсилюється високочастотним підсилювачем **6** та через демодулятор надходить на вертикальну відхиляючу систему осцилографа **7**. Горизонтальне відхилення в осцилографі здійснюється генератором розгортки **8** на частоті 50 Гц, який синхронізує горизонтальну розгортку осцилографа з часовою розгорткою високочастотної напруги генератора **9**, підключеного до модулюючого електрода **2**. На екрані електронно-променевої трубки осцилографа можна одночасно спостерігати весь спектр газів.

Для забезпечення сталості кількості періодів модуляції під час реєстрації сигналу, створюваного іонами довільної маси, розгортку частоти здійснюють за законом $f = \frac{a}{t^b}$; a та b – сталі; t – час.

Підбиранням показника степені *b* можна забезпечити однозначність між вихідним сигналом та парціальним тиском різних газів.

Роздільна здатність панорамного мас-спектрометра невелика (10 - 20) і в першому наближенні пропорційна відношенню амплітуд постійної напруги на центральному електроді та змінної напруги на електроді **2**. Діапазон масових чисел 2 – 200, діапазон робочих тисків – 10^{-5} – 10^{-9} мм рт. ст.

Панорамний мас-спектрометр не можна називати вимірювачем парціальних тисків в повному розумінні цього слова, тому що при порівняно великих парціальних тисках просторовий заряд іонів сильно викривляє хід градуювальних кривих. Ним можуть бути зареєстровані компоненти залишкових газів, тиск яких складає на менш ніж 3% від загального тиску в робочому інтервалі від 10^{-5} до 10^{-8} мм рт. ст.

В спектрі мас панорамного мас-спектрометра в процесі роботи можуть виникати фальшиві піки, які відповідають масовим числам, що в чотири рази більші або менші вимірюваної маси, але їх величина не перевищує 20% основного піка.

Не дивлячись на невисоку роздільну здатність та зазначені недоліки, панорамний мас-спектрометр є зручним індикатором парціальних тисків і знаходить широке застосування в зв′язку з простотою конструкції та можливістю аналізу швидкоплинних процесів, коли відомо якісний склад залишкових газів.

2.3. Динамічні мас-спектрометри

2.3.1. Загальні зауваження

Одним з недоліків статичних мас-спектрометрів є складність під′єднання їх до вакуумної системи. Датчик такого приладу повинен не тільки не змінювати склад газу у відкачуваному об′ємі, але й правильно вимірювати його. Для цього мас-спектрометр потрібно під′єднувати до вакуумної системи безпосередньо, уникаючи з′єднувальних комунікацій, де можуть існувати перепади тисків. При використанні статичних мас-спектрометрів цю основну вимогу не завжди вдається виконати. Тому були створені більш прості та зручні пристрої, які за наявності високочастотного електричного поля отримали назву динамічних. До них відносяться омегатрон, топатрон, хронотрон, електричний фільтр мас та інші.

Основною перевагою мас-спектрометрів динамічного типу є портативність, простота конструкції та надійність в роботі.

2.3.2. Циклотронний мас-спектрометр (омегатрон)

Омегатрон є одним з найбільш поширених мас-спектрометрів.

Принцип дії омегатрона базується на використанні особливостей руху іонів під дією взаємно перпендикулярних постійного магнітного поля з напруженістю *H* від зовнішнього магніту та високочастотного електричного поля напруженістю $E = E_0 \sin \omega t$.

На рис. 2.7 наведено схему циклотронного мас-спектрометра.

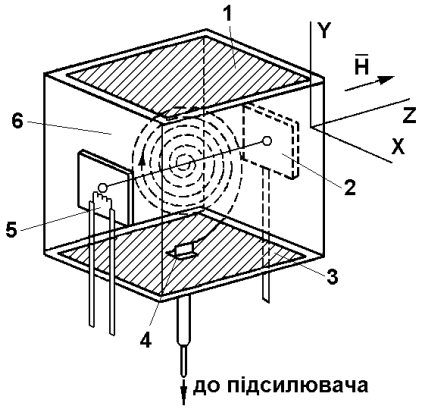

Рис. 2.7. Схема циклотронного мас-спектрометра (омегатрона)

Пучок електронів, емітованих катодом **5**, прискорений до енергії в декілька сотень електрон-вольт та сфокусований осьовим магнітним полем, проходить через камеру іонізації та потрапляє на колектор електронів **2**. Позитивні іони з різними масовими числами, які утворилися на шляху електронного пучка потрапляють під одночасну дію взаємно перпендикулярних полів – постійного магнітного з напруженістю *H* та високочастотного електричного поля $E = E_0 \sin \omega t$, прикладеного між пластинами **1** та **3**. Під дією цих полів іони рухаються в площинах, перпендикулярних осі *Z*.

Рівняння руху іонів в ідеальному омегатроні можна записати у вигляді

$$M\frac{d^2x}{dt^2} = -q\frac{dy}{dt}H;\ M\frac{d^2y}{dt^2} = qE_0 \sin \omega t + q\frac{dx}{dt}H;\ M\frac{d^2z}{dt^2} = 0\ . \quad (2.14)$$

Розв′язок рівнянь руху іонів, які вилітають з різних точок осі з швидкостями, близькими до нуля (*t*=0, *v*=0), дає рівняння траєкторії іонів

$$r = \frac{E_0}{H(\omega - \omega_ц)} \sin \frac{1}{2}(\omega - \omega_ц)t\ , \quad (2.15)$$

де $\omega_ц$ – так звана циклотронна частота, яка визначається рівнянням

$$\omega_ц = \frac{2\pi}{T_ц}\ , \quad (2.16)$$

де

$$T_ц = \frac{2\pi r}{v} \quad (2.17)$$

це час пробігу (період обертання) іона, який має масу *M* та швидкість *v*, по колу довжиною $2\pi r$ з радіусом

$$r = \frac{Mv}{Hq}\ . \quad (2.18)$$

Підстановка виразів (2.17) та (2.18) в формулу (2.16) дає

$$\omega_ц = \frac{Hq}{M}. \qquad (2.19)$$

При $\omega=\omega_ц$ рівняння (2.15) приймає вигляд

$$r = \frac{E_0}{2B} t. \qquad (2.20)$$

В цьому випадку траєкторії іонів мають форму спіралі, яка розкручується; це означає, що радіус їх траєкторії росте з часом *t*, а іон споживає енергію високочастотного електричного поля.

Якщо на нижній пластині **3** встановлено колектор **4** (він має вигляд металевої смужки, перпендикулярної до площини спіралі), то іони, які рухаються з циклотронною частотою, будуть ним реєструватися. Такі іони називаються резонансними. Траєкторії нерезонансних іонів змінюються з часом, а їх максимальний радіус описується виразом

$$r_{\max} = \frac{E_0}{H(\omega - \omega_ц)}. \qquad (2.21)$$

Якщо колектор розміщено на відстані $r>r_{\max}$, то ці іони на нього не потраплять. Вони не споживають енергію високочастотного поля, а їх траєкторії замикаються поблизу осі, біля якої вони утворилися (на відстані від колектора). Просторовий заряд, утворений нерезонансними іонами, поступово розсіюється та рекомбінує на пластинах діелектрика (уловлюючі пластини **6**).

Замінивши в формулі (2.19) кутову частоту $\omega_ц$ на лінійну частоту $f_ц$, отримаємо

$$f_ц = \frac{\omega_ц}{2\pi}.$$

В постійному магнітному полі $\omega_ц$=const, тому шкала масових чисел при розгортці по частоті - гіперболічна.

Плавно змінюючи частоту *f* високочастотного поля, можна створювати умови резонансу для іонів різної маси та отримати таким чином спектр мас.

Вимірювання іонного струму, що проходить через колектор, здійснюється електрометричним підсилювачем.

Роздільна здатність омегатрона обернено пропорційна масі іона *M*

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{qH^2 r_{кол}}{2E_0 M}, \qquad (2.22)$$

де $r_{кол}$ – відстань від осі приладу (електронного променя) до колектора іонів; E_0 – амплітудне значення напруженості високочастотного електричного поля.

Таким чином, чим менша маса іона, тим вища роздільна здатність омегатрона, і навпаки. При зростанні *M* реально вдається досягнути для ΔM=1 а.о.м. значення роздільної здатності 35 – 41.

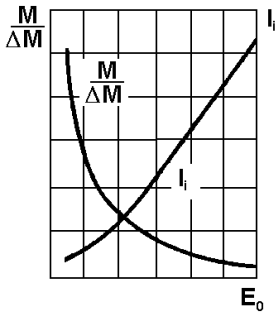

Рис. 2.8. Залежність роздільної здатності та струму резонансних іонів омегатрона від амплітуди напруженості високочастотного поля

Типова залежність роздільної здатності та струму резонансних іонів I_i від амплітудного значення напруженості високочастотного поля E_0 має вигляд, наведений на рис. 2.8.

Повна довжина шляху L резонансного іона до його попадання на колектор визначається виразом

$$L = r_0^2 H^2 / E_0 M = 2 r_0 M / \Delta M \cdot \qquad (2.23)$$

При роздільній здатності ~20 та відстані від осі електронного променя до колектора іонів r_0=1.5 см шлях L досягає значення ~60 см. Тому омегатрон стійко працює тільки при тисках, нижчих за 10^{-5} мм рт. ст., коли середня довжина вільного пробігу іона λ_i перевищує L. При більш високих тисках можуть мати місце зіткнення іонів з атомами залишкових газів, що призводить до розсіювання іонів і викривлення показів приладу.

Нижня границя вимірюваних омегатроном парціальних тисків окремих газів в умовах високого вакууму досягає 10^{-12} мм рт. ст., а роздільна здатність може бути доведена до 100 і більше.

Коефіцієнт чутливості по азоту при електронному струмі 10 мкА лежить в межах $(4 \div 10)\cdot 10^{-9}$ А/мм рт. ст.

При великих електронних струмах чутливість зменшується, бо зростає просторовий заряд нерезонансних іонів. Відносна чутливість приладу (по азоту) залежить від роду газу.

Максимальний робочий тиск омегатрона $(1 \div 4)\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст, мінімальний – 10^{-10} мм рт. ст.

На рис. 2.9 наведено спектр мас залишкових газів, отриманий за допомогою омегатрона.

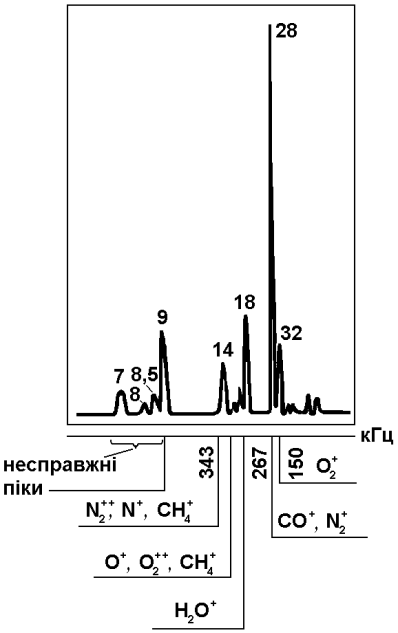

Рис. 2.9. Спектр мас залишкових газів, отриманий за допомогою омегатрона

Як видно з рисунка, омегатрон іноді реєструє фальшиві піки на масах *M*/2. Наприклад пара води, крім піку з масою 18 дає пік з масою 9. Для відокремлення фальшивих піків використовують їх монотонну залежність від амплітудного значення напруженості високочастотного електричного поля, в той час, як істинні піки залежать від E_0 резонансно.

2.3.3. Часпролітний мас-спектрометр (хронотрон)

Робота часпролітного мас-спектрометра базується на принципі розділення іонів різної маси за часом прольоту в вільному від електричного та магнітного полів просторі. Часпролітний мас-спектрометр часто називають також імпульсним мас-спектрометром або хронотроном.

Принципова схема будови камери-датчика хронотрона наведена на рис. 2.10.

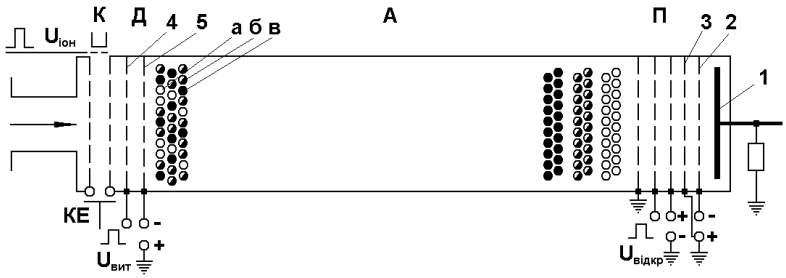

Рис. 2.10. Камера час-пролітного мас-спектрометра (хронотрона)
а- іони масою M_1; б – іони масою M_2; в – іони масою M_3; Д – джерело іонів;
П – приймач іонів; А – аналізатор; К – катод; КЕ – колектор електронів;
$U_{вит}$ – витягуюча напруга; $U_{відкр}$ – відкриваюча напруга; 1 – колектор іонів;
2 – антидинатронна сітка; 3 – супресорна сітка; 4 – витягуюча сітка;
5 – прискорююча сітка

Джерело іонів **Д** видає в аналізатор – простір дрейфу **А** – пакети іонів. Пакет іонів можна отримати як імпульсною іонізацією електронним потоком шляхом подачі імпульсу $U_{іон}$ тривалістю 10^{-7} – 10^{-8} с та частотою до 10 кГц, так і подачею на виштовхуючий електрод або витягаючу діафрагму **4** імпульсу напруги $U_м$ тієї ж тривалості при постійному електронному потоці. Пройшовши прискорюючу напругу $U_{приск}$, яка подається на сітку **5**, іони рухаються в аналізаторі **А** в бік колектора іонів **1** за інерцією, при цьому швидкість v руху окремих іонів залежить від їх енергії та масового числа. Час прольоту іонів t від джерела іонів **Д** до приймача іонів **П** вздовж всього простору дрейфу **А** довжиною l визначається з рівняння

$$t = \frac{l}{v} = l\sqrt{\frac{M}{q}\frac{1}{2U_{приск}}}\,. \qquad (2.24)$$

В аналізаторі, рухаючись від джерела **Д** до колектора **1**, іони розділяються на групи у відповідності з їх масовими числами. Першими на колектор іонів прийдуть іони легких газів, а за ними послідовно групи іонів більш важких газів. Попадаючи на колектор іонів **1** пакети іонів створюють в його колі струм, пропорційний кількості іонів, тобто парціальному тиску. Приймачем іонів служить вторинний електронний помножувач. Тривалість імпульсу, що створює мас-спектр, дуже мала (0,1 мкс), а частота може сягати 10 кГц. Помножувач зв′язаний з широкополосним підсилювачем, вихідний сигнал якого подається на вертикально відхиляючі пластини осцилографа, частота розгортки якого синхронна з частотою повторювання іонізуючих імпульсів.

Як правило в приймачі іонів перед колектором **1** встановлюється система сіток, найближча з яких є антидинатронною (сітка **2**). Інші сітки дозволяють при необхідності із всього потоку іонів вибирати та пропускати на колектор **1** тільки іони з певним масовим числом або діапазон масових чисел. Це здійснюється подаванням на сітки відкриваючих та закриваючих імпульсів, зфазованих з іонізуючим імпульсом. Супресорна сітка **3** не пропускає на колектор розсіяні іони, енергія яких нижча за енергію іонів в пакеті.

Роздільна здатність час-пролітного мас-спектрометра визначається за формулою

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{t}{2\Delta t}\,, \qquad (2.25)$$

де Δt – час, протягом якого іони однієї маси приходять на колектор. Цей час визначається шириною пакета іонів біля колектора, тривалістю іонізуючого або витягуючого імпульсів та розкидом початкових швидкостей іонів, її збільшення пов′язане з необхідністю зменшення Δt.

Роздільна здатність часпролітного мас-спектрометра 10 – 100, діапазон мас, що реєструються – 1 – 600 а.о.м., діапазон робочих тисків – 10^{-4} – 10^{-9} мм

рт. ст. Недоліком такого мас-спектрометра є велика довжина простору дрейфу – $l \geq 0{,}5$ м.

Час-пролітний мас-спектрометр знайшов широке застосування для аналізу складу газів в високовакуумних системах, де він швидко змінюється. Суттєвою перевагою цього приладу є відсутність магнітного поля.

2.3.4. Радіочастотний мас-спектрометр

В радіочастотному мас-спектрометрі розділення іонів за масами відбувається при проходженні ними системи електродів-сіток, до яких прикладена високочастотна напруга (рис. 2.11). Іони, які вийшли з джерела **1** та мають початкову енергію U_0, потрапляють в простір з декількома групами сіток **2**, по три в кожній групі.

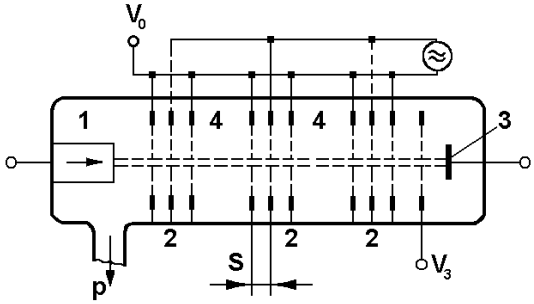

Рис. 2.11. Схематична будова датчика радіочастотного мас-спектрометра

Між крайніми та центральною сіткою кожної групи прикладена високочастотна напруга. При русі іонів в області дії високочастотного поля, в залежності від початкової фази поля одна їх частина буде отримувати додаткове прискорення, а інша, навпаки, буде гальмуватися. Пройти через всю систему сіток та перебороти затримуюче поле поблизу колектора 3 зможуть лише іони, які в високочастотному полі накопичили певної додаткової енергії. Розрахунок показує, що додаткова енергія має різкий максимум для іонів певної (резонансної) маси, яка відповідає співвідношенню

$$M = {2\pi^2 U_0}\Big/{\omega^2 S^2}, \qquad (2.26)$$

де M – масове число іона; U_0 – початкова енергія іона; ω - кутова частота змінної напруги; S – відстань між крайніми та середньою сіткою.

З виразу (2.26) випливає, що розгортка спектру мас в радіочастотному мас-спектрометрі може здійснюватися шляхом плавної зміни частоти або шляхом зміни початкової енергії іонів.

Для збільшення роздільної здатності приладу між групами сіток вводиться простір дрейфу, вільний від поля. Це призводить до того, що нерезонансні іони з масами, близькими до резонансної, які в першій групі сіток накопичили достатньо енергії, в наступні групи сіток потрапляють не в фазі і не досягають колектора.

Роздільна здатність радіочастотного мас-спектрометра визначається, в основному, розкидом початкових швидкостей іонів і в трьохкаскадному варіанті

змінюється від 20 до 100, діапазон робочих тисків приладу – 10^{-4} – 10^{-8} мм рт. ст.

Різновидом резонансного радіочастотного мас-спектрометра є прилад, який отримав назву топатрона (рис. 2.12).

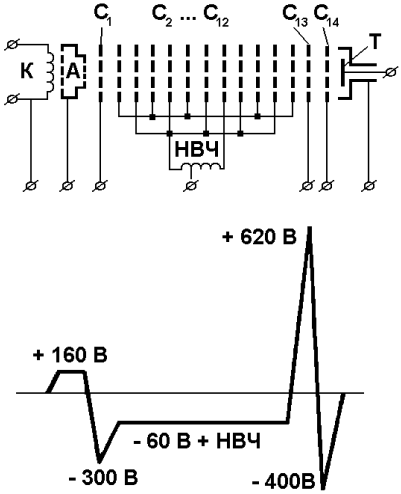

Рис. 2.12. Електродна система та розподіл потенціалу вздовж осі датчика топатрона

Тут всі 14 сіток розміщені рівномірно по довжині між іонізаційною камерою **А** та колектором іонів **Т**. Корпус камери **А** знаходиться під позитивним потенціалом по відношенню до катода **К** (~ 160 В), а сітка $\mathbf{C_1}$ має негативний потенціал ~ 300 В. Тому іонний струм в колі цієї сітки буде пропорційний загальному тиску газу в системі, аналогічно до того, як це має місце в датчику іонізаційного манометра з позитивною сіткою. Сітка $\mathbf{C_1}$ має значну прозорість, і частина іонів проходить в простір аналізатора, сітки якого $\mathbf{C_2}$ – $\mathbf{C_{12}}$ утворюють п′ять трисіткових каскадів; до них можна прикладати регульовану високочастотну напругу для розділення іонів за масовими числами. Позитивно заряджена сітка $\mathbf{C_{13}}$ пропустить резонансні іони, які отримали максимальну енергію від змінного електричного поля, а також вторинні електрони, вибиті швидкими іонами з сітки $\mathbf{C_{12}}$. Щоб запобігти попаданню на колектор іонів **Т** вторинних електронів, сітка $\mathbf{C_{14}}$ має негативний потенціал (~ 400 В).

Змінюючи частоту змінної напруги можна отримати повний спектр аналізованої суміші газів (по струмі в колі колектора). Крім того, прилад дозволяє вимірювати інтегральний тиск газу по величині іонного струму в колі сітки $\mathbf{C_1}$. Таким чином, топатрон можна використовувати як мас-спектрометр і термоелектронний іонізаційний манометр.

Роздільна здатність топатрона сягає 40 – 50, діапазон вимірюваних мас – від 2 до 100, область робочих тисків – 10^{-3} – 10^{-9} мм рт. ст.

2.3.1. Квадрупольний та монопольний мас-спектрометри (електричні фільтри мас)

Квадрупольний мас-спектрометр має цілу низку переваг порівняно з іншими і отримав найбільшого поширення в якості приладу для контролю газового середовища.

Розділення іонів за масами в квадрупольному мас-спектрометрі здійснюється в високочастотному електричному полі квадруполя (чотирьохелектродного конденсатора), утвореного чотирма паралельними електродами круглого перерізу (рис. 2.13, **а**).

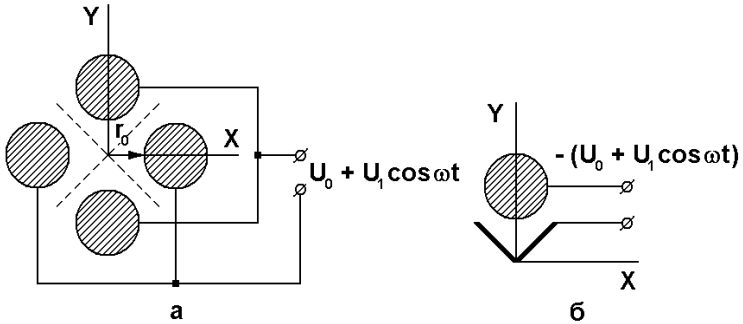

Рис. 2.13. Схема квадрупольного та монополярного мас-спектрометрів

Протилежні електроди з′єднані попарно, і між парами електродів прикладена напруга

$$U = U_0 + U_1 \cos(\omega t) \tag{2.27}$$

від джерел постійної напруги U_0 та змінної амплітудою U_1 і частотою ω. Під дією цієї напруги в просторі між електродами виникає електричне поле, розподіл потенціалу якого описується рівнянням

$$U(x, y, z) = U_0 (1 + \frac{U_1}{U_0} \cos(\omega t)) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} . \tag{2.28}$$

Тут r_0 – половина відстані між осями протилежних електродів.

Сили цього поля діють на іони, які виходять з джерела іонів та рухаються в напрямку до колектора іонів. Рух іона масою M з зарядом q описується наступними рівняннями:

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2q}{r_0^2} \left(U_0 + U_1 \cos(\omega t)\right) x = 0 , \tag{2.29}$$

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2q}{r_0^2} \left(U_0 + U_1 \cos(\omega t)\right) x = 0 , \tag{2.30}$$

$$M \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 . \tag{2.31}$$

З рівняння (2.31) випливає, що швидкість іонів вздовж осі Z аналізатора залишається сталою. Рівняння (2.29) та (2.30) відомі під назвою рівнянь Матьє.

Зробивши заміну змінних: $\theta = \frac{\omega t}{2}$; $a = \frac{8qU_0}{Mr_0^2\omega^2}$; $b = \frac{4qU_1}{Mr_0^2\omega^2}$ систему рівнянь (2.29), (2.30), (2.31) можна записати в іншому вигляді:

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \left(a + 2b\cos(2\theta)\right)x = 0\,, \tag{2.32}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \left(a + 2b\cos(2\theta)\right)y = 0\,, \tag{2.33}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0\,. \tag{2.34}$$

Розв′язок цих рівнянь дає вираз для траєкторії іонів. Взагалі кажучи, траєкторія руху іонів носить коливальний характер з швидкозростаючою амплітудою. Амплітуда коливань залежить від масового числа іона *M* та напруг U_0 і U_1 на електродах квадруполя. При певному співвідношенні постійної складової U_0 до амплітудного значення високочастотної напруги U_1 можна реалізувати умови, при яких однозарядні іони однакової маси будуть здійснювати коливання з обмеженою амплітудою відносно осі системи та, рухаючись поступально, досягнуть колектора. При цьому амплітуди коливань іонів інших мас будуть наростати і рано чи пізно вони потраплять на електроди, так і не досягнувши колектора.

Розрахунок показує, що коли $\frac{U_0}{U_1} < 0{,}167$, масове число іонів, які проходять через квадруполь – аналізатор, визначається формулою

$$M = a\frac{U_1}{r_0^2\omega^2}\,, \tag{2.35}$$

де *a* – стала величина.

З виразу (2.35) видно, що розгортку спектра мас можна здійснювати шляхом зміни частоти та амплітуди змінної напруги. Як правило, змінюють величину напруги U_1. При цьому відношення U_0/U_1 повинно залишатися сталим для всього діапазону масових чисел.

Роздільна здатність квадрупольного мас-спектрометра оцінюється формулою

$$\frac{M}{\Delta M} = 4{,}2\cdot 10^{-10} f^2 L^2 \frac{M}{U_{приск}}\,, \tag{2.36}$$

де *f* – частота змінного електричного поля, Гц; *L* – довжина одного електрода, м; *M* – масове число іона, а.о.м.; $U_{приск}$ – прискорююча напруга на вхідній діафрагмі аналізатора, В.

Практично роздільна здатність промислових квадрупольних мас-спектрометрів дорівнює 80 – 100, а в деяких лабораторних зразках досягає 1000.

Чутливість мас-спектрометра визначається ефективністю іонізації газу в джерелі іонів, виходом іонів з джерела в аналізатор та його фільтруючими властивостями. Всі ці фактори взаємно пов'язані.

На відміну від інших приладів, квадрупольний мас-спектрометр некритичний до початкової енергії іонів, що аналізуються. Це дозволяє застосовувати в ньому джерело іонів з холодним катодом і, таким чином, підвищувати верхню межу робочих тисків до 10^{-3} мм рт.ст.

До переваг квадрупольного мас-спектрометра також слід віднести наявність лінійної шкали мас з рівномірним розділенням піків через ΔM=1. Крім того, застосування на виході аналізатора вторинного електронного помножувача дозволяє отримати дуже високу чутливість приладу до парціальних тисків, аж до 10^{-14} мм рт.ст.

Різновидом квадрупольного мас-спектрометра є монопольний мас-спектрометр, в якому використовується один квадрант квадруполя. Його електродна система (рис. 2.13, **б**) складається з циліндричного та кутового електродів. До циліндричного електрода прикладається постійна напруга U_0 та високочастотна напруга з амплітудою U_1, а кутовий електрод заземлений. Розподіл потенціалу в проміжку між електродами має той же вигляд, що й для квадрупольного мас-спектрометра. Аналіз розв'язку рівнянь руху іонів в такій системі призводить до наступних висновків:

- в напрямку осі *Z* іони проходять через аналізатор, зберігаючи ту швидкість, яку вони мали після виходу з джерела іонів;
- рух іонів носить характер биттів, довжина хвилі та фаза яких не залежать від початкових умов для даного іона;
- всередині хвилі биттів мають місце високочастотні коливання, які існують лише по один бік осі.

Характер цих коливань показано на рис. 2.14.

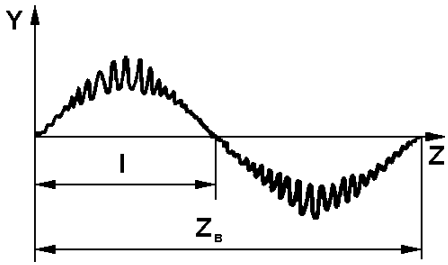

Рис. 2.14. Хвиля биттів та високочастотні коливання іонів в датчику монопольного мас-спектрометра

Очевидно, що іон зможе пройти поле аналізатора, якщо його максимальне відхилення від осі *Y* буде меншим за відстань r_0, а довжина поля буде коротшою половини довжини хвилі биттів $Z_{хв}$. При цьому інтервал зміни граничних вхідних фаз повинен задовольняти умові

$$(2n-1)\pi < \omega_0 t < 2\pi n,\ n = 1,2,3\ldots .$$

Іони, які входять в аналізатор з іншими початковими фазами, вже через дуже малий проміжок часу, що відповідає одному або двом періодам

високочастотної напруги, потрапляють на циліндричний або кутовий електроди.

Для здійснення розгортки за масами можна змінювати частоту змінної напруги або її амплітуду U_1 (при сталому значенні відношення U_0/U_1). При цьому іони, що інжектуються в простір аналізатора та мають стабільну траєкторію, проходять на колектор (рис. 2.15), а іони з нестабільними траєкторіями після декількох коливань потрапляють на електроди і не досягають колектора.

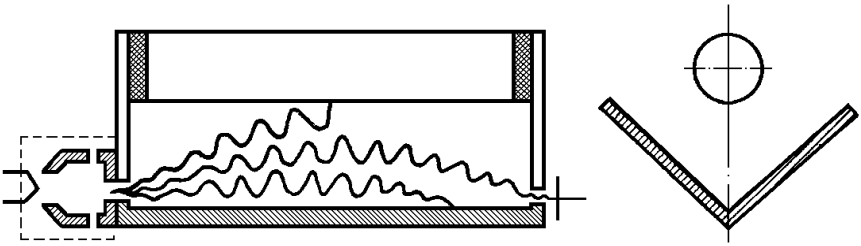

Рис. 2.15. Траєкторії руху іонів в датчику монопольного мас-спектрометра
Перевагою монопольного мас-спектрометра порівняно з квадрупольним є досить велика роздільна здатність (> 100) при малих значеннях U_0 та U_1, причому висота піків спектру мас практично не залежить від відношення U_0/U_1

Це суттєво спрощує електронну апаратуру, але дещо зменшує діапазон аналізованих важких мас.

Список рекомендованої літератури

1 Вакуумная техника, Справочник. Под общей редакцией Фролова Е.С., Минайчева В.Е.. Москва, Машиностроение, 1981.
2 Ворончев Т.А., Соболев В.Д.. Физические основы электровакуумной техники. Москва, «Высшая школа», 1967.
3 Грошковский Я.. Техника высокого вакуума. Москва, «Мир», 1971.
4 Дж. Лекк. Измерение давления в вакуумных системах. Москва, «Мир», 1966.
5 Дж. Уэстон. Техника сверхвысокого вакуума. Москва, «Мир», 1988.
6 Дэшман С.. Научные основы вакуумной техники. Москва, «Мир», 1964.
7 Закиров Д.Г., Николаев Е.А.. Откачник-вакуумщик. Москва, «Высшая школа», 1977.
8 Кучеренко Е.Т.. Справочник по физическим основам вакуумной техники. Киев, «Высшая школа», 1981.
9 Минайчев В.Е.. Вакуумные крионасосы. Москва, «Энергия», 1976.
10 Пипко А. И., Плисковский В.Я., Королев Б.И., Кузнецов В.И.. Основы вакуумной техники. Москва, Энергоиздат, 1981.
11 Розанов Л.Н.. Вакуумная техника. Москва, «Высшая школа», 1982.
12 Хэфер Р.. Криовакуумная техника. Москва, Энергоатомиздат, 1983.