

10;12

Масс-спектры высокого разрешения остаточного газа в металлической вакуумной системе

© Г.С. Ануфриев, Б.С. Болтенков, А.И. Рябинков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: anufriev.mass1@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 2 июня 2005 г.)

В диапазоне масс 1–140 у. получены и идентифицированы масс-спектры остаточного газа в металлической вакуумной камере объемом 31 при помощи магнитного резонансного масс-спектрометра высокого разрешения и высокой чувствительности типа МИ 9303. Исследования выполнены при четырех различных способах откачки в диапазоне давлений $P = 10^{-8} - 10^{-10}$ Торр с разрешением практически всех массовых пиков, образующих мультиплеты. Получено, что мультиплетный состав масс-спектров остаточного газа с массовыми числами $M \leq 80$, как правило, имеет сложную многокомпонентную структуру, и при всех способах откачки общее давление в камере, в основном, определяется водородом. Вслед за водородом наиболее интенсивными пиками масс-спектра являются пики CH_4^+ , H_2O^+ , CO^+ , CO_2^+ . Другие линии масс-спектров остаточного газа образованы главным образом линиями различных соединений С, Н, N, О. Кроме того, фоновый масс-спектр содержит соединения на основе Сl и F и некоторые изотопы инертных газов. Мультиплеты масс с $M > 80$ часто вырождаются до одной углеводородной линии.

PACS: 33.15.Ta

Введение

В настоящее время хорошо вакуумированные системы широко используются в различных областях науки и современных технологий. При этом для контроля процессов, происходящих в вакууме, как правило, нужна информация о составе остаточного газа, а также о его изменении, связанном с изменением общего давления. Например, остаточный газ может изменить (ухудшить) эмиссионные свойства полевых эмиттеров [1] и ожидаемые параметры электронных приборов, работающих или изготавливаемых в вакуумных условиях [2]. Информация об остаточном газе имеет большое значение в аналитической масс-спектрометрии при измерении предельно малых количеств вещества (примесных компонентов [3]), или при измерении малых вариаций изотопных составов [4,5], так как интенсивность фоновых линий остаточного газа (и их вариаций) и определяет зачастую реальную чувствительность измерений этих величин.

Решению этой задачи, несмотря на ее важность, посвящено ограниченное количество работ. В одном из первых исследований [6] показано, что масс-спектр остаточного газа в металлической вакуумной камере состоит из большого числа компонентов, образующих сложные мультиплеты масс, для разделения пиков в которых необходим масс-спектрометр (МС) высокого разрешения. Исследовались масс-спектры в диапазоне 2–45 у. В работе [7] показано, что многокомпонентный характер остаточного газа в металлической вакуумной системе большого объема (200 литров) мало изменяется при откачке масляным или ртутным насосом. Масс-спектры фоновых линий остаточного газа при этом

в основном совпадают, но ртутная откачка дополнительно обогащает их массовыми пиками ионов ртути с различной степенью ионизации. Исследовались масс-спектры в диапазоне ≤ 150 у. Для части их пиков получены и исследованы мультиплеты масс, так как примененный в работе МС имел разрешающую способность R около 3 тыс. Общее давление в исследованных вакуумных системах с современных точек зрения было достаточно велико: $P \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Торр. В работе [8] исследовались и сравнивались масс-спектры остаточных газов ($P \approx 10^{-8} - 10^{-10}$ Торр) в металлических вакуумных камерах, изготовленных из нержавеющей стали и из технического титана при различных способах откачки. Приведены и расшифрованы (за некоторым исключением) только масс-спектры низкого разрешения в диапазоне масс $M = 1 - 46$ у. Получена зависимость состава остаточного газа от материала, из которого изготовлена вакуумная камера, и от способов откачки. В работе [9] получен масс-спектр ($M = 12 - 200$ у.) остаточного газа в стеклянной камере масс-анализатора МС низкого разрешения при общем давлении $P = 5 \cdot 10^{-10}$ Торр (статический режим откачки). Вариации состава остаточного газа в зависимости от изменения давления не исследовались. Оригинальный, но достаточно частный способ исследования остаточного газа [10] в вакуумных камерах возможен в присутствии синхротронного излучения (по стимулированной люминесценции).

Целью настоящей работы является получение и идентификация масс-спектров остаточного газа в металлической вакуумной камере (объем около 31), а также исследование вариаций масс-спектров при различных давлениях в камере и четырех различных режимах откачки в диапазоне масс $M = 1 - 140$ у.

Экспериментальная установка

Для получения масс-спектров использован магнитный резонансный масс-спектрометр (МРМС) типа МИ-9303 с высоким разрешением $R_{50\%} = 1.5 \cdot 10^4$. Этот прибор относится к динамическому классу масс-спектрометров (МС) с времяпролетным принципом разделения ионных импульсных пакетов по величине массового числа. МРМС оснащен автоматической системой управления и обработки информации [11]. Схема установки показана на рис. 1. В качестве рабочего вакуумного объема (31) использовалась вакуумная камера масс-анализатора МИ 9303, изготовленная из нержавеющей стали Х18Н9Т. Внутренняя поверхность камеры, обращенная в вакуум, практически полностью покрыта тонкими листами бескислородной меди. Кроме того в камере имеются детали, изготовленные из керамики (электрические изоляторы), напряженного стекла и молибдена (вакуумные вводы), а также из технического титана (крепежные винты). Используются следующие средства откачки камеры масс-анализатора: форвакуумный механический насос типа 2НВР-5ДМ (15) с рабочим маслом типа ВМ-4 (в скобках приведена нумерация, принятая на рис. 1); два последовательно включенных диффузионных паромасляных насоса — бустерный (12) и высоковакуумный (10) с производительностью (по воздуху в диапазоне рабочих давлений) соответственно 10 и 100 л/с. В обоих насосах в качестве рабочей жидкости использовался полифениловый эфир 5Ф4Э. Откачка камеры диффузионными насосами ведется через высоковакуумную вымораживающую ловушку специальной конструкции (не имеющую „горячих“ стенок, обращенных в вакуум), залитую жидким азотом (8). При работе всех трех насосов электромагнитные клапаны (13) и ручной затвор (9) открыты. Давление в вакуумной магистрали постоянно контролируется на каждой ступени откачки манометрическими датчиками М (7, 11, 14) различных типов. Кроме вышеуказанных средств откачки, для поддержания высокого вакуума в камере масс-анализатора применяется титановый геттерный насос (4), возобновляемое зеркало которого могло находиться либо при комнатной температуре, либо при температуре жидкого азота. Зеркало образуется путем распыления титано-молибденовой проволоки марки ТиМоПр-1-1,0 при нагреве ее за счет пропускания электрического тока. При охлаждении жидким азотом производительность геттерного насоса (по азоту) составляет ~ 1 л/с в диапазоне давлений $P = 10^{-7} \sim 10^{-8}$ Торр. Геттерный насос был проактивирован перед началом эксперимента. Вакуумная камера была подвергнута тепловой тренировке при температуре 250°C в течение 6 h при непрерывной откачке диффузионными насосами. После охлаждения камеры и создания предварительного разряжения в ней $P \sim 10^{-7}$ Торр дальнейшее улучшение вакуума осуще-

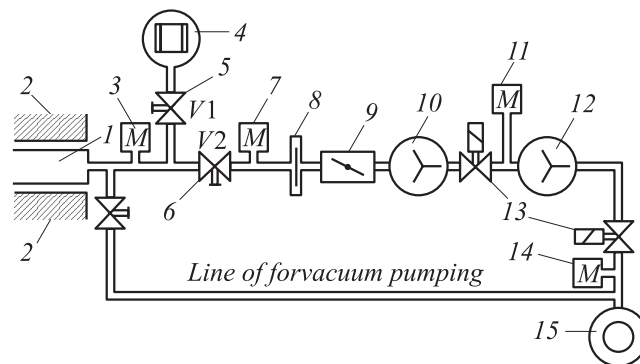


Рис. 1. Вакуумная схема экспериментальной установки. 1 — вакуумная камера масс-анализатора; 2 — полюсные наконечники элемента магнита; 3 — датчик ПМИ-27 ионизационного вакуумметра типа ВИ-14; 4 — геттерный насос; 5 — клапан геттерного насоса; 6 — клапан диффузионного насоса; 7 — датчик давления МИД-2 блока контроля высокого вакуума; 8 — высоковакуумная ловушка; 9 — ручной затвор; 10 — высоковакуумный диффузионный насос; 11, 14 — датчики давления ПМТ-4М блока контроля форвакуума; 12 — бустерный диффузионный насос; 13 — электромагнитные клапаны; 15 — форвакуумный насос.

ствлялось следующими способами. Откачка паромасляными насосами при отсеченном геттерном насосе (клапан $K2$ открыт, клапан $K1$ закрыт) до давления $P = (1-2) \cdot 10^{-9}$ Торр. Реализация статического режима откачки осуществлялась отключением масс-анализатора от всех внешних средств откачки (клапаны $K1$ и $K2$ закрыты), при этом давление в камере в течение не менее 4 h поддерживается на уровне $P = (1-2) \cdot 10^{-8}$ Торр. Квазистатическая откачка геттерным насосом при комнатной температуре до давления $P = (1-2) \cdot 10^{-9}$ Торр; квазистатическая откачка геттерным насосом при „азотной температуре“ до давления $P = (3 \sim 4) \cdot 10^{-10}$ Торр. В двух последних случаях клапан $K1$ открыт, а клапан $K2$ закрыт.

Основной режим работы масс-спектрометра МИ 9303 автоматический. Измерения могут проводиться как при низком ($R \approx 200$), так и при высоком разрешении [11]. Для реализации высокого разрешения при помощи времяпролетного принципа образования масс-спектра необходимо изменять два параметра, например, напряженность магнитного поля H и частоту генератора F , управляющего потоком ионов в масс-анализаторе [12]. Составленная программа [13] для ЭВМ, управляющей МРМС, обеспечивает переход с одного массового пика M_1 на другой M_2 изменением напряженности магнитного поля H с одновременным изменением частоты F высокочастотного генератора, питающего модулятор масс-анализатора. Запись масс-спектра осуществляется сканированием магнитного поля.

Масс-спектры остаточного газа и их расшифровка

Масс-спектры высокого разрешения остаточного газа были исследованы в диапазоне масс $M = 1-140$ у. при всех четырех режимах откачки. На протяжении всего эксперимента давление в камере масс-анализатора контролировалось с помощью вакуумметра ВИ-14 с манометрическим датчиком ПМИ-27 альпертовского типа.

Режим работы источника ионов МРМС с электронным ударом был следующим: электронный ток на коллекторе электронов 0.3 мА; напряжение ионизации 72 В; ускоряющее напряжение 1000 В. Настройка источника, ионов и ионной оптики осуществлялась по максимуму амплитуды пика CO_2^+ при работе МРМС в режиме высокого разрешения. Масс-спектры документировались в виде графиков и в цифровом виде — максимальных значений амплитуд пиков. После прохождения всего диапазона масс менялся режим откачки. В диапазоне масс $M = 1-3$ у. измерения были повторены при настройке источника ионов и ионной оптики по пику H_2^+ (при высоком разрешении). После завершения всего комплекса исследований была проведена калибровка величин амплитуд полученных спектров. Напуск в камеру масс-анализатора Ne показал, что 1 мВ интенсивности пиков соответствует давлению $1 \cdot 10^{-14}$ Торр.

Один из способов, позволяющий расшифровать масс-спектр высокого разрешения МРМС, предложен в [14]. Нами был разработан и применен следующий вариант, позволивший провести идентификацию массовых пиков во всем рабочем диапазоне масс. Как показано в [12], частота генератора F , напряженность магнитного поля H и массовое число M связаны соотношением

$$F = k \cdot \frac{H}{M}, \quad (1)$$

где $k = \text{const}$.

Напряженность магнитного поля измерялась датчиками ядерного магнитного резонанса (ЯМР): $f \sim H$, где f — частота ЯМР. С учетом этого из (1) можно получить формулу (2), связывающую определяемую (искомую) массу M и некоторую реперную массу M_r :

$$M = M_r \cdot \frac{F_r}{F} \cdot \frac{f}{f_r}, \quad (2)$$

где нижний индекс r отмечает параметры при настройке МРМС на реперный пик M_r .

Вычисление массы ионов, любого пика в масс-спектре проводилось по формуле (2). Исходным репером служил пик $^{20}\text{Ne}^+$ в масс-спектре при напуске в камеру масс-анализатора неона. Погрешность определения массы M из выражения (2) определяется величиной неоднородности магнитного поля на циклотронной орбите иона, совпадением фазы и стабильностью высокочастотного напряжения на модуляторе. Для того чтобы уменьшить ошибку, вносимую этими параметрами в определение M ,

был предложен и использован метод скользящего репера, состоящий в следующем [13]. Для определения массы ионов пиков мультиплета с $M = 19$ у. использовалось точное значение M пика $^{20}\text{Ne}^+$; для определения массы ионов пиков с $M = 18$ у. использовался определенный в первом шаге F^+ с его точным (табличным) значением массы и т.д. Таким образом, исключалось накапливание ошибок вычисления M из (2) в результате изменения k в (1), связанного с указанными выше причинами. Как показала экспериментальная проверка, погрешность этого метода определения M лежит в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ у.

Соответствие массе иона определенного химического соединения в каждом шаге осуществлялось по специальной программе [13]. Основной задачей алгоритма этой программы было составление таблицы масс молекулярных ионов, соответствующих данному массовому числу, для всех возможных сочетаний друг с другом и самих с собой, определенного набора химических элементов с учетом валентности, протонирования ионов [4] и возможных продуктов ионно-молекулярных реакций. Набор химических элементов состоял из изотопов инертных газов, наиболее распространенных изотопов водорода, углерода, азота, кислорода, серы, хлора и фтора. В программу вводилась масса идентифицируемого ионного пика с заданной погрешностью, после чего из таблицы отбирались химические формулы ионизированных молекул (атомов), чьи массы попадали в интервал неопределенности, обусловленный отмеченной выше погрешностью. Селекция полученного списка (при наличии в нем более одного члена) проводилась с учетом распространенности изотопов, наличия определенных осколочных ионов и изотопов в уже расшифрованных масс-спектрах, сравнения отношений расстояний между пиками на графике мультиплета и отношений разностей масс ионов, входящих в этот мультиплет. Результатом вычислений являлись химическая формула иона (или более, разрешение пиков которых при указанной ранее разрешающей способности МРМС не представлялось возможным), которая и приписывалась определяемому ионному пику масс-спектра. Таким образом, были идентифицированы все полученные масс-спектры остаточного газа.

Результаты и обсуждение

В результате получены и расшифрованы масс-спектры высокого разрешения остаточного газа в вакуумной металлической камере в диапазоне масс $M = 1-140$ у. при четырех режимах откачки. Полученные результаты сведены в таблицу. Для диапазона масс $M = 1-3$ у. приведены значения амплитуд пиков при обоих упомянутых выше настройках источника ионов и ионной оптики (в скобках — при настройке на CO_2^+). Встречающиеся в таблице сокращения означают, что для этих массовых чисел масс-спектр представляет собой одиночную линию углеводорода, интенсивность которой практически не зависит от режима откачки. Например, запись в таблице

Интенсивность пиков остаточного газа при четырех режимах откачки

Масса, у.	Химическая формула	Интенсивность пиков*			
		статическая откачка	откачка пара- масляными насосами	квазистатическая откачка геттерным насосом	
				при комнатной температуре	при азотной температуре
1	H ⁺	300 (200)**	150 (100)	130 (60)	50 (23)
2	H ₂ ⁺	8000 (1000)	800 (120)	500 (80)	150 (25)
3	HD ⁺	1.6 (-)	0.2 (-)	0.1 (-)	- (-)
	H ₃ ⁺	12 (1)	1.5 (-)	1 (-)	0.2 (-)
4	⁴ He ⁺	3.5	-	3.5	3
6	C ⁺⁺	7	4	8	2
7	CH ₂ ⁺⁺	2	1	2	-
8	CH ₄ ⁺⁺	4.4	2	3	2
12	C ⁺	105	13	15	4.5
13	¹³ C ⁺	1	-	0.2	-
	CH ⁺	50	1	20	1
14	CO ⁺⁺	7	0.9	0.2	0.2
	N ⁺	10	0.7	1.5	0.5
	¹³ CH ⁺	0.5	-	0.2	-
	CH ₂ ⁺	80	1	50	1.5
15	NH ⁺	0.5	-	2	0.5
	¹³ CH ₂ ⁺	0.8	-	0.5	-
	CH ₃ ⁺	300	6	240	12
16	O ⁺	60	12	20	8.6
	NH ₂ ⁺	3	3	5	5
	¹³ CH ₃ ⁺	3	0.1	2	-
	CH ₄ ⁺	300	6	240	5
17	OH ⁺	30	30	50	40
	NH ₃ ⁺	3	3	5	5
	¹³ CH ₄ ⁺	3	-	2	-
18	C ₃ ⁺⁺	3	0.5	2	1
	H ₂ O	123	90	200	100
19	F ⁺	4	2	17	20
	C ₃ H ₂ ⁺⁺	1	0.2	1	1
	H ₃ O ⁺	1	0.4	0.5	0.1
20	⁴⁰ Ar ⁺⁺	14	-	14	-
	²⁰ Ne ⁺	1.5	-	2	2
	HF ⁺	20	10	12	20
	C ₃ H ₄ ⁺⁺	3	-	-	0.2
22	CO ₂ ⁺⁺	1	3	1	3
24	C ₂ ⁺	13	2.5	15	12
25	CF ₂ ⁺⁺	9	1.5	10	6
	C ₂ H ⁺	30	3	30	22
26	CN ⁺	2	0.5	16	2
	¹³ CCH ⁺	0.2	-	0.3	0.2
	C ₂ H ₂ ⁺	80	10	50	14

Продолжение таблицы

Масса, у.	Химическая формула	Интенсивность пиков*			
		статическая откачка	откачка парамасляными насосами	квзистатическая откачка геттерным насосом	
				при комнатной температуре	при азотной температуре
27	CNH ⁺	3	4	4	4
	¹³ CCH ₂ ⁺	0.5	–	0.5	–
	C ₂ H ₃ ⁺	27	8	50	25
28	CO ⁺	500	400	200	150
	N ₂ ⁺	100	28	5	2
	C ₂ H ₄ ⁺	50	7.8	47	15
29	¹³ CO ⁺	24	4	2	1.5
	COH ⁺	10	1.5	16	6
	N ₂ H ⁺	0.3	–	–	–
	¹³ CCH ₄ ⁺	0.5	–	0.5	–
	C ₂ H ₅ ⁺	18	2	30	13
30	NO ⁺	7	4	0.5	0.2
	COH ₂ ⁺	1	0.8	3.5	0.3
	C ¹⁸ O ⁺	1	0.8	3.5	0.3
	¹³ CCH ₅ ⁺	0.1	–	0.3	0.1
	C ₂ H ₆ ⁺	15	0.1	15	0.2
31	CF ⁺	32	8	32	21
	NOH ⁺	–	0.5	1.5	1.5
	COH ₃ ⁺	8	1.5	9	8
32	O ₂ ⁺	3	5	1	0.7
36	³⁶ Ar ⁺	0.2	–	0.2	–
	HCl ⁺	0.3	0.3	1.5	1
	C ₃ ⁺	12	3	15	10
37	C ₃ H ⁺	16	3.5	20	16
38	C ₂ N ⁺	–	–	–	0.5
	C ₃ H ₂ ⁺	20	3	20	20
39	F ₂ H ⁺	0.5	0.1	1	1
	C ₃ H ₃ ⁺	70	4	70	45
40	⁴⁰ Ar ⁺	40	0.5	12	0.1
	C ₂ O ⁺	0.1	0.1	1.5	0.2
	C ₂ NH ₂ ⁺	0.5	–	0.2	0.2
	C ₃ H ₄ ⁺	10	1	6	5
41	C ₂ OH ⁺	1	0.1	3	1
	C ₂ NH ₃ ⁺	2	0.5	3	4
	C ₃ H ₅ ⁺	44	11	50	42
42	N ₃ ⁺ –C ₂ OH ₂ ⁺	1.2	1	1.2	2
	C ₂ NH ₄ ⁺	–	–	0.5	–
	C ₃ H ₆ ⁺	15	5	10	8
43	C ₂ F ⁺	1.6	0.5	4	1.5
	N ₃ H ⁺ –	4	3.4	5	5
	C ₂ OH ₃ ⁺	–	–	–	–
	C ₃ H ₇ ⁺	18	3.7	31	20
44	CO ₂ ⁺	112	73	60	50
	N ₂ O ⁺	0.2	–	–	–
	C ₂ FH ⁺	2	2	1	0.5
	C ₂ OH ₄ ⁺	2.5	0.1	2	2
	C ₃ H ₈ ⁺	4	0.5	5	2.6

Продолжение таблицы

Масса, у.	Химическая формула	Интенсивность пиков*			
		статическая откачка	откачка пара- масляными насосами	квазистатическая откачка геттерным насосом	
				при комнатной температуре	при азотной температуре
45	$^{13}\text{CO}_2^+$	1	0.7	0.6	0.5
	CO_2H^+	0.5	–	0.2	–
	N_2OH^+	0.2	0.1	0.2	0.2
	C_2FH_2^+	0.7	0.2	0.5	0.2
	C_2OH_5^+	2	1.5	3	6
46	NO_2^+	0.5	0.5	0.5	1
	$\text{CO}_{18}\text{O}^{+-}$	0.3	0.1	–	–
	CO_2H_2^+	–	–	–	–
	C_2FH_3^+	0.2	0.2	0.5	0.2
	CNOH_4^+	1	0.2	0.2	–
	C_2OH_6^+	1	1	1	1
47	NO_2H^+	20	8	20	14
	C_2FH_4^+	1	0.2	0.5	0.5
48	C_4^+	1	0.2	1	1
49	C_4H^+	4.5	0.5	4	5
50	CF_2^+	14	4	9	8
	C_4H_2^+	10	2.5	9	20
51	CF_2H^+	11	4	5	0.5
	C_4H_3^+	10	4	8.4	3
52	C_4N_2	0.2	–	0.8	–
	C_4H_4^+	0.5	0.3	0.5	0.3
53	C_3OH^+	0.2	–	0.1	–
	C_4H_5^+	5	1	1	0.7
54	C_4H_6^+	1	0.7	1	0.7
55	C_4H_7^+	7	5	5	5
56	C_4H_8^+	9	1.5	2.5	1.6
	C_3OH_5^+	0.3	–	0.5	–
57	C_4H_9^+	2.5	0.7	2.9	2.8
	C_3OH_6^+	0.2	–	–	–
58	$\text{C}_4\text{H}_{10}^+$	2	0.5	0.2	0.2
	$\text{N}_2\text{O}_2^+ - \text{C}_5^+$	1	0.2	0.2	0.2
60	C_5H^+	1	0.5	0.2	0.2
	$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_5^+$	–	–	0.2	–
62	C_2F_2^+	1	0.7	0.2	0.2
	C_5H_2^+	1	0.7	1	0.7
63	$\text{C}_2\text{F}_2\text{H}^+$	0.9	0.5	0.2	0.1
	C_5H_3^+	3.5	0.2	0.3	0.2
64	$\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$	0.5	0.2	0.3	0.2
	C_5H_4^+	1	0.5	0.7	0.5
65	$\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_3^+$	1.5	–	0.9	–
	C_5H_5^+	1.5	1	0.9	0.2
66	C_3NO^+	3.5	2	1	2
	C_5H_6^+	0.5	0.5	–	–
67	C_4OH_3^+	1	0.5	1	0.7
	C_5H_7^+	3	1.5	5	3

Продолжение таблицы

Масса, у.	Химическая формула	Интенсивность пиков*			
		статическая откачка	откачка паромасляными насосами	квасистатическая откачка геттерным насосом	
				при комнатной температуре	при азотной температуре
68	$C_5H_8^+$	2	0.2	1	1
69	CF_3^+	50	7.6	36	11
	$C_3O_2H^+$				
	$C_5H_9^+$	9	4.5	7	4
70	CF_3H^+	0.7	0.2	0.6	0.5
	$C_3O_2H_2^+$				
	$C_5H_{10}^+$	4	3	3	3
71	$C_2NO_2^+$	1	–	0.2	0.1
	$C_5H_{11}^+$	1.5	1	2.5	2
72	$C_5H_{12}^+$	1	0.2	0.5	0.2
74–76	$C_6H_2^+ - C_6H_4^+$			1	
77	C_5OH^+	0.4	–	–	–
	$C_3F_2H_3^+$	1	0.5	–	–
	$C_6H_5^+$	5	5	3	1.9
78	C_4NO^+	1	0.5	0.5	0.1
	$C_6H_6^+$	8	1	1	2
79	C_4NOH^+	0.2	–	0.3	0.1
	$C_6H_7^+$	7	1	1.5	1
80	$C_6H_8^+$	1	1	1	0.5
81	$C_2F_3^+ -$	4	0.5	0.2	0.2
	$C_4O_2H^+$				
	$C_4NOH_3^+$	2	0.5	0.1	0.1
	$C_5OH_5^+$	0.5	–	–	–
	$C_6H_9^+$	2	1	3	2
82	$C_2F_3H^+ -$	1.2	0.5	0.2	0.2
	$C_4O_2H_2^+$				
	$C_5OH_6^+$	0.4	0.4	–	–
	$C_4N_2H_6^+$	0.5	0.2	–	–
	C_6H_{10}	1.2	1	1	0.6
83	$C_2F_3H_2^+ -$	0.5	0.2	0.1	0.1
	$C_4O_2H_3^+$				
	$C_6H_{11}^+$	2	1.5	1	0.3
84	$C_6H_{12}^+$	1.6	1	1	0.6
85	$C_6H_{13}^+$	1	1	0.8	0.5
86	$C_6H_{14}^+$	0.5	0.1	0.3	0.1
89	$C_7H_5^+$	0.2	0.2	0.2	0.2
91	C_5NOH^+	0.2	0.1	–	–
	$C_7H_7^+$	2.5	1	1	0.5
92	$C_7H_8^+$	3.4	1	0.5	0.5
93	$C_3F_3^+ -$	2	2	0.3	0.6
	$C_5O_2H^+$				
	$C_7H_9^+$	1	0.5	0.5	0.5
94	$C_7H_{10}^+$	0.3	0.2	0.2	0.5

Продолжение таблицы

Масса, у.	Химическая формула	Интенсивность пиков*			
		статическая откачка	откачка парамасляными насосами	квазистатическая откачка геттерным насосом	
				при комнатной температуре	при азотной температуре
95	$C_3F_3H_2^+$	2	0.4	0.5	0.2
	$C_5O_2H_3^+$				
	$C_7H_{11}^+$	2	1.7	1	1
96	$C_3F_3H_3^+$	0.3	–	0.5	–
	$C_5O_2H_4^+$				
	$C_7H_{12}^+$	0.5	0.4	2	1
97	$C_4O_3H^+$	3	0.6	1	0.8
	C_8H^+	1	–	–	0.5
	$C_7H_{13}^+$	1.7	1	1	1
98	$C_7H_{14}^+$	1	0.5	0.5	0.5
99	$C_7H_{15}^+$	0.5	0.2	0.2	0.2
100	$C_7H_{16}^+$	1.5	1	3	2.6
101	$C_8H_5^+$	2	1	2	1
105–108	$C_8H_9^+ - C_8H_{12}^+$			1	
109	$C_5O_3H^+$	0.5	0.3	0.1	0.1
	$C_5N_2OH_5^+$	0.1	–	0.1	0.1
	$C_8H_{13}^+$	0.7	1	1	0.5
110	$C_5O_3H_2^+$	0.3	–	–	–
	$C_5N_2OH_6^+$	0.3	–	–	–
	$C_8H_{14}^+$	1.3	0.2	1	1
111–118	$C_8H_{15}^+ - C_9H_{10}^+$			0.5	
119	$C_2F_5^-$	2	1.6	2	1.5
	$C_3O_5H_3^+$				
	$C_4O_4H_7^+$	0.2	–	–	–
	$C_9H_{11}^+$	0.2	0.2	0.5	–
120–127	$C_9H_{12}^+ - C_9H_{19}^+$			0.5	
128	$C_9H_{20}^+$	1	0.5	0.6	0.6
129	$C_{10}H_9^+$	0.7	0.2	0.5	0.2
130	$C_{10}H_{10}^+$	0.2	0.1	0.1	0.1
131	$C_3F_5^-$				
	$C_4O_5H_3^+ - C_7NO_2H^+$	3	1	2	0.5
	$C_{10}H_{11}^+$	0.4	0.3	0.2	0.2
132–140	$C_{10}H_{12}^- - C_{10}H_{20}^+$			0.5	

Примечание. *Интенсивность пиков приведена в единицах 10^2 mV. **Для диапазона масс 1–3 у. в скобках указаны интенсивности пиков при настройке источника ионов и ионной оптики по максимуму амплитуды пика CO_2^+ в режиме высокого разрешения.

относительно $M = 74–76$ у. означает, что на $M = 74$ у. наблюдался одиночный пик углеводорода $H_2C_6^+$, на $M = 75$ у. — $H_3C_6^+$, на $M = 76$ у. — $H_4C_6^+$. Если линия мультиплета в одном из режимов откачки не наблюдалась, то в соответствующем месте таблицы имеется

прочерк. Отсутствие данных в таблице для некоторых массовых чисел означает, что ионный ток с данным массовым числом зарегистрирован не был. Заметим, что интенсивность фоновых линий (см. таблицу) сильно зависит от длительности интервала времени нахождения

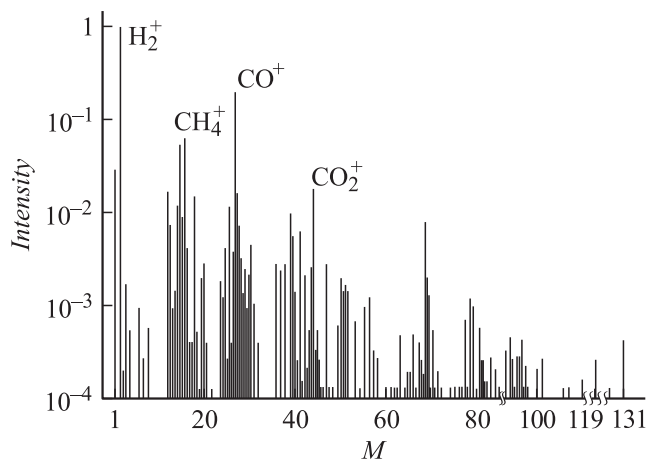


Рис. 2. Обзорный масс-спектр высокого разрешения остаточного газа в металлической камере при статическом режиме откачки ($P \sim 3 \cdot 10^{-10}$ Torr). Интенсивность пика ионов H_2^+ принята за единицу.

камеры масс-анализатора при данном режиме откачки: амплитуда пиков может изменяться примерно в два раза. На рис. 2 показан обзорный масс-спектр высокого разрешения остаточного газа, нормированный по величине амплитуды пика H_2^+ , в режиме статической откачки.

Результаты проведенной работы показали, что мультиплетный состав масс-спектров остаточного газа с массовыми числами $V \leq 80$, как правило, имеет сложную многокомпонентную структуру, и, что при всех способах откачки общее давление в вакуумной камере, в основном, определяется водородом. Вслед за водородом наиболее интенсивными пиками являются CH_4^+ , H_2O^+ , CO^+ , CO_2^+ . Причем интенсивность пиков H_2O^+ , CO^+ и CO_2^+ мало (с коэффициентом ≈ 2) зависит от режимов откачки, достигая минимума при откачке геттерным насосом с азотным охлаждением зеркала. Интенсивность пика метана CH_4^+ имеет максимальное и практически одинаковое значение при статической откачке и при откачке неохлажденным геттерным насосом. При двух других способах откачки амплитуда пика уменьшается примерно одинаково, в 50 раз. Амплитуда пика CO^+ в 3–6 раз выше амплитуды CO_2^+ при всех режимах откачки. Это обстоятельство позволяет предполагать, что десорбция кислорода с поверхности деталей масс-анализатора в вакууме происходит в большей степени в виде CO , а не в виде CO_2 .

Масс-спектры остаточного газа образованы главным образом линиями различных соединений C, H, N, O. Кроме того, фон содержит группу соединений на основе Cl и F и некоторые изотопы неона и аргона. Последние, вероятно, являются результатом проявления эффекта памяти после их напуска в камеру для проведения изотопных анализов. Мультиплеты масс с $M > 80$ u. часто вырождаются до одной углеводородной линии. Амплитуда пиков углеводородов наименьшая при откачке диффузионными насосами или геттерным насосом, охлажденным жидким азотом.

Для массовых чисел, соответствующих изотопам Kг и Хе, остаточные масс-спектры представляют собой, как правило, одиночные пики (предельные углеводороды C_6H_{14} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$ и их осколки). Интенсивность пиков мала и практически не зависит от использованных способов откачки. Исключение составляют масс-спектры с массовыми числами 82, 83 и 131, мультиплетный состав которых довольно сложен (см. таблицу).

В спектре остаточного газа не наблюдаются массовые пики, которые можно было бы однозначно идентифицировать как осколочные фрагменты полифенилового эфира, использованного нами в диффузионных насосах. Наблюдаемый фон углеводородных линий качественно совпадает с аналогичным фоном в масс-спектрах остаточных газов, полученных при применении диффузионных насосов с другими рабочими жидкостями [7,8].

Выводы

Получен и исследован масс-спектр высокого разрешения остаточного газа в диапазоне масс 1–140 u. в металлической вакуумной системе при различных способах откачки вакуумной камеры в диапазоне давлений $10^{-8} - 10^{-10}$ Torr. Показано, что он имеет многокомпонентную структуру для большинства массовых чисел в диапазоне $M \leq 80$ u. При $M > 80$ u. состав мультиплетов масс упрощается: для ряда массовых чисел масс-спектр состоит только из одного массового пика. Масс-спектр остаточного газа изменяется в зависимости от способа откачки и времени откачки, даже если в последнем случае общее давление практически не меняется. Улучшение вакуума (уменьшение общего давления) связано с уменьшением амплитуд, в основном, самых интенсивных пиков (H_2 , CH_4 , H_2O , CO и CO_2) и практически не сказывается на количестве линий в мультиплетах.

Постоянное и преобладающее присутствие водорода в остаточном газе накладывает ограничения при измерении изотопных составов и малых количествах того или иного элемента, так как это ведет к образованию протонированных ионов (например, $^{20}NeH^+ - ^{21}Ne^+$, $^{38}ArH^+ - ^{39}Ar^+$, $^{130}XeH^+ - ^{131}Xe^+$ и др.) и соответствующих массовых пиков, неотличимых от изотопных массовых пиков при использовании МС низкого разрешения. Аналогичная ситуация возникает при изотопных исследованиях самых различных элементов. Например, при изотопных исследованиях водорода, углерода, азота образуются дублеты $H_3^+ - HD^+$, $^{12}CH^+ - ^{13}C^+$, $^{14}NH^+ - ^{15}N^+$ и др. Причем искажение измеренного изотопного состава газов в результате отмеченных ионно-молекулярных реакций (протонирования) возникает, как правило, только при напуске в камеру масс-анализатора порции анализируемого газа. В этом состоит основная трудность учета этого побочного эффекта при изотопном анализе, осуществляемом с помощью МС с низкой разрешающей способностью. Это явление так же, как и наложение мультиплетных линий веществ — примесей к препаратам газов, существующих практически всегда, можно

устранить только при применении для анализа МС с высокой разрешающей способностью.

Полученная информация о составах остаточного газа при различных способах откачки может быть полезна при учете влияния вакуумных условий на результаты научных экспериментов, проводимых в вакууме, и при контроле технологических процессов в вакуумных системах.

Список литературы

- [1] *Ko Y.C., Jeon D.* // Appl. Surface Sci. 2003. Vol 215. N 1–2. P. 228–231.
- [2] *Laubender J., Chocda L., Sokolovskii W., Umbach E.* // Synt. Metals. 2000. Vol. 111–112. P. 373–376.
- [3] *Агафонов И.Л., Кузьмичев А.И.* // ЖАХ. 1980. Т. 35. № 5. С. 940–947.
- [4] *Ануфриев Г.С.* // Анализ неорганических газов. Л.: Наука, 1983. С. 56–77.
- [5] *Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С.* // ДФН. 2003. Т. 389. № 6. С. 799–802.
- [6] *Мамырин Б.А., Шустров Б.Н.* // ПТЭ. 1963. № 3. С. 122–125.
- [7] *Fite W.L., Irving P.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11. N 1. P. 351–356.
- [8] *Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Мамырин Б.А.* и др. // ПТЭ. 1982. № 11. С. 160–163.
- [9] *Reynolds J.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1956. Vol. 27. N 11. P. 928–934.
- [10] *Anashin V.V., Dostovalov R.V., Krasnov A.A.* et al. // Nuclear Instr. Meth. in Phys. Res. 2001. Vol. 470. N 1–2. P. 258–260.
- [11] *Ануфриев Г.С., Бронштейн А.М., Гудкова И.В.* и др. // Научное приборостроение / Под ред. М.Л. Александрова. Л.: Наука, 1987. С. 101–106.
- [12] *Ануфриев Г.С.* // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 2. С. 452–453.
- [13] *Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Капитонов И.Н., Рябинков А.И.* // Препринт ФТИ № 1438. 1990. 35 с.
- [14] *Блаженков Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шустров Б.Н.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 8. С. 1609–1612.