

# ГЛАВА I

## ОСНОВЫ ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ И ФИЗИКИ ПОВЕРХНОСТИ

### I.1. Основные термины и определения вакуумной техники

#### 1.1.1. Определение понятия «вакуум»

Термин «*вакуум*», как правило, используется для обозначения области пространства, в котором давление меньше атмосферного. Атмосферное давление обычно выражается в миллиметрах ртутного столба и над уровнем моря приблизительно равно 760 мм рт. ст., что составляет 1 стандартную атмосферу. В вакуумной технике давление традиционно измеряют в миллиметрах ртутного столба, или Торрах: 1 мм рт. ст. = 1 Торр. Идеальный, или абсолютный, вакуум, представляющий собой пространство, полностью лишённое материи, является практически недостижимым. Однако для практических целей и в соответствии с определением, предложенным Американским вакуумным обществом, термин «*вакуум*» используется для обозначения пространства, заполненного газом при давлении ниже атмосферного [1].

В Международной системе измерений (СИ) единицей измерения давления является паскаль. Однако в вакуумной технике миллиметр ртутного столба, или Торр, по-прежнему остаётся одной из самых широко используемых единиц измерения давления. В табл. 1 приведены коэффициенты для перевода некоторых самых широко используемых единиц измерения давления.

#### 1.1.2. Степени вакуума

Величина давления системы — это традиционная характеристика для классификации степеней вакуума. В настоящее время общий термин «*вакуум*» относится к любой области, имеющей давление в диапазоне от атмосферного до давления, на 19 порядков ниже атмосферного. Для удобства этот расширенный диапазон давлений подразделяется на несколько интервалов, обозначающих *степень* вакуума. Данное подразделение величин давления ниже атмосферного является несколько произвольным и представляет собой удобный способ обозначения различных физических явлений, возникающих в пределах величин давления, указанных для каждой степени. Многие промышленные виды применения вакуума могут быть также классифицированы в соответствии со степенью вакуума. В табл. 2 представлены виды промышленного применения вакуума и соответствующие им диапазоны давлений.

Таблица 1. Переводные коэффициенты единиц давления

Единица измерений	Миллиметр ртутного столба (Торр)	Паскаль	Дина · см <sup>-2</sup>	Бар	Атмосфера (стандартная)
1 (Торр)	1	$1,332 \cdot 10^2$	$1,332 \cdot 10^{-3}$	$1,322 \cdot 10^{-3}$	$1,3158 \cdot 10^{-3}$
1 паскаль (ньютон/м <sup>2</sup> )	$7,5006 \cdot 10^{-3}$	1	10	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8692 \cdot 10^{-6}$
1 дина · см <sup>-2</sup>	$7,5006 \cdot 10^{-4}$	0.1	1	1	$9,8692 \cdot 10^{-7}$
1 бар	$7,5006 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	1	0,98692
1 атмосфера (стандартная)	760	$1,0133 \cdot 10^5$	$1,0133 \cdot 10^6$	1,0133	1

Таблица 2. Виды промышленного применения вакуума

Степень вакуума	Цель	Виды применения
Низкий вакуум	Достижение перепада давления	Удерживание и поднятие грузов, пневматические приводы транспортных машин, очистители, фильтрация, формование
Средний вакуум	Удаление активных газов — компонентов атмосферы	Лампы (накаливания, люминесцентные, электро-разрядные), плавление, спекание, упаковка, инкапсуляция, обнаружение течей
	Удаление газовых включений или газов, растворенных в твердых телах	Сушка, дегидратация, конденсация, сушка вымораживанием, дегазация, лиофильная сушка, импрегнация
	Уменьшение передачи энергии	Тепловая изоляция, электрическая изоляция, вакуумный микробаланс, моделирование условий космического пространства
Высокий вакуум	Исключение столкновения молекул	Электронные и катодно-лучевые трубки, кинескопы, фотоэлементы, фотоумножители, рентгеновские трубки, ускорители, накопители, масс-спектрометры, установки для разделения изотопов, электронные микроскопы, сварка электронным лучом, нанесение покрытий (испарением, металлизация напылением), молекулярная дистилляция
Сверхвысокий вакуум	Очистка поверхностей	Дробление, адгезия, эмиссионные исследования, испытания материалов для применения в космической промышленности

Для рассмотрения физических явлений, связанных с различными степенями вакуума, указанными в табл. 1.2, будет полезно ввести другие понятия, характеризующие степень вакуума: *молекулярная концентрация*, *средняя длина свободного пути молекул газа* и *время формирования мономолекулярного слоя*. Эти термины имеют следующие определения:

- **молекулярная концентрация** — среднее число молекул газа в единице объема;
- **средняя длина свободного пути молекул газа** — среднее расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями с другими молекулами;
- **время формирования мономолекулярного слоя** — время, которое необходимо для того, чтобы чистая поверхность покрылась слоем газа толщиной в одну молекулу. Это время определяется отношением числа молекул, необходимым для формирования компакт-

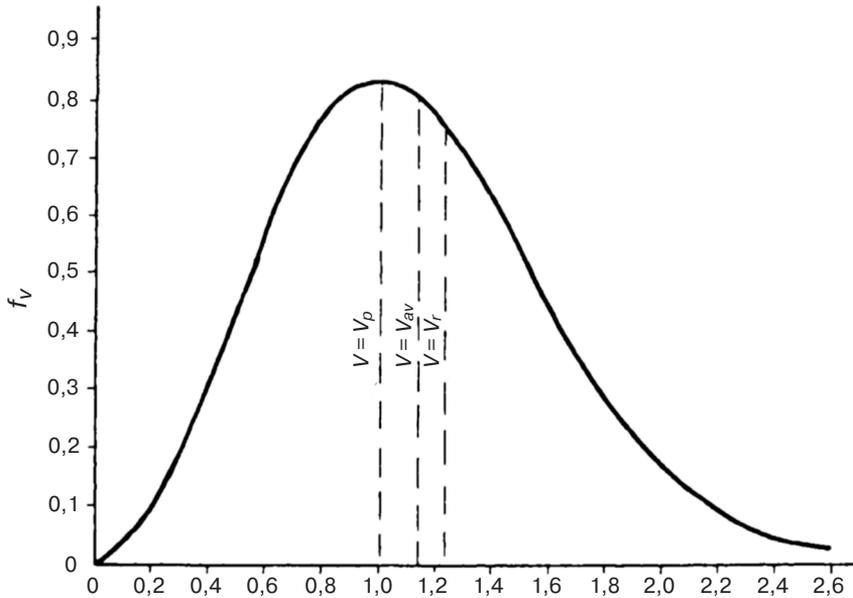


Рис. 1. Функция Максвелла — Больцмана распределения молекул по скоростям

ного мономолекулярного слоя (приблизительно  $8 \cdot 10^{14}$  молекул/см<sup>2</sup>), и частотой соударений молекул с поверхностью.

На рис. 1.1 показано соотношение между этими величинами в виде функции давления. С помощью приведенных выше определений можно описать физические процессы, характеризующие различные степени вакуума.

#### 1.1.2.1. Низкий и средний вакуум

В диапазоне низкого и среднего вакуума число молекул газа в вакуумном сосуде велико по сравнению с числом молекул, покрывающих поверхность сосуда. Таким образом, снижение давления путем откачки служит для удаления молекул из газовой фазы. Данный диапазон вакуума находится в пределах величин давления от 1 атм до примерно  $10^{-2}$  Торр. Вакуум такой степени используется во многих промышленных технологиях, где требуется дегазация или сушка материалов и компонентов.

1. Функция Максвелла—Больцмана распределения молекул по скоростям

$$\int_v = \frac{1}{n} \frac{dn}{dn} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

2. Наиболее вероятная скорость  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ .
3. Среднеарифметическая скорость  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.13v_p$ .
4. Среднеквадратичная скорость  $v_{\max} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.225v_p$ .
5. Средняя энергия  $\bar{e} = \frac{3}{2}kT$ .

### 1.1.2.2. Высокий вакуум

Область высокого вакуума соответствует состоянию, при котором молекулы газа располагаются главным образом на поверхностях сосуда и средняя длина свободного пути молекул равна или превышает размеры вакуумного сосуда. Молекулы движутся в вакуумном сосуде, не сталкиваясь с другими молекулами. При такой степени вакуума цель откачки заключается в удалении отдельных молекул. Молекулы покидают поверхность и по отдельности достигают насоса. Высокий вакуум широко используется для нанесения вакуумных покрытий, обработки поверхностей и модификации. Диапазон давлений высокого вакуума составляет от  $10^{-3}$  до  $10^{-7}$  Торр.

### 1.1.2.3. Сверхвысокий вакуум

В условиях сверхвысокого вакуума время формирования мономолекулярного слоя равно или превышает время формирования мономолекулярного слоя в обычных лабораторных условиях. Таким образом, можно производить подготовку и определение свойств чистых поверхностей перед формированием слоя адсорбированного газа. Диапазон давлений сверхвысокого вакуума составляет от  $10^{-7}$  до  $10^{-15}$  Торр.

В табл. 2 приведены различные виды применения вакуумной техники во многих ключевых промышленных технологических процессах в зависимости от степени используемого вакуума.

## 1.2. Свойства газов

### 1.2.1. Понятие вакуума как газа низкого давления

Физические законы и параметры газов являются основополагающими для создания вакуумных систем. Даже при крайне низких значениях давлений, используемых в вакуумной технике, физические процессы, протекающие в газах, подчиняются общим газовым законам. Необходимость создания вакуума обычно связана с потребностью уменьшения концентрации молекул газа или частоты их столкновений с поверхностью сосуда. Газовые процессы в вакуумных системах можно, как правило, рассматривать с точки зрения законов идеального газа, а некоторые общие физические процессы вакуумных систем могут быть описаны с помощью статических и динамических свойств газов. Физические процессы, протекающие в газах при низком давлении, а также различные параметры и свойства газового потока рассмотрены ниже.

### 1.2.2. Параметры состояния газа

Если взять образец газа, то для описания его состояния достаточно знать три из четырех параметров. Этими параметрами являются *давление, объем, температура и количество* газа.

**Давление** — это сила, с которой газ воздействует на единицу площади поверхности сосуда. В СИ единицей измерения давления является паскаль, или ньютон на квадратный метр ( $\text{Н/м}^2$ ). В вакуумной технике также используется единица измерения миллиметр ртутного столба, или Торр:  $1 \text{ мм рт. ст.} = 133 \text{ Па}$  ( $1 \text{ Па} = 7,5 \text{ мм рт. ст.}$ ).

**Объем** — мера пространства, которое занимает газ; обычно он задается размерами сосуда. Единицей объема в СИ является кубический метр ( $\text{м}^3$ ), однако для обозначения быстроты откачки и потока газа, а также других величин широко используются литры.

**Температура** газа при давлении ниже 1 Торр главным образом определяется температурой поверхностей, с которыми он соприкасается. Как правило, газ находится при комнатной тем-

пературе. При выводе уравнений, описывающих состояние газов, для измерения температуры используют Кельвины (К).

**Количество газа** в данном объеме измеряется в молях.

**Моль** — число граммов газа (или любого вещества), равное его молекулярной массе. Моль содержит  $6,02 \times 10^{23}$  молекул. Один моль любого газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении 760 Торр занимает объем, равный 22,4 л. Масса 1 моля газа равна его молекулярной массе в граммах.

**Молярный объем** является универсальной постоянной. Экспериментально установлено, что он составляет 22,414 л при 760 Торр и  $0^\circ\text{C}$ . Поскольку 1 моль любого газа при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 760 Торр занимает объем 22,4 л, из этого соотношения можно рассчитать молекулярную концентрацию любого объема газа, если известны его температура и давление. Например,  $1\text{ см}^3$  воздуха при 760 Торр и  $0^\circ\text{C}$  содержит  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул; в то время как при давлении 1 Торр и температуре  $0^\circ\text{C}$   $1\text{ см}^3$  воздуха содержит  $3,54 \cdot 10^{16}$  молекул.

### 1.2.3. Газовые законы<sup>1</sup>

Газовые законы устанавливают соотношения между физическими параметрами состояния газа (давление, объем, температура и количество газа) при постоянном значении одного из параметров. Эти законы справедливы для идеального газа в котором объем всех молекул является незначительным по сравнению с объемом газа, и энергия притяжения между молекулами является незначительной по сравнению с их средней тепловой энергией. Это означает, что данное вещество (в данном случае газ) находится в газообразном состоянии при температуре, которая достаточно высока для его конденсации. К газам, по своим свойствам близким к идеальным при комнатной температуре, относятся  $\text{O}_2$ , Ne, Ar, CO,  $\text{H}_2$  и NO.

Ниже приведены общие формулировки газовых законов.

**Закон Бойля** — произведение давления на объем  $pV$ , где  $p$  — давление газа,  $V$  — его объем, является постоянной величиной для данной массы газа при постоянной температуре.

**Закон Гей—Люссака** — величина  $V/T$ , где  $T$  — абсолютная температура газа, является постоянной для данной массы газа при постоянном давлении.

**Закон Авогадро** — равные объемы различных газов при одинаковых температуре и давлении содержат одно и то же количество молекул. Из этого закона можно получить важное соотношение между числом молей газа и давлением, которое создает газ.

**Основное уравнение состояния идеального газа** (уравнение Клапейрона) устанавливает зависимость между давлением, объемом и температурой для данной массы газа, т. е. теми параметрами, которые необходимы для описания состояния газа:

$$pV = MRT, \quad (1.1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная данного газа,  $R = 8,31\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  ( $62,4\text{ Торр} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ );  $M$  — это число молей в объеме  $V$ .

Данный закон будет справедлив и для большинства газов, которые при низких давлениях ведут себя как идеальные газы.

**Закон парциальных давлений Дальтона** — общее давление, создаваемое смесью газов, равняется сумме парциальных давлений, создаваемых отдельными компонентами смеси.

<sup>1</sup> Формулировка и представление газовых законов отличаются от тех, что приняты в российской высшей школе (прим. ред.).

**Парциальное давление**, создаваемое одним компонентом смеси газов, — это давление, создаваемое этим компонентом, если бы он занимал весь объем.

**Закон Авогадро** — равные объемы идеального газа при постоянных температуре и давлении содержат одно и то же количество молекул.

**Число Авогадро** — число молекул в 1 моле газа или любого вещества, является универсальной постоянной и составляет  $6,023 \cdot 10^{23}$ .

**Число Лошмидта** — число молекул в кубическом сантиметре газа при атмосферном давлении и температуре  $0^\circ\text{C}$ . Это универсальная постоянная, равная  $2,637 \cdot 10^{19}$ .

Для 1 моля газа при атмосферном давлении и температуре  $0^\circ\text{C}$  ( $273,2\text{ K}$ ), занимающего объем  $V = 22,414\text{ л}$ ,  $R = 8,31\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$  или в тепловых единицах  $R/J = 1,99\text{ кал}/\text{K}$  ( $J$  — механический эквивалент теплоты,  $J = 4,182\text{ Дж} \cdot \text{кал}$ ). Следовательно, количество теплоты  $1,99\text{ кал}$  будет повышать температуру 1 моля любого идеального газа на  $1\text{ K}$ , или после повышения температуры 1 моля любого идеального газа на  $1\text{ K}$  увеличение энергии газа составит  $8,31\text{ Дж}$ .

#### 1.2.4. Неидеальные газы

Примерами некоторых распространенных неидеальных газов являются аммиак, этан, бензол, диоксид углерода (углекислый газ), пары ртути,  $\text{SO}$  и  $\text{SO}_2$ . Газовые законы должны описывать физические процессы, протекающие в любом газе при температуре выше критической. При *критической температуре*,  $T_c$ , газ начинает конденсироваться. Ниже этой критической температуры имеет место давление паров над жидким конденсатом, которое называется *давлением пара*. Если газ конденсируется (его объем уменьшается), давление изменяться не будет, но большее количество газа будет переходить в жидкую фазу. По мере снижения температуры над жидкостью будет присутствовать меньшее количество молекул, при этом давление паров также будет снижаться.

### 1.3. Молекулярные процессы и кинетическая теория газов

#### 1.3.1. Основные принципы кинетической теории<sup>1</sup>

Газовые законы описывают физические процессы в идеальном газе, но не объясняют их причины. Кинетическая теория — это попытка объяснения газовых процессов с точки зрения поведения отдельных молекул, из которых состоят газы. Выводы кинетической теории находят в тесном соответствии с газовыми законами.

Основные положения кинетической теории.

1. Газ состоит из большого числа молекул, идентичных друг другу.
2. Молекулы находятся друг от друга на расстояниях, неизмеримо больших размеров самих молекул.
3. Молекулы находятся в состоянии произвольного и хаотического движения. Скорость этого движения зависит от температуры газа.

<sup>1</sup> Кинетическая теория газов — раздел физики, изучающий свойства газов методами статистической физики на основе представлений об их молекулярном строении и определенном законе взаимодействия между молекулами. Область применения кинетической теории газов — собственно газы, газовые смеси и плазма.

4. Молекулы не оказывают никакого воздействия ни друг на друга, ни на стенки сосуда, за исключением случаев их столкновения. Объем, занимаемый молекулами, является незначительным по сравнению с объемом сосуда с газом.
5. Молекулы ведут себя как идеальные упругие сферы.

Эти положения, безусловно, описывают состояние идеального газа. Однако физические процессы, протекающие в реальных газах, можно вполне удовлетворительно описать с помощью этой теории.

Теория описывает поведение молекул, находящихся в постоянном движении. Молекулы свободно движутся в разных направлениях по доступному им пространству. Температура газа — это мера кинетической энергии молекул. Давление на стенки сосуда, содержащего газ, вызвано ударным воздействием молекул газа. Если удалить некоторое количество молекул, оставшиеся молекулы тут же заполнят освободившийся объём, но поскольку ударов о стенки станет меньше, следовательно, давление газа на них снизится. Дополнительные аспекты газовых процессов, важные для понимания определенных характеристик вакуума, могут быть получены из математических выражений кинетической теории. Некоторые из этих математических зависимостей приведены ниже, они указывают на зависимость физических параметров и процессов от молекулярных свойств.

### 1.3.2. Молекулярное движение

Из кинетической теории следует, что молекулы газа находятся в постоянном движении, скорость которого зависит от температуры. Распределение скоростей определяется распределением Максвелла:

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dv} = 4\pi^2 \left( \sqrt{\frac{m}{2kT}} \right)^2 \frac{3}{2kT}, \quad (2)$$

где  $v$  — скорость молекулы;  $m$  — масса молекулы;  $k$  — постоянная Больцмана.

Из данного выражения, представляющего собой статистическое распределение молекулярных скоростей, следует, что если в объеме находится  $n$  молекул, то будет  $dn$  молекул, имеющих скорости от  $v$  до  $v + dv$ . На рис. 2 показано несколько количественных соотношений, которые можно получить из распределения Максвелла:

- наиболее вероятная скорость:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (3)$$

где  $m$  — масса молекулы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура;

- средняя скорость:

$$v_{\text{cp}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.13v_{\max}, \quad (4)$$

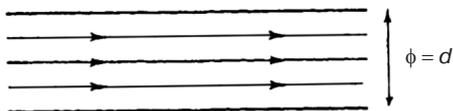
- среднеквадратичная скорость:

$$v_{\text{скв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.22v_{\max}, \quad (5)$$

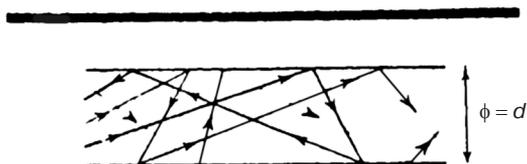
Вязкостное течение  $\lambda < \frac{d}{100}$



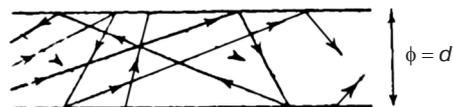
Турбулентное течение ( $Re = \frac{\rho v d}{\eta} > 2200$ )



Ламинарное течение ( $Re < 1200$ )



Молекулярное течение  $\lambda \gg d$



- Средняя энергия молекулы:

$$E = \frac{3}{2}kT. \tag{6}$$

Средняя скорость используется в расчетах параметров потока газа, а среднеквадратичная скорость — при рассмотрении кинетической энергии.

### 1.3.3. Место газовых законов в кинетической теории

#### 1.3.3.1. Закон Бойля

Обозначим плотность газа  $\delta$ , отсюда

$$m n = \delta,$$

где  $m$  — масса молекулы;  $n$  — объемная плотность газа.

Отсюда давление выражается следующим уравнением:

$$P = \frac{1}{3}\delta = \frac{1}{3}m n v^2. \tag{7}$$

Таким образом,

$$PV = \frac{m v^2}{3} V, \tag{8}$$

где  $m$  — масса газа.

**Рис. 2.** Типы потоков по цилиндрическим трубам: при высоком давлении средний свободный путь молекул значительно меньше диаметра трубы ( $\lambda < 0,015d$ ). В этой области скорость газа играет важную роль, поэтому течение потока называется *вязкостным*; вязкостный поток разделяется на две области: турбулентную и ламинарную

Это уравнение показывает, что при постоянной температуре давление газа изменяется прямо пропорционально плотности или обратно пропорционально объему газа, что составляет закон Бойля.

### 1.3.3.2. Закон идеального газа (закон Авогадро)

Средняя энергия молекулы выражается как

$$E_{\text{ср}} = \frac{mv^2}{2} \quad (9)$$

и поэтому

$$p = \frac{2nE_{\text{ср}}}{3}. \quad (10)$$

Другими словами, давление равняется двум третям общей кинетической энергии молекул в единице объема. Из выражения для  $v_{\text{срв}}$  имеем

$$v_{\text{срв}}^2 = \frac{3kT}{m}. \quad (11)$$

Таким образом,

$$p = nkT, \quad (12)$$

где  $n$  — молекулярная концентрация (число молекул в единице объема).

Подставляя  $n = N/V$ , получаем

$$p = \frac{NkT}{V} \quad (13)$$

или выражение

$$\frac{pV}{T} = Nk, \quad (14)$$

которое описывает закон идеального газа.

Рассмотрим равные объемы любых двух различных газов при постоянных значениях  $p$  и  $T$ . Поскольку величины  $p$  и  $V$  являются одинаковыми для каждого газа, величина  $\frac{mv^2}{2}$  имеет то же самое значение при равной температуре. Из этого следует, что  $n$  должно быть одинаковым для каждого газа, т. е. равные объемы всех газов при любых данных значениях температуры и давления содержат равное число молекул. Это закон Авогадро, который был сформулирован в 1811 г. Вводим число Авогадро,  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,

$$N_A = M/m \quad \text{и} \quad n = N_A/V_m, \quad (15)$$

где  $m$  — молярная масса;  $V_m$  — молярный объем.

$$PV_m = N_ART \quad (16)$$

или

$$PV_m = RT, \quad (17)$$

где  $R$  — это универсальная газовая постоянная;  $T$  — это температура в градусах Кельвина.

### 1.3.4. Давление

Ниже приведен упрощенный вывод формулы давления, которое создают молекулы идеального газа своими ударами о стенку сосуда. Поскольку удары молекул являются абсолютно упругими, их энергия и импульс сохраняются, поэтому каждая молекула отскакивает назад от стенки со скоростью, равной скорости ее удара.

Рассмотрим молекулу массой  $m$ , приближающуюся к стенке сосуда со скоростью  $v$  и отскакивающую с такой же скоростью. Тогда изменение импульса молекулы будет равно  $2mv$ .

Если  $n$  молекул будут ударяться о единицу площади стенки за единицу времени со средней скоростью  $v$ , в этом случае общий импульс, создаваемый молекулами при ударах о единицу площади стенки за единицу времени, составляет  $2mnv$ .

Давление равно частоте изменения импульса молекул на единице площади.

Таким образом,

$$p = 2mnv. \quad (18)$$

Для анализа величины  $p$  нам необходимо рассчитать  $v$  — частоту ударов молекул о единицу площади поверхности сосуда.

Пусть  $n$  — молекулярная концентрация в единице объема. Каждая молекула может двигаться в шести возможных направлениях. Скорость каждой молекулы равняется  $v$ . В среднем  $1/6$  молекул будет двигаться в направлении каждой поверхности куба. Таким образом, в газе с молекулярной плотностью  $n$  количество молекул, пересекающих единицу площади за единицу времени, будет равно  $(n/6)v$ .

Следовательно,

$$v = \frac{nv}{6}. \quad (19)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} p &= 2mnv = 2mv \frac{nv}{6} \\ &= \frac{1}{3}(m v n^2), \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом,

$$p = \frac{1}{3}Nm(\bar{C})^2, \quad (21)$$

где  $p$  — давление, Па;  $N$  — молекулярная концентрация;  $m$  — масса молекулы, г;  $(\bar{C})^2$  — среднеквадратичная скорость, м/с<sup>2</sup>.

Средняя кинетическая энергия молекул  $\left(\frac{1}{2}m\bar{C}\right)^2$  зависит от абсолютной температуры газа и поэтому является постоянной для всех газов при равной температуре.

### 1.3.5. Средняя длина свободного пути молекул

Среднее расстояние, которое проходит молекула, прежде чем столкнется с другой (столкновения со стенками камеры исключаются), называется *средней длиной свободного пути молекулы* и выражается следующей формулой:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{(\pi n d_0^2)} = \frac{kT}{(\sqrt{2} \pi d_0^2)}. \quad (22)$$

где  $d_0$  — диаметр молекулы ( $\sim 10^{-8}$  см);  $n$  — молекулярная концентрация.

*Пример:*

Средняя длина свободного пути молекул воздуха при давлении 760 Торр и температуре 20 °С составляет  $6 \cdot 10^{-6}$  см.

Средняя длина свободного пути молекул воздуха при давлении  $10^{-6}$  Торр и температуре 20 °С составляет 51 м.

Рассмотрим молекулу диаметром  $d_0$ , имеющую скорость  $v$ , которая перемещается в газе, имеющем плотность  $n$ . Молекула проходит путь  $vdt$  за время  $dt$ , следовательно, молекула будет сталкиваться с другой молекулой, если та будет присутствовать в объеме

$$\delta V = d_0^2 v dt. \quad (23)$$

Поскольку молекулярная концентрация  $n$  представляет собой количество молекул в единице объема, объем, приходящийся на 1 молекулу, равняется  $1/n/\text{см}^3$ .

Таким образом, когда  $\delta v$  становится равным  $1/n$ , это означает, что произошло столкновение:

$$\frac{\delta l}{\eta} = \frac{1}{\pi n d_0^2}, \quad (24)$$

где  $\tau_c$  — среднее время между столкновениями.

Средняя длина свободного пути молекул равна пройденному расстоянию:

$$\lambda = \frac{1}{\pi n d_0^2}. \quad (25)$$

Если принять во внимание направление скорости молекул, мы получим более правильное соотношение:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d_0^2}. \quad (26)$$

Поэтому молекулы газов имеют разные значения средней длины свободного пути, которая обратно пропорциональна давлению. Среднюю длину свободного пути молекул не следует путать со средним расстоянием между молекулами, которое остается очень маленьким даже при высоком вакууме, в то время как средняя длина свободного пути молекул очень велика в силу малого размера молекул и вытекающего отсюда отсутствия вероятности их столкновений.

### 1.3.6. Частота столкновений молекул со стенками вакуумной камеры

Частота столкновений молекул — величина, представляющая значительный интерес для вакуумной техники. Она соответствует числу молекул, ударяющихся о единицу площади поверхности за единицу времени. С точки зрения кинетической теории, может быть доказано, что частота столкновений молекул с единицей площади поверхности составляет, молекул/с:

$$\Gamma = \frac{1nv_{av}}{4} = 2 \frac{n}{1/2} \cdot \frac{(2kt)^{1/2}}{(m)}. \quad (27)$$

Молекулярная концентрация выражается следующей формулой:

$$n = 9,656 \cdot 10^{18} \frac{p}{T} \quad (28)$$

и

$$v_{av(cp)} = 1,45 \cdot 10^4 \frac{(T)}{(m)} \cdot \frac{1}{2} \text{ см/с}, \quad (29)$$

таким образом

$$\Gamma = 3,5 \cdot 10^{22} p / (MT)^{1/2}, \text{ молекул}^{-1}/\text{см}^{-2}, \quad (30)$$

где  $p$  — давление, Торр;  $M$  — молекулярная масса, г;  $T$  — абсолютная температура, К.

При давлении 760 Торр и температуре 20 °С молекулы азота испытывают  $2,93 \cdot 10^{23}$  столкновений в секунду на каждый квадратный сантиметр поверхности стенки. При давлении  $10^{-6}$  Торр и температуре 20 °С —  $3,87 \cdot 10^{14}$  столкновений в секунду.

### 1.3.7. Время формирования мономолекулярного слоя

Частота столкновений молекул в секунду — это трудная для понимания величина. Она может быть выражена как время, необходимое для того, чтобы поверхность покрылась одним слоем молекул, как это происходит, например, при исследовании физики поверхности, где чистую поверхность готовят в условиях высокого вакуума.

При давлении 760 Торр и температуре 20 °С время формирования мономолекулярного слоя азота составляет  $3 \cdot 10^{-9}$  с. При давлении  $10^{-9}$  Торр и температуре 20 °С время формирования мономолекулярного слоя азота составляет приблизительно 2000 с. Эти величины были рассчитаны исходя из того, что падающая молекула прилипает к поверхности при первом ударе (коэффициент аккомодации равен 1).

### 1.3.8. Температурная транспирация

В двух камерах с температурами  $T_1$  и  $T_2$ , К, соответственно, разделенных пористой перегородкой, равновесное давление устанавливается таким образом, что

$$\frac{P_1}{P_2} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (31)$$

Температурная транспирация — это процесс, происходящий при любом давлении. Пористую перегородку устанавливают для того, чтобы в одной части системы средняя длина свобод-

Таблица 3. Характеристики различных степеней вакуума

Диапазон давления (Торр) 10 <sup>2</sup>   100 <sup>-2</sup>   10 <sup>-4</sup>   10 <sup>-6</sup>   10 <sup>-8</sup>   10 <sup>-10</sup>	Тип вакуума					Средняя длина свободного пути молекул (см)		Молекулярная концентрация (молекул/см <sup>3</sup> )		Тип вакуумного насоса		Тип вакуумметра											
	↕	Низкий вакуум или разреженный газ	~10 <sup>-5</sup> —10 <sup>-1</sup>	~10 <sup>19</sup> —10 <sup>15</sup>	Механический, с масляным (жидкостным) уплотнением, пароструйный, эжекторный или сорбционный	Жидкостный U-образный, мембранный компрессионный (спиральный)	↕	Средний вакуум	~10 <sup>-2</sup> —10 <sup>1</sup>	~10 <sup>16</sup> —10 <sup>13</sup>	Эжекторный с масляным уплотнением или бустерно-эжекторный	Термопарный или радиозотопный	↕	Высокий вакуум	От 1 см до длины, превышающей линейные размеры обычных вакуумных сосудов	~10 <sup>-14</sup> —10 <sup>10</sup>	Диффузионный с масляным или ртутным уплотнением	Обычный ионизационный	↕	Сверхвысокий вакуум	Значительно больше линейных размеров обычных вакуумных сосудов	Менее 10 <sup>10</sup>	Ионный, титано-теттерный, крионасос, роторный

*Примечание:* давление насыщенного водного пара при температуре жидкого N<sub>2</sub> (-196 °C) — менее 10<sup>-6</sup> Торр; при температуре сухого льда (-78 °C) — приблизительно 10<sup>-3</sup> Торр; при 10—30 °C — приблизительно 10—30 Торр. Давление насыщенного ртутного пара (Hg) при температуре жидкого N<sub>2</sub> или температуре сухого льда — менее 10<sup>-6</sup> Торр; при комнатной температуре — приблизительно 10<sup>-3</sup> Торр.

ного пути молекул газа была больше по сравнению с размерами системы, в данном случае по сравнению с размерами пор пористого материала. В системах высокого вакуума это условие существует без присутствия пористой перегородки. Для температурной транспирации необходимо, чтобы давление ( $P_1$ ), регистрируемое манометром при комнатной температуре ( $T_1$ ), изменилось до величины  $P_2$ , соответствующей температуре  $T_2$ .

Коэффициент динамической вязкости  $\eta$  можно представить следующим образом:

$$\eta \propto m\bar{v}, \quad (1.32)$$

где  $m$  — масса молекулы, г;  $v$  — среднеарифметическая скорость молекулы,  $v = 0,918\sqrt{CT}$ .

Отсюда

$$\eta \propto T.$$

Коэффициент динамической вязкости  $\eta$  не зависит от давления. Это подтверждается экспериментально при нормальных значениях давления, когда столкновения молекул бывают частыми, т. е. сохраняют силу положения кинетической теории. При низких значениях давления, менее  $10^{-3}$  Торр, когда средняя длина свободного пути молекул составляет 5 см или более, молекулы могут перемещаться непосредственно от движущейся поверхности к стенкам вакуумной камеры. Таким образом, обмен импульсом между движущейся поверхностью и стенками вакуумной камеры зависит от молекулярной концентрации (давления). В настоящее время сконструированы приборы (вискозиметры) для измерения давления ниже  $10^{-3}$  Торр.

### 1.3.9. Коэффициент теплопроводности

Теплопроводность — это передача тепловой энергии, в то время как вязкость — это передача механической энергии. В кинетической теории зависимость для коэффициента теплопроводности  $C_T$  аналогична зависимости, выражающей коэффициент динамической вязкости:

$$C_T = \eta C_v, \quad (33)$$

где  $C_v$  — теплоемкость газа при постоянном объеме, которая является постоянной на протяжении широкого диапазона значений давления и температуры.

При использовании тех же принципов, что и при создании вискозиметров, для измерения низкого давления были созданы измерительные приборы, основанные на регистрации теплопроводности, для измерения давления ниже  $10^{-1}$  Торр. Благодаря своей простой конструкции, всестороннему контролю эти приборы широко используются для измерений низких давлений.

### 1.3.10. Коэффициент диффузии

Скорость, с которой молекулы газа 1 диффундируют между молекулами газа 2, выражается следующей формулой:

$$\frac{dp_1}{dt} = D \frac{d^2 p_1}{dx^2}, \quad (34)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) газа 1 в газе 2, который зависит от градиента концентрации  $dp_1/dx$ . Может быть доказано, что

$$D = C \frac{T^{3/2}}{p} \cdot \frac{\sqrt{(1/M_1 + 1/M_2)}}{(a_1 + a_2)^2}, \quad (35)$$

где  $C$  — постоянная величина.

При подстановке  $M_1 = M_2 = 28$ ,  $a_1 = 3,75 \cdot 10^{-8}$  см получаем коэффициент самодиффузии азота.

## 1.4. Поток газа, быстрота действия насоса и быстрота откачки сосуда, скорости газовыделения и натекания

Процесс откачки (вакуумирования) является удалением массы газа из вакуумного сосуда. Следовательно, быстрота откачки газа из сосуда (массовый поток газа) определяет скорость, с которой происходит падение давления. Соотношение между потоком газа  $Q$  (количество газа через данное сечение трубопровода в единицу времени) и соответствующей быстротой откачки (объемом газа, проходящего через данное сечение трубопровода в единицу времени)  $S$  связано с давлением газа следующим образом.

Если сосуд первоначально содержит  $N$  молекул массой  $m$ , быстрота изменения массы газа выражается следующим уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = d \frac{(Nm)}{st}. \quad (36)$$

Подставляя вместо  $N$  выражение из уравнения состояния газа ( $PV = NkT$ ), получаем

$$\frac{dm}{st} = \frac{d}{dt} \left( \frac{mpV}{kT} \right). \quad (37)$$

На практике тип газа и температуру можно считать постоянными во время откачки, так что

$$\frac{dm}{dt} = \frac{m}{kT} \cdot \frac{d(CV)}{dt}. \quad (38)$$

В вакуумных сосудах как давление, так и объем являются легко измеряемыми величинами, так что удобно определить расход газа, или поток газа,  $Q$  следующим образом:

$$Q = \frac{d}{dt}(PV).$$

Величину  $Q$  можно измерить, она связана с массовым расходом газа следующей формулой:

$$\frac{dm}{st} \cdot \frac{m}{kT} \cdot Q \quad (39)$$

при постоянных  $m$  и  $T$ .

Величину  $Q$  измеряют в единицах Па · м<sup>3</sup>/с и часто называют *расходом газа*.

Число молекул в единице объема пропорционально давлению и объему газа, протекающего через данное сечение трубопровода в единицу времени:

$$Q = Sp. \quad (40)$$

Это уравнение является одним из фундаментальных уравнений вакуумной техники.

**Быстротой действия вакуумного насоса** называется объем газа, поступающий в работающий насос в единицу времени (л/с) при данном впускном давлении (мм рт. ст.). Поэтому правильно обозначать быстроту откачки (действия) насоса следующим образом: 500 л/с при  $10^{-5}$  мм рт. ст. Однако на практике часто указывают только значение в литрах в секунду (л/с) (диффузионные и сорбционно-ионные насосы) или литрах в минуту (л/мин) (для механических насосов). Отсюда конкретный диффузионный насос, имеющий быстроту действия 500 л/с при  $10^{-5}$  мм рт. ст., будет иметь ту же быстроту 500 л/с при  $10^{-8}$  мм рт. ст. В первом случае насос откачает 500 л/с газа при  $10^{-5}$  мм рт. ст., а во втором случае — 500 л/с газа при  $10^{-8}$  мм рт. ст. Количество откачиваемого газа (поток газа) снизится на величину  $10^3$ , но быстрота действия останется одинаковой.

**Скорость натекания** — количество вещества, проникающего внутрь вакуумного сосуда из внешней среды с нормальным атмосферным давлением в единицу времени. Скорость натекания измеряется в литрах в секунду с указанием давления в вакуумном сосуде в миллиметрах ртутного столба.

**Скорость газовыделения** — количество газа, выделяющегося из стенок вакуумного сосуда под действием вакуумного насоса в единицу времени, измеряется в литрах в секунду. Скорость газовыделения зависит от площади поверхности системы, из которой происходит выделение газа, поэтому измеряется как расход газа на единицу площади при определенном давлении (мм рт. ст.-л/(с · см<sup>2</sup>)). Как правило, после 1–2 ч. откачки чистая, не обработанная термически поверхность из коррозионностойкой стали имеет скорость газовыделения, равную  $10^{-8}$  до  $10^{-9}$  мм рт. ст.-л/(с · см<sup>2</sup>). На скорость газовыделения большое влияние оказывает предшествующее воздействие влажной атмосферы, термической обработки и т. д.

**Проницаемость.** Строительные материалы, в особенности стекло и эластомеры, являются проницаемыми для летучих компонентов атмосферы. Просачиваемость измеряется в тех же единицах, что и скорость газовыделения.

**Быстрота откачки сосуда.** Давление в вакуумной системе падает по мере удаления газа, а быстрота удаления газа — это производительность вакуумного насоса. Исходя из того, что быстрота действия насоса остается постоянной, производительность снижается по мере падения давления в соответствии с экспоненциальной зависимостью:

$$p_2 = p_1 \exp\left(-\frac{St}{V}\right), \quad (41)$$

где  $p_2$  — давление, мм рт. ст., в момент времени  $t$ , с;  $p_1$  — давление мм рт. ст., в момент времени  $t = 0$ ;  $V$  — объем вакуумной системы, л;  $S$  — быстрота действия вакуумного насоса, л/с.

Таким образом, давление падает до половины своей первоначальной величины за время  $0,69 V/S$  с, до четверти этой величины — за время в два раза большее, до  $1/8$  этой величины опять за время, в два раза большее и т. д. При низких значениях давления быстрота откачки вакуумного сосуда падает в результате натекания и газовыделения стенок системы. Значения времени откачки при давлении ниже  $10^{-3}$  мм рт. ст. рассчитываются редко, но приводятся в литературе на основе опытных и экстраполированных данных.

## 1.5. Режимы течения газа

### 1.5.1. Поток газа

Создание и поддержание вакуума предполагает течение газа из вакуумного сосуда по трубопроводам и насосам в атмосферу. Отсюда большое значение имеют элементы вакуумной системы, управляющие и воздействующие на природу газового потока. Как правило, течение газа в вакуумных системах можно разделить на три основных режима:

- турбулентное;
- вязкостное, или ламинарное;
- молекулярное.

С определением режима течения газа связано много факторов, включая следующие:

- величина потока газа;
- перепад давлений на концах трубопровода или канала;
- свойства поверхности и геометрические параметры трубопровода канала;
- вид и свойства откачиваемых газов.

Количественное выражение, устанавливающее связь между такими факторами, как геометрия канала, свойства и количество газа, носит сложный характер. Однако были разработаны формулы и выражения для ряда распространенных форм трубопроводов и каналов, которые позволяют рассчитать величину газового потока с относительной точностью и простотой. В последующих подразделах приводятся расчеты величины потока газа в трубопроводах и каналах при различных условиях. Подробный вывод многих формул можно найти в литературе. В целях упрощения расчетов три режима течения газов обычно рассматриваются отдельно. Все три режима течения газа встречаются одновременно, когда откачка вакуумной системы, соединенной трубопроводом с вакуумным насосом, происходит от атмосферного давления до высокого вакуума, что характеризуется такой величиной, как время откачки.

#### 1.5.1.1. Общие положения

При высоких значениях давления и очень высоких значениях потока газа средняя длина свободного пути молекул очень мала по сравнению с размерами трубопровода или вакуумного сосуда, так что поток газа ограничивается вязкостью газа. Поток газа при этих условиях называется *вязкостным*, а режим его течения может быть либо *турбулентным*, либо *ламинарным*. Когда скорость газа превышает определенные значения, течение становится турбулентным, слои газа перестают быть параллельными, их направление меняется под воздействием любого препятствия на их пути. В пространствах между слоями появляются области с более низким давлением. При более низких значениях скорости газа вязкостный поток становится ламинарным, т. е. слои потока газа являются параллельными, их скорость увеличивается в направлении от стенок к оси трубопровода. По мере уменьшения давления средняя длина свободного пути молекул становится эквивалентной размерам сосуда, и поток регулируется сочетанием скорости и молекулярных взаимодействий. В этих условиях устанавливается промежуточный, *молекулярно-вязкостный режим течения газа*. По мере дальнейшего уменьшения давления средняя длина свободного пути молекул становится больше размеров сосуда, и поток зависит только от столкновений молекул со стенками сосуда; поэтому поток в таких условиях называется *молекулярным*. Молекулярное течение в различных режимах представлено на рис. 2.

Режим течения газа (турбулентный, ламинарный, промежуточный или молекулярный) определяется значениями двух безразмерных параметров: чисел Рейнольдса и Кнудсена. Переход между турбулентным и ламинарным, или вязкостным, течением определяется числом Рейнольдса, в то время как для описания ламинарного, промежуточного и молекулярного течения газа используется число Кнудсена.

Число Рейнольдса — это безразмерная величина, выраженная следующим образом:

$$Re = \rho v D / \eta, \quad (42)$$

где  $\rho$  — плотность газа;  $v$  — скорость потока газа;  $\eta$  — динамическая вязкость газа;  $D$  — диаметр трубопровода.

При  $Re > 2200$  поток является полностью турбулентным.

При  $Re < 1200$  поток является полностью ламинарным.

В области  $1200 < Re < 2200$  поток может быть турбулентным или вязкостным в зависимости от шероховатости поверхности и геометрических параметров трубы. По мере увеличения потока при высоких давлениях число Рейнольдса увеличивается, и поток газа вместо равномерного течения приобретает завихрения и колебания.

Вязкостный поток имеет место в области, ограничиваемой числом Рейнольдса менее 1200 и числом Кнудсена менее 0,001.

Число Кнудсена  $K_n$  — это также безразмерная величина, выражаемая следующим образом:

$$K_n = \frac{\lambda}{D}. \quad (43)$$

Когда число Кнудсена равно или больше диаметра трубопровода, скажем,  $K_n > 1$ , свойства потока определяются столкновениями молекул газа и стенкой канала, поэтому течение потока является молекулярным. Более подробные описания трех главных режимов течения приведены ниже.

### 1.5.2. Турбулентное течение

Турбулентное течение газа возникает при высоких градиентах давления, характеризуется завихрениями и редко встречается в вакуумной технике. Однако на непродолжительное время оно все-таки возникает в момент начала откачки, когда давление газа и быстрота откачки являются достаточно высокими, а поток газа в вакуумном сосуде и соединительных трубах очень хаотичный. В течении потока отсутствует упорядоченность, он характеризуется возникающими и исчезающими вихрями. Движение молекул газа в турбулентном потоке сложно и беспорядочно; слои газа могут иметь скорости и направления, весьма отличающиеся от средней скорости и общего направления потока. В условиях турбулентного потока давление газа и скорость потока в любой точке системы колеблются относительно средней величины. *Кроме очень специальных случаев (например в очень больших вакуумных системах), продолжительность существования турбулентного режима течения незначительна по сравнению с вязкостным и молекулярным.* В большинстве производственных систем нанесения тонкого слоя пленки для снижения первоначальной быстроты откачки, уменьшения турбулентности в камере и, как следствие, минимизации образования пыли или частиц, а также загрязнения подложек используются специальные технологии «мягкой откачки». Несмотря на свою нерегулярность, турбулентный поток можно описать с помощью законов вероятности [2]. Существование турбулентного потока определяется величиной безразмерного числа Рейнольдса. Если число

Рейнольдса больше 2100, поток всегда будет полностью турбулентным; например, течение воздуха при комнатной температуре по круглому трубопроводу является турбулентным, если

$$\frac{\rho F}{d} > 5 \cdot 10^5, \quad (44)$$

где  $F$  — расход газа в трубопроводе, л/с;  $p$  — это среднее давление воздуха;  $d$  — это диаметр трубопровода.

Во многих ситуациях, однако, турбулентным потоком можно пренебречь, поскольку он, как правило, возникает всего лишь в течение небольшого периода времени (в трубе между механическим насосом и вакуумной системой) на первоначальной стадии откачки от атмосферного давления.

### 1.5.3. Вязкостное, или ламинарное течение

Структура данного режима течения газа значительно проще, чем у турбулентного потока. Ламинарное течение возникает при средних градиентах давления, когда  $\lambda < (d/100)$  (где  $\lambda$  — средняя длина свободного пути молекул,  $d$  — диаметр трубопровода). Вязкостный поток является равномерным и упорядоченным; каждая частица, проходящая через какую-либо точку, следует по тому же пути, что и предыдущая частица, проходящая через эту точку. Скорости потока пропорциональны градиенту давления и вязкости газа. Слои потока параллельны друг другу в отличие от случая с турбулентным потоком. Средняя длина свободного пути молекул невелика по сравнению с линейными размерами канала, следовательно, характеристики потока зависят от столкновений молекул, а вязкость газа оказывает влияние на скорость потока. Вязкостный ламинарный поток часто возникает в форвакуумных линиях диффузионных насосов. Условия для формирования вязкостного течения возникают по мере того, как продолжающаяся откачка уменьшает давление, а число Рейнольдса снижается до 2200. Вихри больше не образуются, а энергия, возникающая в результате градиента давления, используется для поддержания стабильного потока. Скорость и давление со временем выравниваются, а поток становится сплошным, т. е. слои потока имеют равномерный и непрерывный вид, слегка искривляясь в районе изгибов и других неровностей трубы. Рядом со стенкой газ находится почти в состоянии покоя, при этом в направлении к оси трубы слои газа скользят быстрее по отношению друг к другу, пока на оси трубы скорость не достигнет максимума. Вязкость имеет важное значение для определения расхода газа через трубопровод при данных условиях. Этот тип течения называется либо *вязкостным*, либо *ламинарным*, его описывает закон Пуазейля:

$$\frac{Q}{(P_1 - P_2)} = K \frac{d^4 P}{\eta L}, \quad (45)$$

где  $L$  — длина трубопровода диаметром  $d$ ;  $Q$  — поток газа;  $\eta$  — коэффициент вязкости газа;  $K$  — числовая постоянная.

Под действием градиента давления смежные слои газа передают разницу давления друг другу, приводя в движение весь газ в направлении меньшего давления. Вязкостный поток может возникать, только когда средняя длина свободного пути молекул невелика по сравнению с диаметром трубопровода. Со стенками трубопровода сталкиваются только те молекулы, которые находятся рядом с ними, и поскольку такие молекулы представляют собой всего лишь малую долю от общего числа присутствующих молекул, характер стенок не оказывает значительного воздействия на величину потока.

### 1.5.4. Молекулярное течение

Если давление газа снижается еще больше (при этом по-прежнему вдоль трубопровода поддерживается градиент давления), средняя длина свободного пути молекул газа увеличивается и приближается по значению к диаметру трубопровода, тогда режим течения потока изменяется. Ламинарное течение исчезает, поскольку молекулы теперь сталкиваются со стенками трубопровода, а не друг с другом. Когда давление достаточно низкое, молекулы перемещаются внутри трубопровода независимо друг от друга, поэтому течение газа становится «молекулярным». Давление вдоль трубопровода больше не является движущей силой для перемещения потока газа вдоль трубопровода. При таких низких значениях давления молекулы перемещаются в произвольных направлениях, и имеет место только переход газа из области высокого давления в область низкого давления вследствие процесса диффузии.

Молекулярное течение характеризуется столкновениями молекул со стенками трубопровода, а не с другими молекулами газа. Скорости потока пропорциональны разности давлений на концах трубы, а также обратной величине квадратного корня молекулярной массы газа. Зависимость величины потока от вязкости начинает уменьшаться, потому что межмолекулярные столкновения становятся менее частыми. При значениях давления, достаточно низких для того, чтобы средняя длина свободного пути молекул была в несколько раз больше диаметра сосуда или канала, молекулы мигрируют по системе свободно и независимо друг от друга. Такой режим называется свободно-молекулярным или просто *молекулярным течением*, а значения скорости потока газа главным образом зависят от столкновений молекул со стенками трубы. Молекулярный поток возникает при высоком вакууме, когда  $\lambda > (d/3)$ . Когда механический насос удаляет газ из *трубопровода*, соединяющего его с вакуумной камерой, газ перемещается в направлении насоса посредством столкновений с соседними слоями. Так происходит при вязкостном режиме течения, на что указывает его пропорциональная зависимость от градиента давления. Когда высоковакуумный насос перекачивает газ непосредственно из *камеры*, насос улавливает молекулы и препятствует их возвращению обратно в камеру: при этом типичный КПД высоковакуумных насосов составляет приблизительно 40%. При молекулярном течении, в котором межмолекулярные столкновения являются редкими, одни молекулы могут выходить от насоса независимо от молекул, перемещающихся в направлении насоса.

### 1.5.5. Основные зависимости

#### 1.5.5.1. Быстрота откачки и поток газа

Расход газа — это важный параметр вакуумной системы. Он определяет время, необходимое для достижения рабочего давления; он может также определять величину натекания газа (количество газа, просачивающегося снаружи в систему) и газовыделение (количество газа, выделяющегося в системе), с которым можно смириться, если давление в сосуде не превышает необходимое рабочее давление. Поток газа в системе можно определить двумя способами: как объемный и массовый поток газа.

#### 1.5.5.2. Быстрота откачки

Быстрота откачки или объемный поток обычно обозначается буквой  $S$  и равняется объему газа, проходящего через данное сечение системы за единицу времени. Величина объемного потока, измеряемая у входа в насос, называется быстротой откачки насоса  $S_p$ .

### 1.5.5.3. Поток газа $Q$

Массовый поток газа обозначается буквой  $Q$  и часто называется просто потоком газа. Он пропорционален числу молей и массе газа, протекающего через данное сечение системы за единицу времени. Зависимость между массовым и объемным потоком газа выражается следующим уравнением:

$$Q = Sp,$$

где  $Q$  — массовый поток газа, Торр · л/с;  $S$  — быстрота откачки, л/с при данном давлении  $p$ , Торр.

По определению поток газа  $Q$  является постоянным для всех точек вакуумной системы, находящейся в равновесии. Скорость массового потока измеряется в граммах на секунду или количеством молекул в секунду. Поскольку давление (Торр) — это мера молекулярной концентрации (количество молекул на литр), а быстрота откачки выражается в литрах в секунду, то 1 Торр · л/с пропорционален числу молекул, проходящих любую точку в вакуумной системе в секунду, а отсюда является единицей измерения потока газа. Скорость, с которой газ проходит по вакуумной системе, зависит от быстроты действия насоса, геометрической формы и размеров каналов, а также режима течения. Таким образом, быстрота откачки, равная 1000 л/с при давлении  $10^{-3}$  Торр, обеспечивает поток газа, равный 1 Торр · л/с. Эта величина 1 Торр · л/с = (1,0/760) л/с. Для воздуха 1 моль (29 г) занимает 22,4 л, т. е. при атмосферном давлении 1 л = 29/22 г. В табл. 4 приведены коэффициенты перевода единиц потока газа.

**Таблица 4.** Коэффициенты перевода единиц измерения потока газа\*

Единица измерения потока газа	Торр · л/с
1 люсек	0,001
1 клюсек	0,01
1 см <sup>3</sup> /с*	0,76
1 см <sup>3</sup> /мин*	0,0127
1 фут <sup>3</sup> /мин*	358
1 м <sup>3</sup> /ч*	211
1 фут <sup>3</sup> /ч*	5,97
1 ватт**	7,5
1 галлон <sup>-1</sup> при 20 °С	1,7 · 10 <sup>4</sup>

\* При нормальной температуре и атмосферном давлении.

\*\* В СИ единицей измерений потока газа является Па · м<sup>3</sup>/с, что равняется 1 Дж/с или 1 Вт.

## 1.6. Проводимость

### 1.6.1. Определение проводимости

Любой трубопровод или канал создает определенное сопротивление потоку газа любого типа. Это сопротивление вызывает перепад давлений вдоль трубопровода. Если  $F$  — это объемный поток газа (объем газа, проходящего в секунду через сечение трубы);  $p$  — давление в сечении, то количество газа, проходящего в секунду равняется

$$Q = Fp. \quad (47)$$

Сопrotивление  $R$  участка трубы определяется следующим уравнением

$$R = \frac{p_1 - p_2}{Q}, \quad (48)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — это значения давления на концах трубы.

Таким образом,  $R$  выражается в секундах на литр (с/л). Величина, обратная  $R$ , называется *проводимостью* и обозначается символом  $C$ :

$$C = \frac{Q}{\Delta p}, \quad (49)$$

представляет собой поток газа, отнесенный к перепаду давлений на концах трубы.

Итак, проводимость отверстия, трубопровода или вакуумной системы — это мера потока газа для данного перепада давления в трубопроводе или системе, она измеряется в литрах в секунду (л/с). Проводимость зависит от режима течения газа и типа газа. Поэтому поток газа через элемент вакуумной системы, подсоединенный к высоковакуумному насосу, пропорционален разнице давлений в элементе. Для элемента с проводимостью  $C$ , л/с, и давлениях  $p_1$  и  $p_2$ , Торр, на его концах, поток газа составляет  $C(p_1 - p_2)$ , Торр · л/с, что можно представить в виде разности потока на конце элемента с высоким давлением ( $C_{p_1}$ , Торр · л/с) и потока на конце с низким давлением ( $C_{p_2}$ , Торр · л/с).

### 1.6.2. Проводимость элементов вакуумной системы с параллельным соединением

Рассмотрим два трубопровода, имеющих проводимость  $C_1$  и  $C_2$ . Поток газа в каждом трубопроводе можно представить следующим образом:

$$Q_1 = C_1 p \quad \text{и} \quad Q_2 = C_2 p. \quad (50)$$

Общий поток составляет

$$Q_1 + Q_2 = (C_1 + C_2)P. \quad (51)$$

Если два трубопровода заменить одним с проводимостью  $C_T$ , которая будет обеспечивать тот же самый поток, тогда

$$Q_T = C_T P, \quad (52)$$

где  $C_T$  — это общая проводимость, а нижний индекс  $T$  означает общую проводимость или общий поток газа через элемент.

При параллельном соединении элементов, трубопроводов или отверстий общая проводимость выражается следующим образом:

$$C_T = C_1 + C_2 + C_3 \quad \text{и т. д.} \quad (53)$$

### 1.6.3. Проводимость элементов вакуумной системы с последовательным соединением

Рассмотрим проводимость двух элементов  $C_1$  и  $C_2$  с последовательным соединением: например трубопровод одного диаметра, соединенный с трубопроводом другого диаметра. Пусть  $p_1$  и  $p_2$  — разницы давлений на концах труб 1 и 2 соответственно, а  $Q_1$  и  $Q_2$  — потоки газа в этих

трубопроводах. Пусть  $p_T$  будет общим перепадом давления в последовательном соединении,  $Q_T$  будет соответствующим средним потоком.

$$p_1 = \frac{Q_1}{C_1}, \quad p_2 = \frac{Q_2}{C_2} \quad \text{и} \quad \Delta p_T = \frac{Q_1}{C_T}. \quad (54)$$

Но

$$\Delta p_T = \Delta p_1 + \Delta p_2. \quad (55)$$

Кроме того, поток газа должен быть одинаковым по всей системе, в противном случае газ будет накапливаться в отдельных элементах. Отсюда

$$Q_1 = Q_2 = Q_T. \quad (56)$$

Таким образом,

$$\frac{Q_T}{C_T} = \frac{Q_1}{C_1} + \frac{Q_2}{C_2}, \quad (57)$$

$$\frac{Q_T}{C_T} = \frac{Q_T}{C_1} + \frac{Q_T}{C_2}.$$

Отсюда для последовательного соединения общая проводимость

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} \quad \text{и т. д.} \quad (58)$$

Для насоса с быстротой действия  $S$ , л/с, подсоединенного к камере посредством элемента с проводимостью  $C$ , л/с, быстрота откачки камеры,  $S_e$ , выражается следующим образом:

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C}. \quad (59)$$

## 1.7. Расчет параметров потока газа

Проводимость канала определяет его способность транспортировать газ. Она выражается в единицах объема газа, проходящего через данное сечение в единицу времени. Зависимости для расчета проводимости элемента, работающего в различных условиях, являются весьма сложными и зависят от режима течения, а также от геометрических параметров канала и свойств его поверхности. Расчеты проводимости и потока газа при турбулентном режиме течения трудно трактовать аналитически. Количественное определение параметров вязкостного потока также представляет трудности, поскольку зависит не только от формы канала, но и от давления газа. Однако при тех диапазонах давлений, которые имеют место в условиях высокого вакуума, поток является молекулярным, а не вязкостным.

### 1.7.1. Уравнения для расчета параметров вязкостного потока

В общем случае уравнения для расчета проводимости и потока газа при вязкостном режиме течения получены для трубопроводов и каналов, имеющих сечение простой геометрической

формы — круглое или прямоугольное. Эти выражения используются, например, для расчета времени, необходимого для откачки сосуда через трубопровод, имеющий круглое или прямоугольное поперечное сечение.

### 1.7.1.1. Течение в трубопроводах круглого сечения

Поток газа по прямому трубопроводу круглого сечения в условиях вязкостного режима определяется уравнением Пуазейля:

$$\frac{Q}{P_1 - P_2} = K \frac{d^4 P}{\eta L}, \quad (60)$$

где  $d$  — диаметр трубы;  $L$  — длина трубопровода;  $\eta$  — динамическая вязкость газа;  $p$  — среднее давление в трубопроводе;  $p_1$  и  $p_2$  — давления на противоположных концах трубы.

Для сухого воздуха при 20 °С данное уравнение приобретает вид

$$Q = \frac{750 d^4 \bar{P}}{L} (P_1 - P_2), \quad (61)$$

где  $Q$  — поток газа, Торр · л/с;  $d$  — диаметр трубопровода, см;  $L$  — длина трубопровода, см;  $p$  — это давление, Торр.

Проводимость круглого трубопровода, л/с, для воздуха при 20 °С приведено ниже:

$$C = \frac{2,94 p d^4}{L}. \quad (62)$$

### 1.7.1.2. Течение в прямоугольных каналах

Уравнение Пуазейля для потока воздуха при 20 °С, текущего по прямоугольному каналу с большей стороной сечения  $a$  и меньшей  $b$ , имеет следующий вид, л/с:

$$C = \frac{30 a^2 b^2 K P}{L}, \quad (63)$$

где  $K$  — это коэффициент формы, значение которого зависит от  $b/a$ .

Как можно видеть, проводимость прямоугольной диафрагмы (отверстия) быстро увеличивается при переходе сечения от прямоугольной щели к квадрату.

Так же, как и в случае круглого трубопровода, выражение для  $C$  позволяет получить соотношение для объемного потока газа в зависимости от перепада давлений в канале.

$$C = \frac{p K}{\Delta p}, \quad (64)$$

где

$$F = \frac{C p}{\Delta p}. \quad (64)$$

Таким образом,

$$K = \frac{30 a_2 b_2 K}{L} \cdot \Delta p, \text{ л/с.} \quad (65)$$

### 1.7.2. Уравнения для расчета параметров молекулярного потока

При низких значениях давления межмолекулярные столкновения происходят реже, чем столкновения со стенкой, поэтому последние определяют параметры газового потока по каналу. Проводимость канала в условиях молекулярного потока зависит от двух факторов.

1. Скорости, с которой молекулы поступают в канал.
2. Вероятности прохождения молекул по системе.

Первый фактор зависит от площади сечения входа в систему, а последний определяется последующей серией столкновений со стенками, в результате которых молекула в конечном итоге перемещается по каналу или отбрасывается обратно в откачиваемый сосуд.

Рассмотрим вначале случай очень тонкой диафрагмы в пластине. В данном случае для определения проводимости диафрагмы нас интересует ее площадь  $A$ , а не свойства стенок канала.

Объем газа, проходящего через диафрагму — ее проводимость — составляет

$$C_a = \frac{1}{4}AV = \left(\frac{2}{p}\right)^{-1}V^0 A, \quad (66)$$

если молекулы имеют распределение скоростей по Максвеллу. Значения проводимости зависят от молекулярной массы и кинетической энергии. Случай, когда столкновения молекул со стенками трубопровода являются более важными, чем проводимость отверстия, рассмотрен ниже.

### 1.7.3. Формула Кнудсена

Проводимость  $C_T$  отрезка длиной трубы длиной  $L$  с переменной площадью сечения  $A$  и периметром  $H$  была рассчитана Кнудсенем и составляет

$$C_T = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{H(\delta)}{A^2(L)}} \cdot de. \quad (67)$$

Были приняты следующие допущения.

1. Длина трубопровода значительно больше диаметра.
2. Направление движения отскочивших молекул после столкновения со стенками не зависит от направления их движения до столкновения.
3. Угловое распределение отскочивших молекул подчиняется закону косинуса.

Допущение 1 предполагает, что влияние отверстия является незначительным, а величина проводимости, получаемая из уравнения (67), относится к молекулам внутри трубы, удаленным от отверстия. Для получения приближенных выражений для проводимости всей трубы нужно включить последовательную проводимость отверстий. Карлсон [17] приводит формулу для трубопровода с периметром  $H$ , площадью  $A$  и длиной  $L$ :

$$C_a = 1 + \frac{3}{16} \cdot \left(\frac{LH}{A}\right). \quad (68)$$

### 1.7.4. Коэффициент Клаузинга

Проводимость длинного трубопровода связана с проводимостью входного отверстия коэффициентом  $[1 + 3/16(LH/A)]^{-1}C_a$ . Этот коэффициент можно интерпретировать как вероятность случайного входа молекулы в отверстие и ее прохождения до самого конца трубопровода.

Целесообразно рассматривать проводимость с точки зрения проводимости отверстия и соответствующей вероятности прохождения молекулы (коэффициента Клаузинга), поэтому

$$C = CA \cdot P_{1 \rightarrow 2} = 1/4vA_1P_{1 \rightarrow 2}. \quad (69)$$

Так как проводимость не зависит от направления движения молекул,

$$A_1P_{1 \rightarrow 2} = A_2P_{1 \rightarrow 2}. \quad (70)$$

*Примеры.* Выражение для потока газа по длинному прямому трубопроводу было дано Кнудсеном:

$$Q = \frac{\pi d^3/2}{L} \quad (71)$$

$$Q = (\pi d^3/2/L)n_a(P_1 - P_2),$$

где  $d$  — диаметр трубопровода;  $L$  — длина трубопровода;  $n_a$  — средняя скорость молекулы;  $p_1$  и  $p_2$  — давления на противоположных концах трубопровода.

Для сухого воздуха при  $20^\circ\text{C}$   $d$  и  $L$ , выраженных в дюймах, а  $p$  — в Торр, данное уравнение принимает следующий вид:

$$Q = (80 d^3/L)n_a(p_1 - p_2). \quad (72)$$

Приблизительные значения некоторых вероятностей прохождения имеют точность в пределах  $+10\%$ . Это разнообразные методы, которые включают аналитические методы [6], расчеты по методу пробной частицы Монте-Карло и методу вариаций [16]. Карлсон исследовал различные геометрические формы и ссылается на соответствующие источники. Примеры числовых расчетов можно найти в работе Карлсона [22].

## 1.8. Приложение законов физики поверхности в вакуумной технике

Законы взаимодействия молекул газа с поверхностью твердого тела лежат в основе вакуумной техники [6–10]. Работа вакуумных насосов и откачка, перемещение газа по вакуумной системе, а также свойства разреженного газа — все это предусматривает взаимодействие молекул газа с поверхностью твердых тел или жидкостей. Поверхностью материала, как правило, считается самый верхний слой атомов. Это может быть последний слой кристаллического материала или слой более сложного строения другого материала. При атмосферном давлении взаимодействие на границе раздела газовой и твердой фаз характеризуется кинетикой химической реакции, смачиваемостью при конденсации, диффузией и другими хорошо известными явлениями. По мере снижения давления газа уменьшается число молекул, вступающих во взаимодействие с поверхностью твердого материала. При снижении давления до определенной величины для описания столкновений молекул с поверхностью приходится использовать статистические законы. Именно в этот момент общепринятые газовые законы перестают действовать. Некоторые из ранее упомянутых явлений рассматриваются в настоящем разделе.

### 1.8.1. Физическая адсорбция

Когда поверхность материала находится в условиях сверхвысокого вакуума, молекулы газа стремятся «прилипнуть» к чистым поверхностям. Равновесие устанавливается на короткое время, поэтому явление полностью обратимо. Когда молекула газа реагирует с атомами по-

верхности и образует прочную связь, это явление называется *хемосорбцией*, оно кратко рассмотрено в следующем подразделе. Количество молекул, сталкивающихся с поверхностью при данном давлении и температуре, можно рассчитать на основе законов кинетической теории газов и броуновского движения молекул. Рассмотрим упрощенную формулу основного газового закона для единицы объема  $PV = MRT$ , тогда поток молекул, сталкивающихся с единицей площади поверхности, определяется следующим образом, см<sup>2</sup>/с:

$$F = N_{av}P(2\pi MRT)^{-1/2}, \quad (73)$$

где  $N_{av}$  — число Авогадро;  $M$  — молекулярная масса, г/моль;  $p$  — давление, Торр;  $T$  — температура, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Это уравнение можно привести к следующему виду:

$$F = 3,51 \cdot 10^{22} p (MT)^{-1/2}. \quad (74)$$

Поток молекул газа  $F$ , который вступает в соприкосновение с поверхностью, приблизительно составляет  $0,5 \cdot 10^{22} p$  (Торр) для воздуха. При  $10^{-6}$  Торр с поверхностью сталкивается  $F \approx 10^{14}$  молекул/(см<sup>2</sup> · с).

Когда молекула газа ударяется о поверхность, она прилипает к ней. Если эта молекула не возвращается в газовое состояние, т. е. закрепляется на поверхности, то говорят, что она была *адсорбирована*. Для представления поверхности твердого тела можно сделать классическое допущение: представить молекулы поверхностного слоя в виде «бильярдных шаров» (рис. 3).

Это происходит, поскольку на молекулы газа оказывают влияние силы слабого межмолекулярного взаимодействия, которые заставляют молекулы группироваться на поверхности. Эти силы называются *ван-дер-ваальсовыми силами*. Их также называют *дисперсными силами*, которые имеют электрическую природу [7]. В этом случае атомы стремятся сгруппироваться вместе под действием взаимной силы притяжения (ван-дер-ваальсовы силы,  $f$ ) и, как было доказано де Буром, подчиняются следующей зависимости:  $f \propto 1/d^3$ , где  $d$  — расстояние между взаимодействующими молекулами и поверхностью. Это обеспечивается посредством взаимодействия распределенных зарядов и диполей. Ван-дер-ваальсовы силы всегда являются притягивающими и довольно подробно описаны Адамсоном [6].

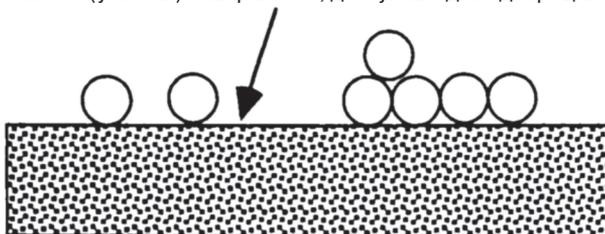
В силу тепловых колебаний адсорбированные молекулы будут пребывать на поверхности в течение неограниченного времени в зависимости от энергии тепловых колебаний (температуры). Эта энергия называется *теплотой адсорбции*  $H_{абс}$ . Время адсорбции  $\tau$  молекулы:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta H_{абс}/RT}, \quad (75)$$

где  $\tau_0$  — это, как правило, величина, находящаяся в пределах от  $10^{-12}$  до  $10^{-13}$  с.

**Рис. 3.** Адсорбция молекул газа плоской поверхностью твердого тела

Участок (участки) поверхности, доступные для адсорбции



Количество адсорбированных молекул на отдельном участке составляет  $\theta$ , молекул/см<sup>2</sup>:

$$\theta \propto F_t = N_{av} P (2\pi M R T)^{-1/2} \tau_0 e^{\Delta H_{ads}/RT}, \quad (76)$$

Это основано на допущении, что все молекулы, ударяющиеся об участок поверхности, к нему прилипают.

Многослойная адсорбция происходит во многих системах. Гомер и его соавторы доказали существование этого явления при криогенных температурах [10]. Визуальное подтверждение можно было наблюдать с помощью ионного микроскопа. Молекулы, адсорбируемые при очень низких температурах (ниже 70 К), остаются подвижными и могут диффундировать в боковых направлениях. Коэффициент поверхностной диффузии определяется из движения «границы» и выражается следующим образом:

$$D_s = a^2 \nu \exp(-E/kT), \quad (77)$$

где  $a$  — длина скачка молекулы ( $\sim 3\text{\AA}$ );  $\nu$  — частота скачков ( $\sim 10^{12}/\text{с}$ );  $E$  — энергия активации поверхностной диффузии.

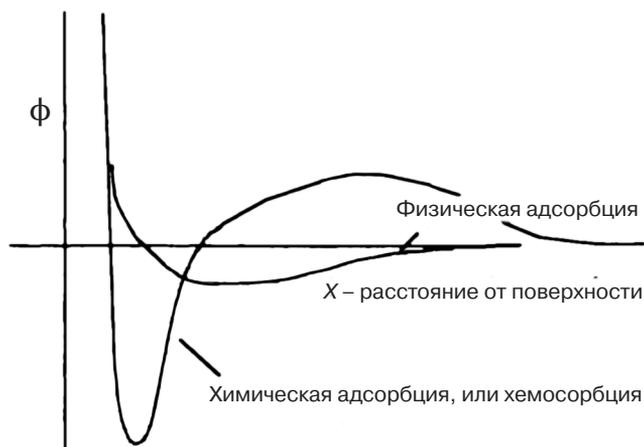
### 1.8.2. Хемосорбция

Явление физической адсорбции имеет обратимый характер, т. е. при увеличении энергии молекулы газа могут вырваться из поверхностного слоя. Согласно Соморджаю [7], с химической точки зрения этот процесс можно рассматривать как  $A \leftrightarrow A^*$ , где  $A^*$  — недиссоциированная адсорбированная молекула. Когда происходит хемосорбция, молекула  $A^*$  претерпевает одностороннюю реакцию и образует новую молекулу на поверхности. Для этого требуется определенное количество энергии, данный процесс характеризуется конкретной постоянной скоростью. Когда энергия связи между адсорбированной молекулой и поверхностью большая, молекула или атом считаются химически адсорбированными на поверхности. Изотермы, как правило, не имеют большого значения для характеристики поверхности, поскольку важным является только поглощение молекул верхним мономолекулярным слоем. На рис. 4 представлена типичная энергетическая диаграмма, представляющая собой зависимость расстояния молекул от поверхности. Физически адсорбированные молекулы или атомы находятся, как показано на рисунке, в неглубокой потенциальной яме. Химически адсорбированные молекулы находятся в более глубокой потенциальной яме. Для того чтобы разорвать эту связь, необходимо значительное количество дополнительной энергии, которая идет на преодоление энергии химических связей и позволит высвободиться с поверхности.

### 1.8.3. Коэффициент прилипания

Коэффициент прилипания  $S$  молекул при адсорбции — вероятность взаимодействия молекулы газа с поверхностью, который выражается как функция площади поверхности, покрытой молекулами, т. е.  $S \approx f(1 - \theta)$ , где  $S$  зависит от прочности связи между адсорбированным атомом и поверхностью, а  $\theta$  — это степень покрытия поверхности. Коэффициент прилипания также зависит от строения поверхности и температуры (поверхности и газа), включая морфологию поверхности и структуру дефектов от атомного до макромасштаба. Соморджай определяет скорость адсорбции для невзаимодействующей молекулы как произведение потока молекул  $F$  и коэффициента прилипания  $S$ .

**Рис. 4.** Энергетическая диаграмма физической и химической адсорбции



При  $10^{-6}$  Торр газ образует мономолекулярный слой на реактивной поверхности в течение приблизительно 1 с. Допуская, что остаточное давление газа равняется  $10^{-10}$  Торр и не происходят никакие другие процессы, через  $\sim 10^4$  секунд на поверхности будет накапливаться мономолекулярный слой адсорбированных молекул. Это позволит в течение  $\sim 100$  с делать «чистые измерения» при допущении, что величина  $\theta$ , равная 0,01, не будет ощутимо препятствовать измерению. Структурные измерения, как правило, выполняемые путем выпуска электронов низкой энергии с чистой монокристаллической поверхности (дифракция электронов низкой энергии), потребовали бы, чтобы поверхность оставалась чистой на протяжении всего эксперимента. Для этого необходимы специальные вакуумные приспособления и использование очень чистой вакуумной системы (сверхвысокого вакуума). Однако во многих поверхностных химико-аналитических методах отбор проб производится не *только* из верхнего мономолекулярного слоя материала. Это явление будет обсуждаться в последующих главах этой книги.

#### 1.8.4. Площадь поверхности

В общем случае поверхность материала, как правило, рассматривается просто как площадь поверхности в силу физического размера предмета, т. е. как интеграл по  $x$  и  $y$  (в этой координатной системе). На атомном уровне поверхности не являются плоскими. В сущности, даже монокристаллические поверхности содержат многочисленные дефекты, в частности винтовые дислокации на поверхности, которые создают атомные ступеньки, как показано на рис. 5.

Шлифование кристаллической поверхности может привести к образованию нескольких ступеней (см. рис. 5). В результате увеличивается общая площадь поверхности. Другие ступени образуются в результате присутствия атомов, удерживаемых химическими связями, что вызвано, например, окислением поверхности. Эти неоднородные области могут иметь множество атомных слоев.

Механическая обработка также создает макроскопические дефекты на поверхности материалов. Токарные станки прорезают канавки из-за несовершенства инструмента, подобное происходит и во многих других процессах. Некоторые дефекты могут иметь «большое отношение ширины к глубине», т. е. могут представлять собой глубокие щели на поверхности. Многие канавки или метки механической обработки могут выступать в качестве капилляров.

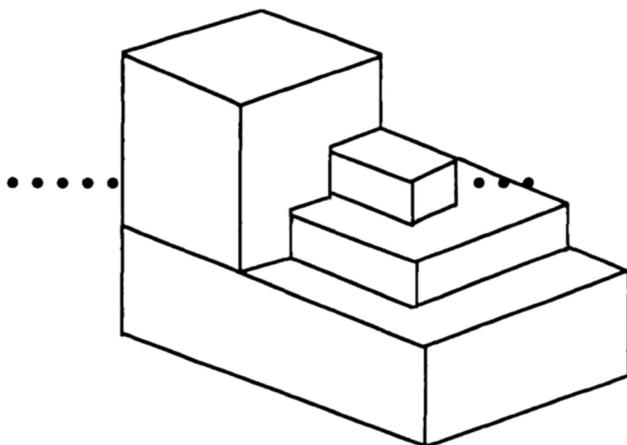


Рис. 5. Участок поверхности с выступами и ступеньками, которые оказывают влияние на адсорбционные способности всей поверхности

Площадь неровной поверхности или порошков можно определить с помощью таких моделей, как уравнение БЭТ (уравнение Брунауэра, Эмметта, Теллера) [12]. Оно позволяет рассчитать количество теплоты адсорбции и объем адсорбированного газа. Эта тема рассматривается более полно в следующем подразделе.

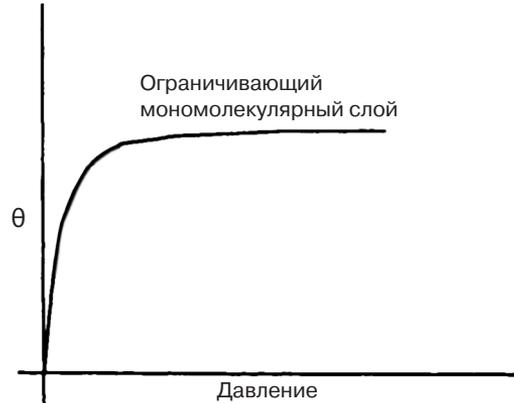
### 1.8.5. Изотермы адсорбции

Изотермы адсорбции описывают макроскопический процесс адсорбции газов твердой поверхностью, т. е. влияние относительного давления на объем адсорбированного газа. Изотермы могут использоваться для измерения площади поверхности, а также термодинамических свойств взаимодействия на границе газ — твердая поверхность. Изотермы адсорбции учитывают воздействие шероховатости или пористости поверхности. Далее будет рассмотрена конденсация, а затем воздействие свойств материала, на котором происходит конденсация.

Металлическая поверхность состоит из промежуточного слоя между газовой фазой остаточных газов в вакуумной системе. Газовая фаза состоит из конденсируемых газов, в частности водяного пара. Водяной пар — это только один из компонентов воздуха. С макроскопической точки зрения, когда водяной пар конденсируется на поверхности металла, на границе раздела фаз образуется тонкий слой воды. Объем воды достигает состояния равновесия при парциальном давлении остаточных водяных паров. Когда производится дальнейшая откачка системы, вода на поверхности стремится вернуться в газообразное состояние. По мере изменения температуры соотношение между давлением водяного пара и количеством воды на поверхности металла также изменяется.

Зависимость степени покрытия поверхности  $\theta$  от общего давления смеси газов или парциального давления одного газа при постоянной температуре называется *изотермой*. Величина  $\theta$  представляет собой число имеющихся участков для адсорбции и учитывает только вертикальное взаимодействие. На рис. 6 показана типичная изотерма для водяного пара, адсорбируемого гладкой золотой поверхностью. По мере увеличения парциального давления водяного пара степень покрытия поверхности увеличивается до тех пор, пока не будет достигнут уровень плато, при котором завершается однослойное покрытие поверхности. Этот график называется изотермой Ленгмюра [6]. Данный процесс встречается редко в естественных условиях, но используется для построения графиков экспериментальных данных. Если продолжать увели-

Рис. 6. Типичная изотерма Ленгмюра, тип I



чивать давление, то в конечном итоге можно конденсировать второй, третий и последующие слои.

Изотерму Ленгмюра можно представить в виде следующей математической зависимости:

$$\theta = bp/(1+bp), \quad (78)$$

где  $p$  — давление;  $\theta$  — степень покрытия поверхности;  $b$  — постоянная,  $b = k_1/k_2$ , где ( $k_1 = 1/\tau_0$ )  $\exp(-Q/kT)$ ,  $k_2 = N\sigma_0/(2\pi MPT)^{1/2}$ ;  $T$  — температура, К;  $Q$  — энергия активации,  $Q = eV$ ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N$  — число участков;  $\sigma_0$  — площадь участка;  $p$  — давление, Па;  $M$  — молекулярная масса;  $\tau_0$  — время адсорбции.

Были разработаны более реалистичные модели, учитывающие образование множественных слоев на поверхности. Изотерма БЭТ (Брунауэра — Эмметта — Теллера) представляет собой одну из этих более сложных моделей [12]. Она учитывает вертикальные атомные взаимодействия, но игнорирует горизонтальные.

Математически изотерму БЭТ можно представить следующим образом:

$$\frac{p}{(p_0 - p)} \cdot \frac{1}{\theta} = \frac{1}{C\theta_m} + \frac{C}{C\theta_m} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (79)$$

где  $p_0$  — давление насыщенного пара или конденсации;  $\theta$  — степень покрытия поверхности;  $\theta_m$  — степень однослойного покрытия поверхности;  $C \propto \exp(Q/kT)$ ;  $Q$  — теплота адсорбции.

Типичный график БЭТ получается при

$$\frac{p}{(P_0 - p)} \cdot \frac{1}{\theta}. \quad (80)$$

Он является линейной функцией

$$\frac{p}{P_0}. \quad (1.81)$$

На основании угла наклона и точек пересечения можно рассчитать теплоту адсорбции и  $\theta_m$ , количество адсорбированного газа при однослойной адсорбции на единицу площади,  $\mu\text{г}/\text{см}^2$ . Зная теплоту адсорбции, мы теперь можем рассчитать время пребывания молекул на поверхности, а это полезно для получения фундаментального представления о поверхности, на которой происходит адсорбция. Читателю рекомендуется обратиться к литературе, где содержится более подробное рассмотрение изотерм и их использования в физике поверхности [6—10, 12].

### 1.8.6. Капиллярные силы

Поры на поверхности могут иметь различную форму, как показано на рис. 7. Воздействие на поры атмосферного воздуха или других газов может приводить к конденсации некоторых частиц и превращению их в механические дефекты поверхности. При соответствующих условиях внутренние пустоты, поры и участки поверхности могут заполняться конденсатом посредством капиллярных сил. Капиллярные силы имеют место, когда конденсат смачивает поверхность. Уравнение Янга и Лапласа описывает перепад давления на границе раздела жидкой и газообразной фаз. Поэтому поры будут стремиться заполняться конденсатом в результате перепада давления. Хорошее изложение этой теории приведено в источнике [6].

По мере откачки вакуумной системы при фиксированной температуре давление в вакуумном сосуде будет отставать от теоретической быстроты действия насоса в результате присутствия захваченных конденсатов, главным образом, водяного пара, в различных дефектах поверхности. Этот процесс представлен на рис. 8 в виде изотермы понижающегося давления.

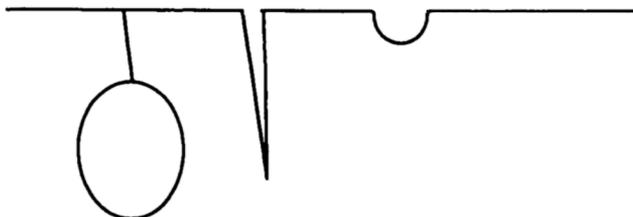
В этой изотерме объем адсорбции является функцией давления. По мере уменьшения давления сохраняется высокий объем адсорбированного газа до тех пор, пока при значительно более низком давлении он не начнет уменьшаться. Во время увеличения давления объем адсорбата оказывается меньше при том же давлении. Эта петля гистерезиса указывает на присутствие пор на поверхности, в которых стремится остаться адсорбированный газ. По разности объемов адсорбированного газа при повышении и понижении давления можно вычислить общий объем пор.

Поры могут образовываться в результате некачественной сварки в металлических вакуумных системах и выступать как источники газовой выделения. В результате этого в изотерме получается петля гистерезиса. С помощью модели БЭТ для изотерм можно определить полную пористость по площади, заключенной в петле гистерезиса. В конечном итоге может быть определена общая площадь свободной поверхности, которая значительно больше геометрической площади поверхности (см. главы 4 и 5).

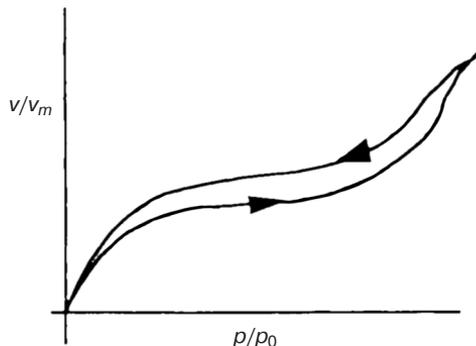
Кроме пор на поверхности, газы могут диффундировать внутрь поверхность материала. Это происходит в силу кинетики Фика [13]. При уменьшении давления газ будет высвобождаться с поверхности, что также приводит к отставанию фактической быстроты действия от теоретической.

В гл. 4 подробно рассматривается механическая обработка и ее влияние на строение поверхности. Возможно, самым большим источником газовой выделения в вакуумной системе после первоначальной откачки до получения режима молекулярного потока ( $10^{-6}$  Торр и ниже) является сама система. Поверхности металлов не являются плоскими и ровными, а состоят из дефектов механической обработки, сварочных швов и многих других видов шероховатости, которые могут увеличивать свободную площадь поверхности системы. Если поверхностным

Рис. 7. Типичные формы пор на поверхности материала



профилометром провести по металлической поверхности и сделать трехмерную карту топографии, площадь образца будет составлять  $1 \times 1 \text{ мм}^2$ . Ясно, что фактическая площадь должна рассчитываться на основе учета пиков и впадин, получающихся в результате дефектов механической обработки и т. д. Это может привести к увеличению дефектов площади поверхности более чем в 3 раза. Однако это всего лишь небольшое изменение общего объема системы. В связи с этим важно рассмотреть вопрос о том, почему эта поверхность оказывает влияние на эффективность работы вакуумной системы.



**Рис. 8.** Изотерма типичной пористой поверхности, на которой представлена петля гистерезиса между откачкой и подачей воздуха, что свидетельствует о присутствии пор (капилляров)

### 1.8.7. Конденсация

При взаимодействии газа с поверхностью происходит обмен массой и энергией, а также изменяется структура поверхности. Конденсация газа предполагает, что молекулы газа образуют многослойную толстую пленку, в которой на поверхности твердого тела происходит фазовый переход из газообразного состояния в жидкое или твердое [18]. Коэффициент конденсации — это вероятность прилипания молекулы газа к конденсату на поверхности (подложке). В экспериментальных условиях конденсация легко происходит на поверхности при температуре значительно ниже температуры кипения конденсата, в частности при испарительной конденсации горячего металла на холодной подложке. Горячий металл затвердевает при ударе о поверхность, образуя пленку. Это явление представляет собой физическую основу процесса осаждения тонкой пленки и будет рассматриваться далее в этой книге. Пленка конденсата будет увеличиваться по толщине, если давление пара конденсата выше равновесного давления, или испаряться, если давление конденсата ниже этого равновесного давления.

Когда температура подложки выше температуры кипения конденсата, коэффициент прилипания может быть небольшим. Это имеет значение при откачке вакуумных систем и достижении условий сверхвысокого вакуума. Поверхностная конденсация газов также имеет значение при откачке в тех случаях, когда используются адсорбционные насосы, насосы сверхвысокого вакуума и крионасосы (см. далее).

Возможно, наиболее известным и изученным явлением в вакуумной технике является конденсация водяного пара на поверхностях и ее связь с откачкой вакуумной системы. В начале процесса конденсации воды происходит гидратация поверхностных оксидов, которые присутствуют на металлических компонентах системы. После того, как поверхность будет гидратирована, адсорбция воды может быть макроскопически определена и измерена с помощью изотермы БЭТ, где  $p_0 \sim 20 \text{ Торр}$  ( $2,67 \text{ кПа}$ ). Слои молекул воды образуют пленку на поверхности. Когда это происходит, под действием капиллярных сил вода заполняет поры в металлических поверхностях, тем самым насыщая металлическую поверхность. Десорбция воды из насыщенной системы требует значительно более продолжительного времени, чем удаление воды из сис-

темы, в которой вода не конденсировалась, и поверхности металла оставались чистыми. Во время откачки давление системы может стабилизироваться при  $p_0$ . Это связано с десорбцией воды, ее переходом в парообразное состояние и последующей откачкой этого пара. После откачки пара из стенок насыщенной системы откачиваются остаточные газы. Подробное рассмотрение процессов водяного пара в вакуумных системах представлено в источнике [18].

### 1.8.8. Десорбция

Слабые взаимодействия физической адсорбции можно преодолеть путем увеличения энергии адсорбированной молекулы. В результате снижается общая скорость адсорбции или молекулы полностью удаляются с поверхности. Так же, как в случае адсорбции, десорбция может быть описана с точки зрения химической кинетики и измерена для ряда систем [17]. С практической точки зрения десорбция с поверхностью материала может ограничивать быстроту откачки вакуумной системы и ограничивать конечное давление.

### 1.8.9. Тепловая десорбция

Если молекула адсорбирована поверхностью (но химические связи не образованы), она сохраняет свойства молекулы газа. Ее состояние можно представить в виде энергетической диаграммы. В результате нагревания поверхности молекула может десорбироваться и покинуть поверхность. Тепловая энергия, добавленная в систему, показана как заштрихованная область на рис. 9.

В результате увеличения энергии посредством фотонного поглощения (увеличения температуры адсорбата) молекула возбуждается, ее колебания увеличиваются. Энергия колебаний может быть достаточно большой, чтобы перевести молекулу в состояние отталкивания. В этом состоянии возбуждения молекула будет характеризоваться бесконечной вероятностью покидания поверхности, как показано на рис. 9 (состояние *A*). В состоянии *B* энергия достаточно велика, чтобы освободить физически адсорбированную молекулу, но ее не хватает для разрушения образовавшейся химической связи.

Адсорбция атомов и молекул может также происходить в результате объемной и поверхностной диффузии, а также проницаемости. При диффузии молекулы газа могут увлекаться

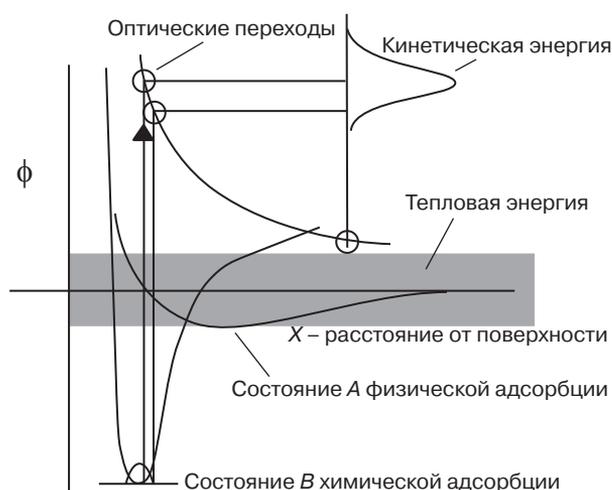


Рис. 9. Энергетические диаграммы тепловых и оптических переходов молекул на поверхности, по Мейди [14]

внутри металлической решетки и диффундировать по границам зерен либо в большом количестве прикрепляться к поверхности. Объемная диффузия управляется законами Фика [13] и, как правило, является медленной, а диффузия по границам зерен происходит быстро и имеет низкую энергию активации. Коэффициент диффузии  $D$ , как правило, находится в пределах от  $\sim 10^{-14}$  до  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с. Из первого закона Фика концентрация  $C \propto \operatorname{erfc}(4Dt)^{-0.5}$ , где  $D = D_0 \exp(E_D/kT)$ , т. е.  $D$  зависит от энергии активации  $E_D$ , где  $t$  — время,  $D$  — коэффициент диффузии,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $x$  — это расстояние. На основе этого можно рассчитать время образования мономолекулярного слоя молекул на поверхности. Если молекула, диффундирующая из объема, является летучей, т. е. присутствует высокое давление пара, тогда частица будет способствовать газовой нагрузке насоса.

О'Ханлон описывает проницаемость как диффузию газа из внешней стороны стенки вакуумной системы к внутренней. Этот процесс является медленным и происходит с постоянной скоростью, являющейся функцией температуры. Для его описания используются законы Фика [13].

Тепловая десорбция может использоваться как мера энергии десорбции, исходя из того, что этот процесс является термически активируемым, где скорость десорбции составляет  $R = n \exp(-E_d/kT)$ , где  $n$  — коэффициент пропорциональности,  $E_d$  — это энергия активации десорбции. Уровни энергии десорбированной частицы являются показателем энергии физической связи частицы с поверхностью. Были выполнены эксперименты, заключающиеся в измерении давления в запаянном сосуде или в сосуде, откачиваемом с постоянной быстротой. В последнем случае  $p = mp_0 \exp(-E_d/kT)$ , где  $m$  — коэффициент пропорциональности,  $p$  — давление, измеряемое манометром. Эти зависимости можно проанализировать с точки зрения времени адсорбции  $\tau$ . Подробные данные об этой теории были опубликованы Кингом [16].

С практической точки зрения, термически активируемая десорбция происходит, когда вакуумная система нагревается после первоначальной откачки. На рис. 1.10 показано изображение типичной кривой нагревания и изменения давления в системе при постоянных условиях откачки. Если в каждом эксперименте десорбируется весь газ, площади под кривыми должны быть одинаковыми. Пиковая температура связана с теплотой десорбции (энергией активации)  $E_d$ .

Тепловая десорбция широко используется для очистки вакуумных систем и может наблюдаться при термической дегазации системы перед эксплуатацией. При комнатной температуре скорость тепловой десорбции обратно пропорциональна времени  $t^{-1}$  [1]. Это явление было широко изучено и признано очень важным в применении вакуумной технологии.

**Рис. 10.** Тепловая десорбция простого загрязнения на поверхности при двух скоростях нагревания. Быстрота откачки также может влиять на кривые десорбции



### 1.8.10. Фотоактивация

Когда атом физически или химически адсорбирован поверхностью, его можно высвободить путем подвода энергии посредством фотонного поглощения. На рис. 11 показано, что процесс вертикального фотонного поглощения возбуждает атом без добавления теплоты.

Если энергия достаточно велика, частицы адсорбата будут возбуждаться, в результате образуется ион, возбужденный или нейтральный атом. Это физическое явление описывается с помощью модели, прогнозирующей формирование состояния отталкивания. Электронное состояние отталкивания преобразуется в кинетическую энергию, молекула или атом покидают поверхность (см. рис. 11) и свободно перемещаются в вакууме.

Фотонно-активируемая десорбция стала методом исследования воздействия фотонов на поверхность тел. Измерения пороговых энергий дают непосредственную информацию о процессах разрыва связей. Мейди [15] в своей обзорной статье написал о том, что пороговая энергия для нейтральной десорбции может быть достаточно низкой, вплоть до 5 эВ (дальнее ультрафиолетовое излучение). При более высоких энергиях (~15 эВ) можно ожидать возникновения ионной десорбции [19].

### 1.8.11. Ультразвуковая десорбция

На практике десорбция, активируемая ультразвуком, используется для очистки металлических вакуумных систем в условиях вакуума. Ультразвуковая установка подсоединяется к ва-

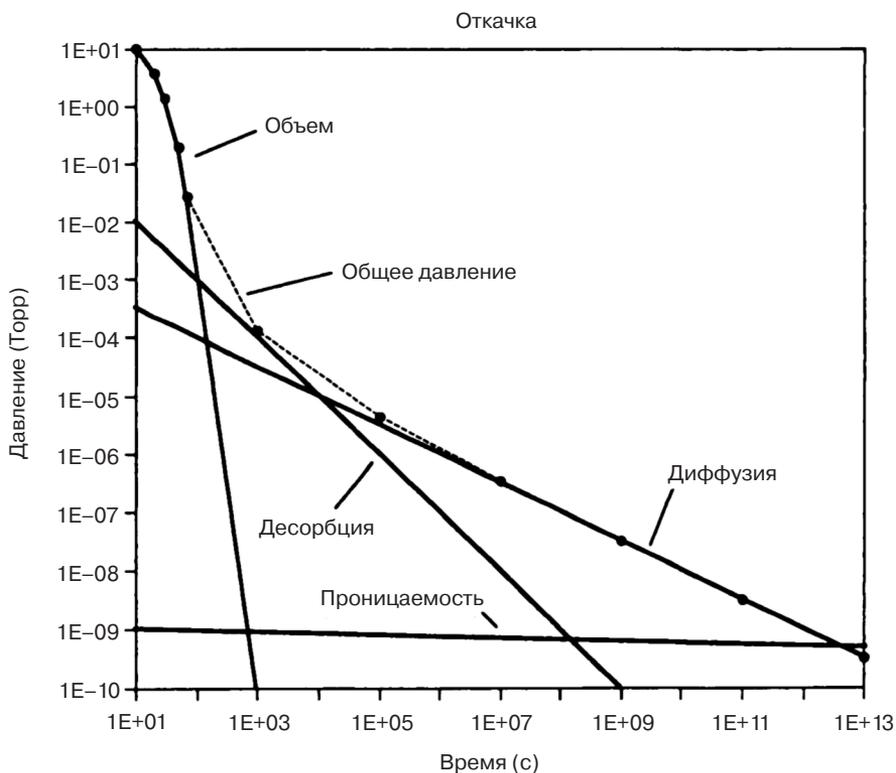


Рис. 11. Режимы откачки как функция времени [1]

куумной системе через кристаллы титаната бария, общее сопротивление которых соответствует сопротивлению металла. Это метод активации десорбции основан на поглощении энергии адсорбатов, вызывающим локализованное нагревание, в результате которого высвобождаются молекулы. Водяной пар — это наиболее распространенный вид загрязнений, удаляемых с металлических поверхностей с помощью этого метода.

### 1.8.12. Десорбция с электронной и ионной стимуляцией

Электронно-стимулируемая десорбция также используется для анализа свойств поверхности. В этом случае изучают поведение особых частиц и/или ионов с помощью дифракции электронов низкой энергии. Электронно-стимулируемая десорбция используется в качестве получения информации о поверхности или для непосредственного обнаружения покидающей поверхность десорбированной частицы с помощью, например, масс-спектрометрии. Электроны низкой энергии (менее 500 эВ) используются для бомбардировки сверхчистых поверхностей, покрытых мономолекулярным слоем. Адсорбированные молекулы как в результате хемосорбции, так и физической адсорбции способны высвободиться с поверхности в виде ионов или нейтральных частиц. Этот метод способен определять прочность связей и структуру поверхности на атомном уровне. Количество выбитых посредством электронной бомбардировки нейтральных частиц и ионов в некоторых случаях довольно велико ( $10^{-2}$  молекул/электрон), следовательно, десорбция поверхности может быть большой.

Электронно-стимулируемая газовая десорбция, или атомная десорбция, была открыта при производстве электронных вакуумных трубок и использовалась для очистки металлических конструкций в стеклянной или металлической оболочке. Методика была разработана в качестве способа производственной очистки с использованием как тепловой десорбции, так и электронной бомбардировки. Этот процесс применялся, несмотря на слабое понимание физики и химии процесса десорбции. Например, очистка с электронной стимуляцией по-прежнему используется в вакуумметрах для сверхвысокого вакуума, где она является единственным способом удаления загрязнений металлических деталей.

Бомбардировка электронным лучом, а также фотонное поглощение полимерами может привести к разложению материала в дополнение к электронно-стимулируемой десорбции поверхностных частиц [17, 19]. Эти материалы, как правило, не используются там, где они могут находиться под воздействием частиц высокой энергии. Для разрыва связи требуется энергия, близкая к прочности типичной межуглеродной связи. При соответствующих условиях материал может сильно разрушиться в результате кулоновского взрыва [17]. Тем же способом электронная бомбардировка может разрывать связи, приводя к фрагментации молекулы, которая затем вылетает в вакуум.

Ионно-стимулируемая десорбция адсорбированных частиц аналогична десорбции, вызванной электронным пучком. Интенсивность десорбции в этом случае выше, чем при бомбардировке электронами в результате увеличения массы частиц. Этот вид десорбции связан с напылением материалов с использованием достаточно большой энергии (см. далее). Как правило, для того чтобы началась десорбция, энергия должна быть выше пороговой энергии для напыления ( $\sim 10$  эВ). При более высокой энергии получают молекулярные фрагменты, которые могут высвободиться из адсорбата. Этот режим имеет место при статической вторичной ионной масс-спектрометрии, используемой при анализе поверхности материалов (см. гл. 5). Бомбардировка ионами является широко распространенным методом, который ис-

пользуют для повышения давления рядом с дегазируемым вакуумметром. Очистка в тлеющем разряде кислорода широко используется для субстрата, вакуумной камеры и арматуры. В этом случае поверхность бомбардируют ионами кислорода и нейтральными частицами.

### 1.8.13. Газовыделение из поверхностей

Описанные процессы — испарение, термическая десорбция, фотоактивация, электронно- и ионно-стимулируемая десорбция, а также дегазация посредством диффузии (или проницаемости) — приводят к натеканию газа в вакуумную систему при откачке, начиная с атмосферного давления. О'Ханлон называет объем камеры, поверхностную десорбцию, диффузию и проницаемость в качестве факторов, ограничивающих быстроту откачки вакуумной камеры. В зависимости от них следует выстраивать последовательность процесса откачки (см. рис. 11).

#### Литература

1. J. F. O'Hanlon. *A User's Guide to Vacuum Technology* (Wiley Interscience, New York, 1980).
2. H. Turnbull. R. S. Barton, and J. C. Riviere. *An Introduction to Vacuum Technique* (Wiley, New York, 1962).
3. L. Ward and J. B. Bunn. *Introduction to the Theory and Practice of High Vacuum Technology* (Butterworth's, London, 1967).
4. G. F. Weston. *Ultra High Vacuum Practice* (Butterworth's, London, 1985).
5. G. L. Weissler and R. W. Carlson. *Vacuum Physics and Technology* (Academic Press, 1979).
6. A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley Interscience, New York, 1994).
7. G. A. Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley Interscience, New York, 1994).
8. G. L. Weissler and R. W. Carlson (eds.). *Vacuum Physics and Technology*, Vol. 14 of *Methods of Experimental Physics* (Academic Press, San Diego, CA, 1979).
9. S. Roy Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces* (Plenum Press, New York, 1978).
10. R. Gomer. *Field Emission and Field Ionization* (Harvard Univ. Press, Cambridge, MA, 1961).
11. J. H. de Boer. *The Dynamical Character of Adsorption* (Oxford Univ. Press, New York, 1953).
12. S. Brunauer. *The Adsorption of Gases and Vapors*, Vol. 1. (Princeton Univ. Press, Princeton, NJ: 1945); S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938) 390.
13. For example, see. J. Crank. *The Mathematics of Diffusion* (Oxford Univ. Press, London, 1970); D. Gupta in *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, edited by D. Gupta and P. S. Ho (Noyes, Park Ridge, NJ, 1988), Chap. 1.
14. T. E. Madey. Radiation damage in auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy, in *Analytical Electron Microscopy*, edited by D. C. Joy (San Francisco Press, San Francisco, 1987), pp. 345—349.
15. T. E. Madey and John T. Yates, Jr. *J. Vac. Sci. Technol.*, 8 (1971) 525.
16. D. A. King. *Surf. Sci.*, 47 (1975) 384; M. W. Roberts and C S. McKee. *Chemistry of the Metal-Gas Interface* (Clarendon Press, Oxford, 1978).
17. T. A. Carlson. The coulomb explosion and recent methods for studying molecular decomposition, in *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET*, edited by N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C Tully, and T. E. Madey (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
18. A. Berman. Water vapor in vacuum systems, *Vacuum*, 47 (1996) 327—332.
19. T. Kelen. *Polymer Degradation* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1983), Chap. 7.