

02;12

## Спектры энергии электронов в гелии, наблюдаемые в микроплазменном детекторе CES

© А.А. Кудрявцев,<sup>1</sup> А.С. Мустафаев,<sup>2</sup> А.Б. Цыганов,<sup>3</sup> А.С. Чирцов,<sup>1</sup> В.И. Яковлева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия

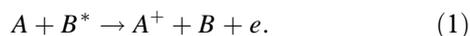
<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный горный университет,  
199106 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> ООО „Спектр-Микро“,  
191036 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: alexmustafaev@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 7 июля 2011 г.)

В микроплазменном детекторе CES (Collisional Electron Spectroscopy), наполненном гелием, в диапазоне давлений 5–40 Торг в послесвечении получены спектры энергии быстрых электронов, образующихся при парных столкновениях метастабильных атомов и при ударах второго рода с электронами. Показана возможность детектирования примесей к основному инертному газу и определения их состава с помощью двухэлектродного детектора планарной геометрии, в котором катод одновременно является анализатором электронов в послесвечении.

Традиционные методы электронной спектроскопии (ЭС), основы которых были заложены еще Нобелевскими лауреатами А. Эйнштейном и К. Зигбаном, являются одними из наиболее информативных средств анализа химического строения вещества [1]. Как известно, в ЭС идентификация атомов и молекул осуществляется путем анализа энергии электронов  $E_e$ , образующихся при ионизации атомов или молекул  $A$  при столкновениях с частицами  $B^*$  определенной энергии (фотонами, быстрыми электронами, возбужденными атомами и т. д.)



По измеренной энергии электронов  $E_e$  (спектру электронов) и известной энергии  $E_p$ -частиц сорта  $B^*$  определяется вид искомого атома или молекулы сорта  $A$  по их потенциалу ионизации  $E_i$

$$E_i = E_p - E_e. \quad (2)$$

Существенным недостатком является то, что устройства для ЭС работают только в условиях высокого вакуума и включают в себя громоздкие и сложные энергетические анализаторы. Им необходимы достаточно дорогие и сложные средства подготовки проб. По этой причине ЭС до сих пор не вышла из стен лабораторий в широкую аналитическую практику, а создание портативных анализаторов на основе ЭС не представлялось возможным.

В классических методах ЭС при определении энергии электронов используются высоковакуумные анализаторы больших линейных размеров для осуществления дисперсии электронов в пространстве „импульс–координата“. Например, цилиндрическое или сферическое зеркало, электростатическая или магнитная линза, времяпролетная трубка и т. п. В них электрон вылетает из точки рождения с определенным вектором импульса,

затем отклоняется в поле анализатора и, согласно уравнениям движения, попадает в вычисляемую точку детектора. Указанные энергетические анализаторы на самом деле измеряют импульс электрона, по которому затем пересчитывается его исходная кинетическая энергия. В связи с этим возникает требование устранить угловое рассеяние электронов в столкновениях с остаточным газом в анализаторе, для чего и необходим высокий вакуум. Однако для идентификации атомов или молекул, согласно соотношению (2), необходимо только значение энергии, а не импульса.

Другим вариантом ЭС является классический метод зондов Легмюра (см., например, [2]), который позволяет определять функцию распределения электронов по энергии в плазме. С помощью этого метода наблюдались спектры энергии характеристических электронов, образующихся при столкновениях метастабильных атомов инертных газов между собой [3], а также с молекулами  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и другими [4,5]. Принципиальным недостатком метода зондов является невысокая чувствительность, связанная с малыми размерами зонда, а также ограниченный верхний предел рабочего давления порядка 1 Торг (что также требует использования вакуумной техники).

В большом числе промышленных, медицинских и научных приложений необходимы миниатюрные газоанализаторы, не требующие вакуума для работы, которые найдут широкое применение в газовой хроматографии, средствах контроля газовой среды в различных технологических процессах и энергетических установках. В качестве одного из таких возможных подходов в настоящей работе предлагается микроплазменный газоанализатор для определения примесей в буферном инертном газе [6,7]. Блок-схема анализатора приведена на рис. 1. Здесь схематически показаны характеристические электроны  $1$ ,  $1a$ ,  $1b$  и ионы примеси  $2$ , обра-

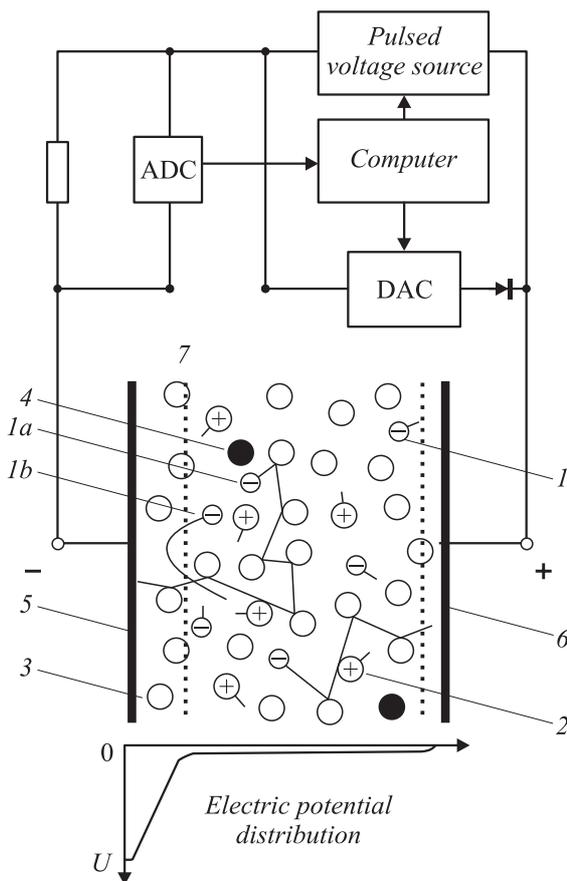


Рис. 1. Блок-схема микроплазменного детектора CES.

зовавшиеся в реакции (1), а также атомы основного газа 3. Метастабильные атомы 4 образуются в импульсном разряде между плоскопараллельным катодом 5 и анодом 6 в ионизационной камере. В качестве основного (буферного) используется инертный газ. Стенками ионизационной камеры могут служить электроды 5, 6, при этом остальные стенки обеспечивают изоляцию между катодом и анодом и могут отсутствовать частично или полностью (поэтому на рис. 1 они не показаны), если целесообразно обеспечить протекание анализируемой газовой смеси через камеру. Внешняя поверхность катода 5 и анода 6 (со стороны подводящих проводов на рис. 1) также изолирована, но для простоты понимания рисунка эта изоляция не показана.

Соотношение концентраций основного газа и детектируемых примесей должно быть таково, чтобы основную долю образующихся метастабильных атомов составляли атомы буферного инертного газа. После окончания разряда происходит быстрое „высвечивание“ всех возбужденных атомов, и в плазме послесвечения присутствуют в основном метастабильные атомы буферного газа с известной энергией  $E_p$ . У гелия метастабильные атомы  $2^1S_0$  и  $2^3S_1$  имеют энергию 20.6 и 19.8 eV соответственно, что достаточно для ионизации в качестве примеси всех известных атомов и молекул, кроме неона. Использование неона в качестве буферного

газа также может быть целесообразно. В отличие от гелия, который имеет 2 метастабильных состояния с разностью энергии 0.8 eV и может для каждой примеси давать две группы электронов с энергиями, согласно (2), метастабильные уровни неона отстоят по энергии на величину порядка 0.1 eV, что позволяет рассматривать их как один уровень и упростить процесс идентификации примесей.

В основе предлагаемого метода детектирования лежит тот факт, что при одном упругом столкновении с частицами газа электрон теряет только малую часть (порядка  $2m/M_b < 10^{-4}$ ) от своей начальной кинетической энергии ( $m$  — масса электрона,  $M_b$  — масса частиц буферного газа). Поэтому если при движении к детектору электрон испытывает порядка 100 упругих столкновений, то он полностью „теряет“ исходное направление своего импульса (как при броуновском движении). При этом искажение его энергии  $\delta_E$  будет составлять сравнительно малую величину  $< 1\%$ . Согласно известному уравнению диффузии, броуновская частица после  $n$  столкновений переместится на среднее расстояние  $L_e \sqrt{n}$  от начальной точки, где  $L_e$  — длина свободного пробега. Если размеры детектора, где происходит диффузия электронов, по одной из координат  $L < L_e \sqrt{n}$ , то в результате случайных блужданий после  $n$  столкновений электрон рекомбинирует, т.е. попадает на стенку или электрод детектора и погибает там. Такой режим в кинетической теории формирования функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) известен и называется нелокальным. Он реализуется, когда один из размеров детектора соответствует нескольким десяткам длин свободного пробега электронов, при этом относительные искажения энергии электронов перед попаданием на анализирующий электрод не превышают  $\delta_E$ . Отсюда условием применимости метода детектирования CES является неравенство

$$L < \frac{\sqrt{\delta_E M_b / m}}{N_b \sigma_e}, \quad (3)$$

где  $N_b$  — концентрация газа,  $\sigma_e$  — сечение упругого рассеяния электронов на частицах газа. Для типичных значений сечения упругого рассеяния электронов  $\sigma_e$  и давления газа в детекторе  $p$  получаем соотношение  $pL < 10 \text{ Torr}$ . Другими словами, при давлении газа  $\sim 1 \text{ Torr}$  хотя бы один из размеров детектора CES не должен превышать нескольких сантиметров, а при атмосферном давлении этот размер уже не должен превосходить десятков микрон ( $L < 0.1 \text{ mm}$ ).

В микроплазменном детекторе характеристический энергетический спектр электронов, образующихся при ионизации анализируемых атомов или молекул газовой фазы метастабильными атомами, регистрируется в послесвечении тлеющего разряда. Для этого измеряется ток на катод 5 при сканировании положительного напряжения на аноде 6 в диапазоне от 0 до 24 V, что соответствует интервалу возможных энергий характеристических электронов, образующихся в реакции (1).

Согласно (2), энергия электронов  $E_e$  может лежать в диапазоне от 0 до  $E_p$  в зависимости от потенциала ионизации примеси. Также необходимо, чтобы  $E_p$  была ниже энергии ионизации атомов буферного газа, так как иначе, на фоне ионизации основного газа, будет сложно определить вклад примесей.

Пространство между анодом 6 и прикатодным слоем 7 является эквипотенциальным благодаря квазинейтральности плазмы и низкой температуре заряженных частиц в послесвечении. В этом случае полная энергия электронов, рождающихся в различных точках пространства, определяется только их характеристической энергией.

Распределение электронов по скоростям в эквипотенциальном пространстве ионизационной камеры описывается функцией распределения  $F(v)$ , где  $v$  — модуль скорости электронов. При этом  $F(v)dv$  соответствует числу электронов, имеющих скорость в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ . В частности, функция распределения  $F(\sqrt{2(E_p - E_i)/m})$  определяет концентрацию электронов, образовавшихся при ионизации атомов или молекул примеси с потенциалом ионизации  $E_i$ . Считаем, что распределение электронов по углам входа в однородное электрическое поле слоя равномерно из-за случайного характера „блужданий“ в эквипотенциальном пространстве. Тогда, интегрируя по всем значениям энергии электронов и угла входа, получаем вольт-амперную характеристику (ВАХ) детектора — зависимость  $I_e$  тока электронов на плоский катод от приложенного напряжения  $U$  и от вида  $F(v)$  [2]

$$I_e = \frac{1}{4} e N_e S \int_{\sqrt{2eU/m}}^{\infty} v F(v) \left(1 - \frac{2eU}{mv^2}\right) dv, \quad (4)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $N_e$  — концентрация электронов,  $S$  — площадь электрода.

При этом ток положительных ионов на катод 5 определяется произведением площади слоя (плоскость 7) вокруг катода и плотности диффузионного потока этих ионов на границе слоя. Поверхность катода 5 должна быть достаточно гладкой, чтобы толщина слоя была мала по сравнению с локальным радиусом кривизны поверхности. В этом случае электрическое поле в слое однородно, а площадь слоя практически не зависит от приложенного напряжения  $U$ . При этом ток положительных ионов на катод практически не зависит от напряжения  $U$  и может быть вычтен из результирующей ВАХ детектора.

Измеряя ВАХ микроплазменного детектора в диапазоне напряжений от 0 до потенциала ионизации атомов основного газа, можно, решив уравнение (4), найти функцию распределения электронов по скоростям  $F(v)$  (или по энергии  $f(E_e)$ ) и количество электронов, которые возникают за счет ионизации примеси определенного сорта. Например, дважды дифференцируя по  $U$  выражение (4), получим формулу Дрювестейна для

функции распределения электронов по энергии [2]

$$F(\sqrt{2eU/m}) = \frac{4m}{e^2 S N_e} U \frac{d^2 I_e}{dU^2}. \quad (5)$$

Таким образом, вторая производная от ВАХ детектора дает кривую, состоящую из пиков, каждый из которых соответствует группе электронов, образующихся при ионизации атомов или молекул примеси. Энергия этих электронов  $E_e$  (и положение соответствующих пиков в шкале приложенного к электродам напряжения) определяется соотношением (2).

Разработано программное обеспечение метода получения второй производной ВАХ микроплазменного детектора и построения энергетического спектра характеристических электронов. Подобная задача относится к категории некорректно поставленных в связи с возникновением больших неустойчивостей при конечно-разностном дифференцировании данных. Среди ряда известных алгоритмов численного дифференцирования была выбрана сплайн-аппроксимация с минимизацией суммы квадратов отклонений сплайна от исходной кривой и последующее дифференцирование уже найденной гладкой кривой. Параметры регуляризации, определяющие показатели гладкости аппроксимирующего сплайна, могут варьировать с помощью меню дифференцирования. Одним из критериев правильности процедуры сглаживания является показатель монотонности первой производной ВАХ. Ток на катод равен разности ионного тока (который в случае плоского электрода не зависит от приложенного напряжения) и уменьшающегося с ростом задерживающего напряжения тока электронов, энергии которых еще достаточно, чтобы преодолеть задерживающее электрическое поле и достичь собирающего электрода. При этом вектор скорости этих электронов должен лежать в конусе выхода. В результате ВАХ детектора является монотонно растущей с напряжением кривой, причем первая производная должна быть монотонно падающей, так как при любом малом положительном приращении напряжения все новые и новые группы электронов перестают достигать катода.

Ионизационная камера макета детектора с изменяемой геометрией (рис. 2) образована двумя стальными цилиндрическими электродами 5 и 6, которые установлены в кювете 8 из молибденового стекла диаметром 30 мм и длиной 200 мм, закрепленной горизонтально. Внешний диаметр цилиндрических электродов равен внутреннему диаметру кюветы, электрод 5 закреплен

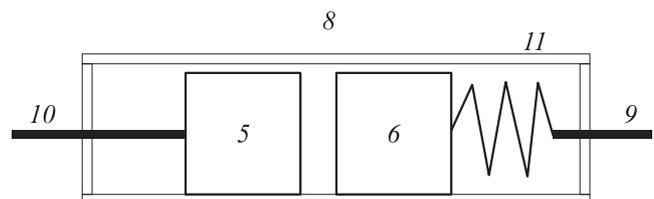


Рис. 2. Схема ионизационной камеры экспериментального макета детектора CES.

в кювете неподвижно, а электрод 6 может свободно скользить на небольшом трении по кювете с тем, чтобы с помощью внешнего магнита можно было установить требуемый межэлектродный зазор. Торцы цилиндрических электродов, обращенные друг к другу, имеют плоскую геометрию и перпендикулярны к оси электродов, таким образом формируется плоскопараллельная конфигурация микроплазменного детектора. Цилиндрические электроды подключены к электрическим молибденовым вводам 9 и 10, впаянным в торцы кюветы, причем электрод 6 для свободного перемещения вдоль кюветы соединен с вводом 9 через гибкую гофрированную никелевую ленту 11.

Вакуумная система установки обеспечивала остаточное разрежение порядка  $10^{-7}$  Торр и возможность заполнения ионизационной камеры спектрально чистым гелием, прошедшим специальную очистку через систему ловушек, охлаждаемых жидким азотом. В эксперименте межэлектродный зазор изменялся в диапазоне от 2 до 20 мм, а давление гелия в кювете в соответствии с условием (3) изменялось от 5 до 40 Торр.

Идея микроплазменного детектора CES позволила уже на данном этапе исследований существенно увеличить его рабочее давление по сравнению с традиционными вариантами метода зондов Ленгмюра, для которых давление газа не должно превышать 1 Торр. Это связано с тем, что в традиционной зондовой схеме невозможно эффективно ограничить диффузионный пробег характеристических электронов до их попадания на зонд. При этом увеличивается вклад в зондовый ток тех электронов, которые родились далеко от зонда и к моменту попадания на зонд их кинетическая энергия сильно „деградирует“ в столкновениях и значительно искажается по сравнению с первоначальной энергией.

Двухэлектродная плоскопараллельная конфигурация микроплазменного детектора (рис. 1,2) обеспечивает максимальное ограничение зоны ионизации металлическими поверхностями, обеспечивающими безвозвратный выход электрона „из игры“ при попадании на них, что необходимо для формирования условий нелокального режима плазмы послесвечения в детекторе („контролируемая диффузия“). Кроме того, предложенная конфигурация детектора обеспечивает максимально возможный ток характеристических электронов на анализирующий электрод — до половины всех характеристических электронов могут достигать анализирующего электрода, если поперечные размеры электродов много больше расстояния между ними. Это решение позволяет получить максимальную чувствительность и наилучшее отношение сигнал/шум для детектирования энергетического спектра характеристических электронов.

Для управления системами микроплазменного детектора были разработаны и изготовлены электронные схемы на базе микроконтроллера ADuC 841 (производство Analog Device, Inc.), блок-схема показана на рис. 1. Схемы включают: систему питания для зажигания разряда в постоянном и импульсно-периодическом

режимах (0.5–2 kHz), регулируемый источник постоянного напряжения до 500 V и высоковольтный модулятор на основе ключа, гальванически развязанного с помощью оптрона HP 3120 (Agilent), выполненного на МОП-транзисторе IRFD 420 (International Rectifier). Для ограничения разрядного тока микроплазменного детектора напряжение положительной полярности подается на анод через балластное сопротивление 1 кΩ. Ускоренное принудительное гашение разряда и формирование коротких задних фронтов разрядного импульса создаются дополнительным высоковольтным ключом на транзисторе IRFD 420 с небольшим балластным резистором, соединенным параллельно разрядному промежутку детектора CES.

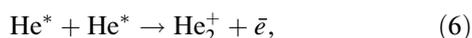
Система пошагового цифрового сканирования задерживающего напряжения в диапазоне 0–24 V, необходимого для регистрации ВАХ детектора, подключена к высоковольтному аноду детектора CES через диод FR207. Диод в закрытом состоянии защищает схему сканирования от импульсов высокого напряжения во время зажигания плазменного разряда в камере детектора и открывается при снижении напряжения на разрядном промежутке детектора в послесвечении разряда. Система сканирования получает изменяемое в пределах 0–5 V напряжение от 12-разрядного ЦАП, входящего в состав микроконтроллера ADuC 841. Затем усиливает его с помощью операционного усилителя AD 820 (фирма Analog Device, Inc.) в интервал 0–24 V и через аналоговый ключ ADG 419 (Analog Device, Inc.) подает на анод диода FR 207. Необходимое для усилителя напряжение +25 V генерируется с помощью DC–DC конвертера D01-06R.

Ток в послесвечении разряда регистрируется путем измерения напряжения на резисторе номиналом 60 Ω, подключенном между „землей“ и катодом 5 детектора. Параллельно резистору в прямом и в обратном направлениях включены защитные диоды, которые ограничивают напряжение на резисторе во время прохождения импульса тока разряда. Сигнал с резистора усиливается с помощью операционного усилителя AD8031 (Analog Device, Inc.) и подается на вход 12-разрядного АЦП, встроенного в микроконтроллер ADuC 841.

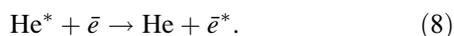
Микропроцессорный контроллер ADuC 841 подключен к персональному компьютеру через интерфейс RS-232. Через цифровой порт ввода-вывода микроконтроллера с помощью сигналов логического уровня обеспечивается управление оптроном модулятора системы питания разряда и коммутатором ADG 419, который формирует задержанный прямоугольный зондирующий импульс сканируемого напряжения в диапазоне 0–24 V для измерения ВАХ детектора в послесвечении разряда. Микропроцессорная схема также обеспечивает все необходимые диаграммы для создания импульсно-периодического режима зажигания разряда и подачи прямоугольного анализирующего импульса с регулируемой задержкой, а также управляемой синхронизации осциллографа для изучения формы сигнала детектора.

Программа управления детектором позволяет устанавливать в интерактивном режиме количество накопленных каждой точки ВАХ при сканировании сигнала детектора CES в микропроцессорном контроллере, частоту следования и длительность импульсов плазменного разряда в ионизационной камере, во время которых образуется необходимая концентрация метастабильных атомов гелия. Кроме того, в интерактивном режиме устанавливается длительность (в диапазоне 1–250  $\mu\text{s}$ ) и величина временной задержки (в диапазоне 1–250  $\mu\text{s}$ ) зондирующего импульса относительно заднего фронта импульса разряда, а также задержка импульса АЦП (от 200 ns до 50  $\mu\text{s}$ ) для измерения тока в послесвечении относительно переднего фронта зондирующего импульса.

В детекторе CES, заполненном чистым гелием, при различных рабочих параметрах были проведены измерения ВАХ. После двойного дифференцирования получены спектры энергии характеристических электронов, образующихся в процессе реакций пеннинговской ионизации (6) и (7) при парных столкновениях метастабильных атомов He (пик 14.5–15 eV):



и при ударах 2-го рода с медленными электронами (пик в области 20 eV)



Электроны, образующиеся при парных столкновениях метастабильных атомов гелия, выбраны в качестве первого объекта, соответствующего анализу легкоионизируемой примеси детектором CES в наиболее простых условиях. Анализ более сложных смесей химических молекул и атомов методом CES будет проведен в дальнейшем.

На данном этапе работы основное внимание уделено изучению кинетики заряженных частиц (ионов и характеристических электронов) для детального понимания этих процессов в условиях нелокального режима формирования плазмы послесвечения.

На рис. 3 приведены ВАХ детектора, ее первая производная и спектр энергии электронов. Параметры разряда: давление He — 5 Torr, расстояние между электродами детектора — 10 mm, напряжение зажигания разряда — 500 V, частота следования разрядных импульсов — 800 Hz, длительность импульса разряда — 800  $\mu\text{s}$ , задержка анализирующего импульса — 50  $\mu\text{s}$ , усреднение выполнено по 16 накоплениям.

На рис. 4 приведены спектры электронов для различных расстояний между электродами детектора. Видно, что концентрация медленных тепловых электронов в послесвечении разряда при увеличении межэлектродного расстояния (от 6 до 10 mm) растет одновременно с ростом тока разряда до 3 mA, в то время как концентрация

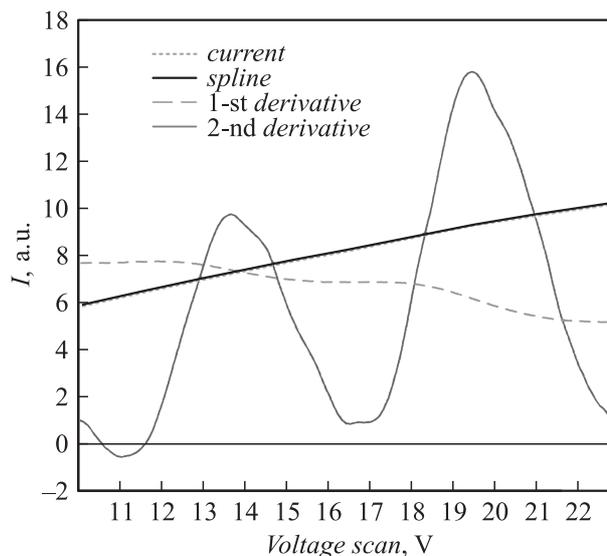


Рис. 3. Спектр энергии электронов для давления гелия 5 Torr, расстояния между электродами детектора 10 mm и задержке зондирующего импульса 50  $\mu\text{s}$ .

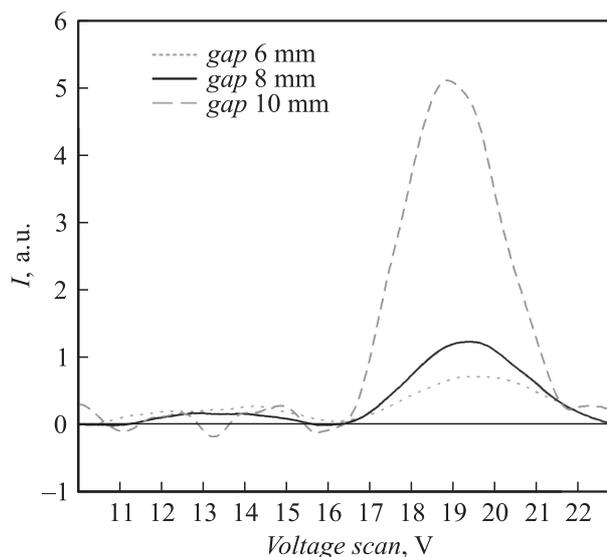
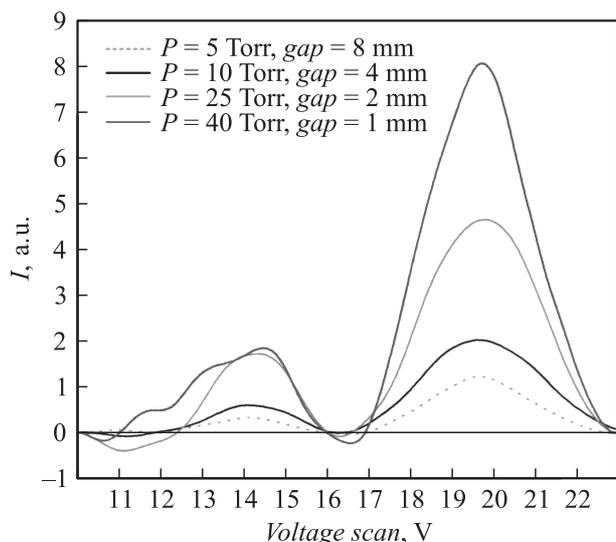


Рис. 4. Спектры энергии электронов для различных расстояний между электродами, давлении гелия 10 Torr и задержке зондирующего импульса 50  $\mu\text{s}$ .

метастабильных атомов He меняется слабо. Поэтому сигнал быстрых электронов с энергией 20 eV, образующихся при ударах 2-го рода между метастабильными атомами гелия и медленными тепловыми электронами, растет с увеличением межэлектродного расстояния по сравнению с сигналом от столкновительной ионизации метастабильных атомов гелия при энергиях 15 eV. Это, по-видимому, связано с тем, что при межэлектродном расстоянии 6 mm и давлении гелия 5 Torr реализуется режим затрудненного короткого разряда, в котором не формируется положительный столб. При этом количество ионизирующих столкновений на один элек-



**Рис. 5.** Спектры энергии электронов для диапазона давлений гелия 5–40 Torr, задержке зондирующего импульса  $20\mu\text{s}$  и различном расстоянии между электродами.

трон мало, и небольшое увеличение межэлектродного расстояния приводит к заметному росту концентрации медленных электронов. Диффузионное время жизни метастабильных атомов гелия в этих условиях, определенное по спаду ионного тока в послесвечении при разной временной задержке зондирующего импульса, составляет порядка  $90\mu\text{s}$ .

Аналогичный энергетический спектр с преобразованием быстрых электронов с энергией  $20\text{eV}$  наблюдался в разряде в гелии [8], где для регистрации в детекторе использовался пристеночный (неленгмюровский) зонд значительных размеров. Хотя работа [8] лежит в русле развития нашей идеи об использовании макроскопических коллекторов (неленгмюровские зонды) [6,7], предложенная в [8] конфигурация детектора не позволяет продвинуться в область высоких давлений (вплоть до атмосферного), так как при этом места для размещения пристеночного зонда между катодом и анодом не остается. Для преодоления этого затруднения нами предложена схема ко-планарной разрядной камеры с сетчатым анодом [9].

На рис. 5 приведены спектры энергии электронов для давлений гелия от 5 до 40 Torr, расстояний между электродами детектора от 1 до 8 mm с постоянным временем задержки  $20\mu\text{s}$ . Видно, что при различных значениях рабочего давления с изменением величины межэлектродного расстояния наблюдается аналогичный характер спектра электронов, образующихся от парных столкновений метастабильных атомов гелия и от ударов 2-го рода.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно сделать вывод, что метод CES позволяет продвинуть границу применимости электронной микроскопии для химического и элементного анализов по крайней мере до давления примеси порядка 40 Torr.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП „Кадры“ (конкурс НК-110П, госконтракт П697).

## Список литературы

- [1] *Hufner S.* Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. Springer, 2003. 662 p.
- [2] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [3] *Благоев А.Б., Каган Ю.М., Колоколов Н.Б., Лягущенко Р.И.* // ЖТФ. 1974. Т. 44. С. 333–338.
- [4] *Демидов В.И., Колоколов Н.Б.* // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 1832–1935.
- [5] *Shevrev V.A., Khromov N.A., Kojiro D.R.* // Anal. Chem. 2002. Vol. 74. P. 5556–5563.
- [6] *Кудрявцев А.А., Цыганов А.Б.* Пат. РФ 2 217 739. „Способ анализа газов и ионизационный детектор для его осуществления“. 27.11.2003.
- [7] *Kudrayavtsev A.A., Tsyganov A.B.* US Patent 7.309.992. Gas analysis method and ionization detector for carrying out said method. December 18. 2007.
- [8] *Demidov V.I., Adams S.F., Blessington J., Koepe M.E., Williamson J.M.* // Contrib. Plasma Phys. 2010. Vol. 50. N 9. P. 808–813.
- [9] *Кудрявцев А.А., Цыганов А.Б., Чирцов А.С.* Способ определения состава газовых смесей и ионизационный детектор для анализа примесей в газах. Заявка на изобретение РФ № 2009143641 от 26.11.2009.