

Исследование свойств нераспыляемых геттеров на базе титан-тантала

А. А. Краснов, А. М. Семенов

В условиях низкой молекулярной проводимости вакуумных камер ряда электрофизических установок и интенсивной десорбции молекул газа с их стенок под действием фотонно-стимулированной десорбции для достижения динамического давления на уровне 10^9 Торр необходима дополнительная система распределенной откачки. В настоящее время для этого используют нераспыляемые геттерные покрытия, нанесенные на внутреннюю стенку вакуумной камеры. Наилучшими параметрами обладает геттерное покрытие Ti-Zr-V, которое запатентовано в CERN и которое хорошо себя зарекомендовало во многих ускорительных комплексах, например, таких как LHC, ВЕРС-II, МАХ-IV, КЕК. Это покрытие может быть активировано при температуре 180 °С в течение 24 часов и при этом имеет хорошую повторяемость в газопоглощающих характеристиках. В данной статье даны результаты активационных и газопоглощающих свойств для различных геттеров на базе титан-тантала, напыленных на внутреннюю стенку вакуумной камеры круглого сечения диаметром 100 мм и изготовленную из нержавеющей стали марки 316 L. Одновременно приводится сравнение с геттером Ti-Zr-V по этим характеристикам. Определение химического состава покрытия геттера проводилось на станции «РФА-СИ» на ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН на образцах, установленных во время напыления на торце камеры.

Ключевые слова: вакуумная откачка, нераспыляемый геттер, покрытие, активация, тантал, титан.

Введение

За последние сорок лет произошла значительная эволюция средств откачки, применяемых в ускорительных комплексах: от распыляемых геттеров к нераспыляемым [1–3], от стандартных вакуумных камер с сосредоточенной откачкой до использования геттерных пленок, которые наносятся на внутренние стенки вакуумной камеры. При этом внутренняя поверхность камеры превращается из источника газовой выделения в эффективный вакуумный насос с низкими коэффициентами электронно-стимулированной [4, 5] и фотонно-стимулированной десорбции [6] по

сравнению с «чистой» поверхностью вакуумной камеры из нержавеющей стали, меди или алюминия.

В процессе исследований подходящего состава нераспыляемого геттера было изучено более 20 различных покрытий из элементов Nb, Ti, Zr, V, Hf, а также их сочетаний. Как было обнаружено, оптимальным покрытием на сегодняшний день можно считать Ti(30 %)-Zr(20 %)-V(50 %) с температурой активации 180 °С [7]. Нанесение покрытия на стенку вакуумной камеры осуществляется методом магнетронного распыления во внешнем соленоидальном поле и позволяет получать на материале основы пленки заданной толщины и химического состава [8, 9]. Данное геттерное покрытие запатентовано в CERN и уже хорошо себя зарекомендовало во многих ускорительных комплексах, например, таких как LHC [1], ВЕРС-II [2], МАХ-IV, КЕК.

Поиск покрытий с температурой активации в диапазоне 140–160 °С не прекращается и на данный момент [10], но важно также, чтобы откачивающие свойства нового геттерного покрытия были, как минимум, не хуже по сравнению с вариантом Ti-Zr-V. В частности, предлагается рассмотреть в качестве перспективных геттерные пленки на базе титан-тантал, нанесенные на внутреннюю поверхность вакуумных камер из нержавеющей стали.

Краснов Александр Анатольевич^{1,2}, зав. лабораторией, к.ф.-м.н.

Семенов Алексей Михайлович^{1,3}, научный сотрудник, к.т.н.

¹ Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 11. Тел. +7 (383) 329-42-02.

E-mail: A.M.Semenov@inp.nsk.su

² Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, Новосибирская обл., Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

³ Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20.

Статья поступила в редакцию 4 июля 2017 г.

Целью данной работы являлось исследование газопоглощающих (по водороду и монооксиду углерода) и активационных свойств геттерных пленок на базе титан-тантал, причем в сравнении с покрытием Ti-Zr-V.

Экспериментальная методика измерений

Исследование активационных и газопоглощающих свойств различных геттеров на базе титан-тантала проводилось после их напыления на внутреннюю стенку вакуумной камеры круглого сечения диаметром 100 мм, которая изготовлена из нержавеющей стали марки 316 L.

После каждой замены образца геттера, но до активации геттерного покрытия, проводилась калибровка всех измерителей вакуума. Затем определялась оптимальная температура активации геттера при помощи «пассивного» *in-situ* прогрева по нижеследующей методике.

1. В начале осуществляется прогрев вакуумного объема и датчиков давления при температуре $T=250-300$ °С в течение 24 часов. При этом температура тестовой вакуумной камеры поддерживается на уровне $T=120$ °С, чтобы не допустить на покрытии нежелательной конденсации паров воды. При прогреве используются резистивные нагреватели. Температура во время прогрева и активации измеряется термопарами типа хромель-копель.

2. Затем температура на вакуумном объеме и датчиках давления понижается до 120 °С, и датчики давления включаются и обезгаживаются, потом охлаждаются до комнатной температуры, после чего температура вакуумной камеры опять повышается, но через каждые 50 °С стабилизируется и проводится измерение коэффициента прилипания по водороду и угарному газу. Измерения проводятся до максимальной температуры 400 °С, поскольку нагреть вакуумную камеру при помощи резистивных нагревателей выше этой температуры затруднительно.

3. Оптимальной температурой активации считается температура, при которой достигается максимальный коэффициент прилипания по водороду. Тестовая вакуумная камера выдерживается при данной температуре в течение 4 часов, затем охлаждается до комнатной температуры. Дальнейшие измерения проводятся при комнатной температуре. Определяется коэффициент прилипания по водороду и монооксиду углерода, а также сорбционная емкость по угарному газу.

Методическое обеспечение

Коэффициент прилипания является одним из критериев применимости того или иного геттерно-

го покрытия. Чем он больше, тем больше, естественно, и полная скорость откачки со стороны стенок вакуумной камеры. Для более надежных и качественных измерений коэффициентов прилипания перепад давлений измерялся не только на «вход»/«выход» камеры, но и на «вход»/«центр».

Коэффициент прилипания по водороду вычисляется, применяя диффузионную модель Кнудсена для одномерного потока газа вдоль вакуумной камеры с сорбирующими стенками. Метод основан на измерении давлений на краях (или в центре) камеры в течение инъекции газа со стороны вакуумного объема. При квазистационарном режиме концентрация газа вдоль камеры описывается дифференциальным уравнением второго порядка:

$$u \frac{d^2 n}{dz^2} - \alpha C n = 0$$

где n [молекула/см³] – концентрация газа; V [см³/см] – объем вакуумной камеры на единицу длины; α – коэффициент прилипания; $C = A\bar{v} / 4$ [см³/(с см)] – идеальная скорость откачки стенками камеры на единицу длины; \bar{v} [см/с] – среднеарифметическая скорость молекул; A [см²/см] – площадь стенки вакуумной на единицу длины, т. е. периметр; $u = A_c D$ [см⁴/с] – проводимость камеры на единицу длины; A_c [см²] – площадь сечения вакуумной камеры; D [см²/с] – коэффициент диффузии по Кнудсену.

Представленное уравнение применимо:

– если длина камеры много больше характеристического размера f , причем для камеры круглого сечения характеристический размер равен диаметру камеры;

– коэффициент прилипания α меньше отношения f/L , где L – длина камеры.

Если один конец камеры закрыт, и газовый поток, напускаемый с другого конца камеры, контролируется в течение инъекции, то решение уравнения будет иметь вид:

$$\frac{n_{in}}{n_{out}} = \frac{P_{in}}{P_{out}} = \cosh \left[L \sqrt{\frac{\alpha C}{u}} \right]$$

(для «вход»/«выход»)

и

$$\frac{n_{centre}}{n_{in}} = \frac{P_{centre}}{P_{in}} = \frac{\cosh \left[\frac{L}{2} \sqrt{\frac{\alpha C}{u}} \right]}{\cosh \left[L \sqrt{\frac{\alpha C}{u}} \right]}$$

(для «вход»/«центр»),

где под n (или P) подразумевается разность концентрации газа (или давления) во время напуска газа и в «фоновом» режиме, т. е. когда напуск газа не осуществляется.

На рис. 1. представлены зависимости перепада давлений в центре камеры и на ее крае от коэффициента прилипания.

Коэффициент прилипания по монооксиду углерода составляет от нескольких единиц процентов до десятков процентов и сильно зависит от многих факторов, а именно: от материала, из которого были изготовлены образцы, от условий

очистки поверхности, подвергалось ли покрытие пассивации до проведения измерений т. д. [11]. Поэтому применение диффузионной модели Кнудсена для определения коэффициента прилипания по монооксиду углерода неприемлемо (ошибка вычислений больше 10 %). Здесь целесообразнее использовать методы анализа молекулярных потоков в трехмерных структурах произвольной геометрии, основанные на упрощенных математических моделях течения разреженного газа (метод угловых коэффициентов или метод Монте-Карло) [12].

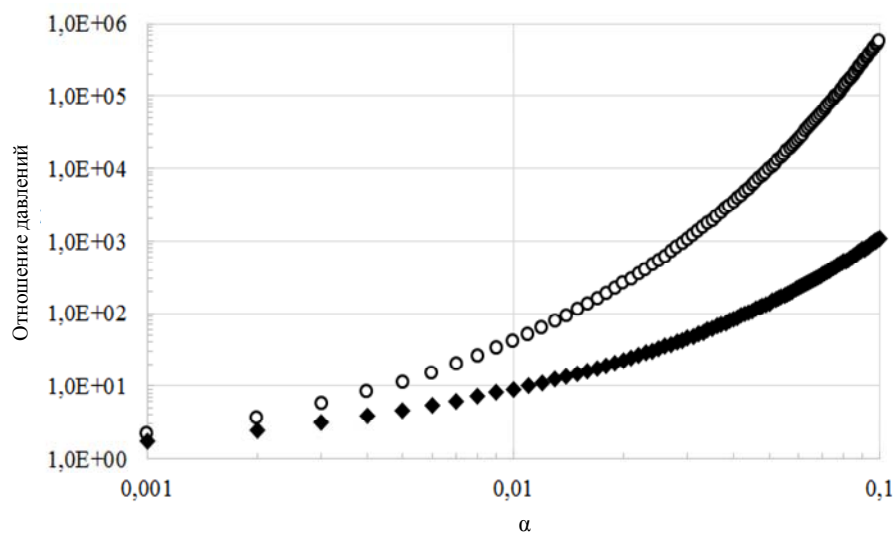


Рис. 1. Отношение перепада давлений в зависимости от коэффициента прилипания α . Круглый маркер – отношение давлений между краями камеры, ромбовидный – отношение давлений между входом и центром камеры. Длина камеры – 250 см, диаметр – 9,8 см.

С другой стороны, коэффициент прилипания геттера может быть экспериментально определен в течение напуска газа с помощью соотношения:

$$\alpha = \frac{Q}{3,64 \times \Delta P_{IG1} \times A} \times \sqrt{\frac{M}{T}},$$

где Q [л Торр/с] – газовый поток, поступающий в тест-камеру. Равновесное давление на «выходе» камеры $\Delta P_{IG1} [Torr] = P_{IG1 \text{ inj}} - P_{IG1 \text{ back}}$ определялось как разность между давлением, измеренным в процессе напуска газа, и «фоновым» давлением без инжектируемого газа в начале эксперимента; T [K] – температура, при которой находится газ; M [а.е.м.] – молекулярная масса; A [см²] – площадь поверхности стенок вакуумной камеры.

Газовый поток в тест-камеру определяется выражением:

$$Q = C(P_{in} - P_{out}) \text{ [л Торр/с]},$$

где C – канал с калиброванной проводимостью [л/с], P_{in} , P_{out} – давления на входе и выходе канала

[Торр]. Измерение коэффициента прилипания осуществляется с помощью клапана VR1 (см. рис. 2), который в начале каждого эксперимента был закрыт. Затем клапан открывался, и инжектируемый газ начинал поступать в тест-камеру через канал с калиброванной проводимостью.

Необходимо помнить, что, в отличие от водорода, монооксид углерода пассивирует геттерную пленку, и по мере насыщения геттерного слоя суммарная скорость откачки по СО будет уменьшаться и достигнет нуля при напуске одного монослоя. В нашем случае монослой будет достигнут при 0,12 л Торр (или при напуске $3,9 \times 10^{18}$ молекул). Поэтому газовый поток необходимо выбирать таким образом, чтобы пассивации подверглось только около 0,1 % слоя геттера. Количество адсорбируемых молекул газа измерялось при постоянном потоке газа в вакуумную камеру как функция времени, а сорбционная емкость определяется, когда скорость откачки по монооксиду углерода составляет 10 % от максимальной величины. По водороду все сложнее, так как он не пассивирует пленку, а абсорбируется внутри гет-

тера, как следствие, чрезмерное насыщение им приведет к отшелушиванию геттерного слоя.

Экспериментальная установка и образцы

Активационные и газопоглощающие характеристики различных геттеров измерялись на экспериментальной установке, схема которой показана на рис. 2. Предварительная откачка системы производилась турбомолекулярной станцией TMP+MP, включающей в себя турбомолекулярный насос, безмасляный мембранный насос и цельнометаллический угловой клапан VR3. Высоковакуумная откачка осуществлялась турбомолекулярным насосом TMP через цельнометаллический угловой клапан Ду63 VR2 с эффективной

быстротой действия 70 л/с по азоту. Измерение форвакуума и высокого вакуума во время прогрева установки осуществлялось широкодиапазонным датчиком давления FRG, расположенным на откачной станции.

Напуск газа в систему выполнялся через цельнометаллический клапан Ду 16 VR1. Для того чтобы обеспечивать малые потоки газа (до 3×10^{-3} Торр л/с) применялся игольчатый ручной натекатель VF и канал с калиброванной проводимостью C (молекулярная проводимость по водороду равна 3×10^{-3} л/с). Откачка системы инжекции проводилась турбомолекулярной станцией через вакуумные клапаны VR4 и VR5. Для контроля давления напускаемого газа использовались стрелочный манометр и мембранный датчик давления «Baratron».

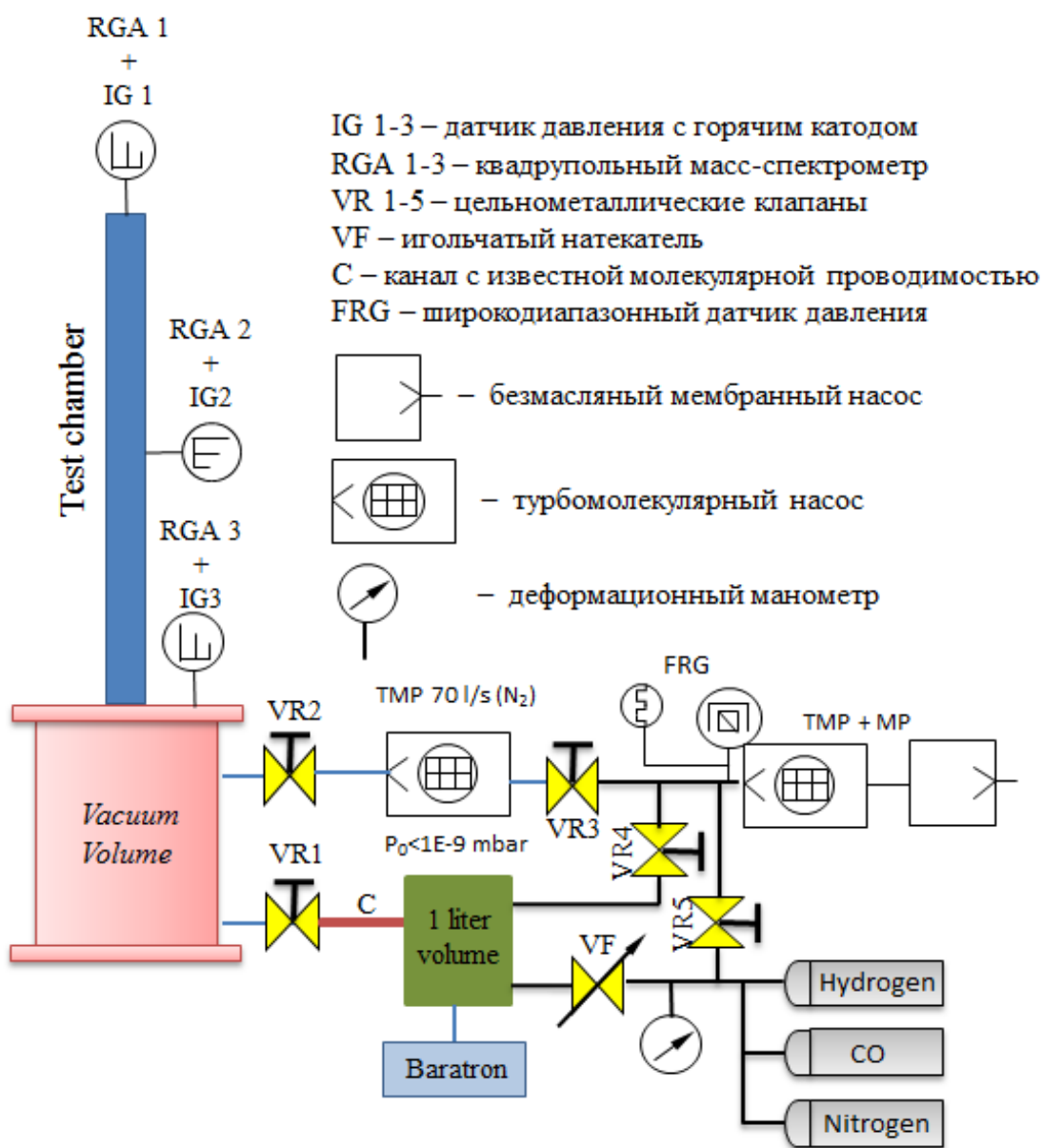


Рис. 2. Вакуумная установка для тестирования.

Для лучшей точности определения коэффициентов прилипания геттеров применялись квадрупольные масс-спектрометры PRIZMA фирмы Pfeiffer Vacuum, способные измерять парциальные давления газов. Датчики давления с горячим катодом IG использовались в качестве эталонов для квадрупольных масс-спектрометров.

Все вакуумные камеры были одинаковыми и изготовленными из бесшовных нержавеющей труб диаметром 100 мм с фланцами Ду 150 типа ConFlat для подсоединения к вакуумному объему измерителей вакуума и масс-спектрометра. Также для контроля за уровнем вакуума в центре камеры был изготовлен порт с фланцем Ду 40 типа ConFlat. Длина каждой вакуумной камеры (2500 мм) выбиралась из расчета измерить коэффициент прилипания по водороду с достаточно хорошей чувствительностью. Для лучшей адгезии покрытия к стенке вакуумной камеры после изготовления каждая камера была электрохимполирована и промыта согласно рекомендациям [13]. Напыление геттерного покрытия толщиной порядка 1 мкм на внутреннюю стенку вакуумной камеры осуществлялось в ИЯФ СО РАН методом магнетронного напыления [8].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Химический состав каждого геттерного покрытия измерялся на образцах, специально размещенных на торце камеры, при помощи метода РФА-СИ (рентгено-флуоресцентный анализ) на станции синхротронного излучения ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН [13, 15]. В таблице показан атомный состав каждого покрытия, полученный на станции РФА-СИ.

Таблица

Химический состав каждого геттера

Геттер	Тантал, %	Титан, %	Цирконий, %	Ванадий, %
TaTi	78	22	–	–
TaTiZr	52	29	19	–
TaTiZrV	39	21	17	23
TiZrV	–	32	18	50

Для оценки толщины покрытия используется выражение:

$$h = t \times I \times 100 \times D^{-1},$$

где h – толщина покрытия, мкм; t – время напыления, час; I – ток на катоде, А/м; D – диаметр вакуумной камеры, мм. При времени напыления 25 часов толщина покрытия геттера не превышала 1 мкм.

Необходимо помнить, что каждая пленка (каждая камера) хоть единожды подвергалась пассивации после напыления (т. е. подвергалась воздействию атмосферы воздуха) до того, как была протестирована. Действительно, напыление покрытия на стенку вакуумной камеры осуществляется на установке магнетронного напыления [8], а вакуумные тесты – на экспериментальной установке, описанной ранее. Другим немаловажным фактором, влияющим на итоговые результаты, является то, что во время охлаждения тестовой камеры до комнатной температуры происходит пассивация части поверхности пленки за счет десорбции газов со стенок камер, непокрытых геттером (вакуумного объема, патрубков подсоединения измерителей вакуума).

На рис. 3 показаны экспериментально полученные коэффициенты прилипания по водороду и монооксиду углерода для различных геттерных пленок и температур активации. Наилучшими газопоглощающими и активационными свойствами обладает геттер Ta-Ti-Zr-V. Геттер Ti-Zr-V выступает в данном случае как эталон. Коэффициент прилипания по водороду при комнатной температуре сохраняется таким же, как и при температуре активации.

Давление на «выходе» камеры как функция насыщения пленки монооксидом углерода представлена на рис. 4. Напуск СО газа осуществляется до тех пор, пока давления на «входе» и «выходе» не выравниваются, что свидетельствует о факте – геттер пассивировался полностью. Сорбционная емкость по монооксиду углерода для всех протестированных геттеров находилась в диапазоне $(1 \div 4) \times 10^{14}$ молекул/см².

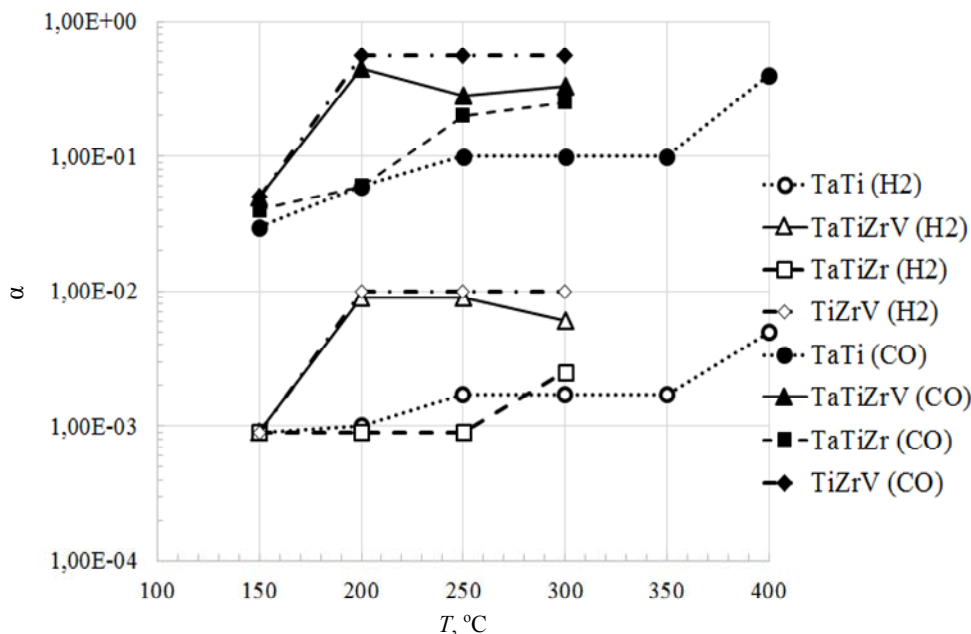


Рис. 3. Начальные коэффициенты прилипания α по водороду и монооксиду углерода от температуры активации T

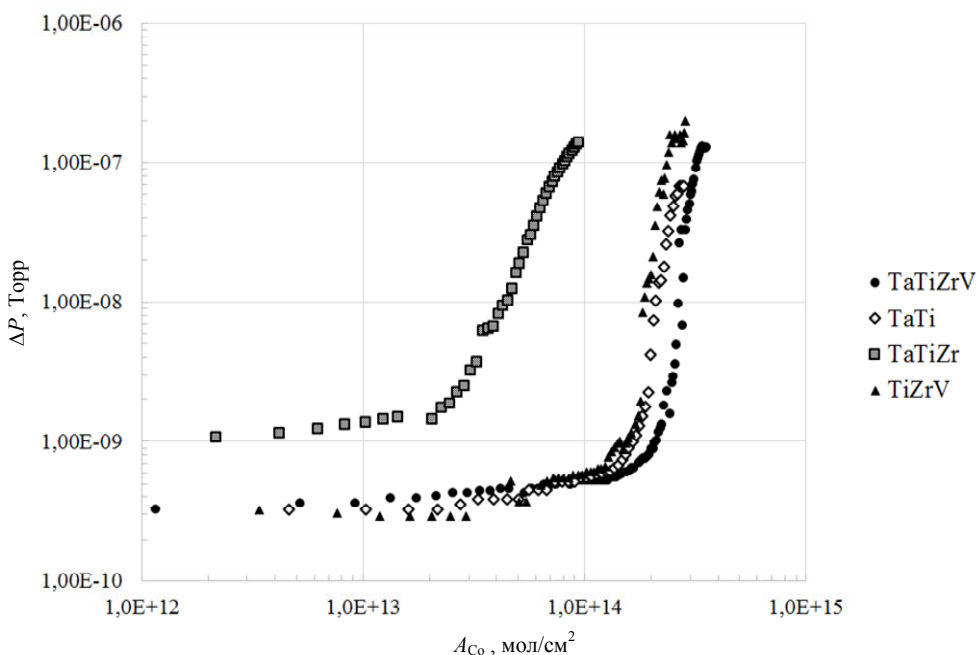


Рис. 4. Давление на «выходе» камеры как функция насыщения A_{CO} пленки CO-газом при комнатной температуре и потоке CO-газа, равного 3×10^{14} молекул/с.

Заключение

В работе были изучены газопоглощающие и активационные свойства отечественных геттеров на базе титан-тантала. Оказалось, что наилучшими свойствами обладает геттер Ta-Ti-Zr-V, имеющий наименьшую температуру активации (200 °C) по сравнению с другими сочетаниями и обладающий при этом наибольшими коэффициентами прилипания (0,8 % по водороду и 40 % по газу CO).

Нераспыляемые геттеры на базе титан-тантала могут быть использованы в ускорительных комплексах, но для этого требуются дополнительные исследования свойств геттеров под действием фотонно-электронно-стимулированных десорбциях, а также определения минимального времени активации.

Авторы выражают благодарность всем сотрудникам лаборатории 1-4 ИЯФ СО РАН,

участвовавших в данной работе, за помощь в выполнении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00080).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bogomyagkov A. V., Koop I. A., Levichev E. B., Piminov P. A., Sinyatkin S. V., Shatilov D. N., Benedict M., Oide K., Zimmermann F. // Physics of Particles and Nuclei letters. Vol. 13. No. 7. P. 870.
2. Zhang Jian-Yong, Cai Xiao, Mo Xiao-Hu, Guo Di-Zhou, Wang Jian-Li, Liu Bai-Qi, Achasov M. N., Krasnov A. A., Muchnoi N. Yu., Pyata E. E., Mamoshkina E. V., Harris F. A. // Chinese Physics C. Vol. 40. No. 7.
3. Sorokin Alexey, Ivanov Alexander, Deichuli Petr, Dranichnikov Aleksandr, Van Drie Alan, Korepanov Sergey / Proc. of the Open Magnetic Systems for Plasma Confinement (OS2016), AIP Conference Proceedings. Vol. 1771.
4. Henrist B., Hilleret N., Scheuerlein C. Vacuum technical Note 98-08, LHC-VAC, EST-SM.
5. Benvenuti C. / Proc. of EPAC-1998, Stockholm, Sweden. 1998. P. 200.
6. Chiggiato P., Kersevan R. CERN EST/99-004 (SM).
7. Benvenuti C., Escudeiro Santana A., Ruzinov V. // Vacuum. 2001. Vol. 60. P. 279.
8. Анашин В. В., Жуков А. А., Краснов А. А., Семенов А. М. // ПТЭ. 2009. № 6. С. 127.
9. Семенов А. М. // Прикладная физика. 2016. № 5. С. 65.
10. Malyshev O. B., Valizadeh R., Hannah A. N. // Vacuum. 2014. Vol. 100. P. 26.
11. Valizadeh R., Malyshev O. B., Colligon J. S., Hannah A., Vishnyakov V. M. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2010. Vol. 28. No. 6. P. 1404.
12. Саксаганский Г. Л. Молекулярные потоки в сложных вакуумных структурах – М.: Атомиздат, 1980.
13. Медведев А. М., Семенов А. М., Семенов Ю. И., Сузов М. М., Старостенко А. А., Цыганов А. С. // Вестник ПНИПУ. 2016. Т. 18. № 3. С. 135.
14. Kulipanov G. N., Mezentsev N. A., Pindyurin V. F. // Journal of Structural Chemistry. Vol. 57. No. 7. P. 1277.
15. Zolotarev K., Kulipanov G., Levichev E., Mezentsev N., Pindyurin V., Piminov P., Tolochko B. / Proc. of the SFR-2016, Physics Procedia. Vol. 84. P. 4.

PACS: 68.60.-p

Investigation of properties of the non-evaporable titanium-tantalum getters

A. A. Krasnov^{1,2} and A. M. Semenov^{1,3}

¹Budker Institute of Nuclear Physics
11 Lavrent'ev av., Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: A.M.Semenov@inp.nsk.su

²Novosibirsk State University
1 Pirogova str., Novosibirsk, 630090, Russia

³Novosibirsk State Technical University
20 K Marks av., Novosibirsk, 630073, Russia

Received July 4, 2017

Under conditions of low molecular conductivity of vacuum chambers and intensive desorption of gas molecules from the walls under the influence of photon-stimulated desorption, a distributed pumping system is necessary to achieve a dynamic pressure of 10^{-9} Torr. At present, the non-evaporable getter coatings deposited to the inner wall of the vacuum chamber are used. The best properties have been obtained for the getter Ti-Zr-V coating, which has been patented by CERN and which has been proven itself in many accelerator complexes, such as LHC, ESRF, MAX-IV, KEK. This coating can be activated at a temperature of 180 °C for 24 hours and, at the same time, have good repeatability in gas-adsorbing characteristics. In this article, the results of activation and gas-adsorbing properties for various getters on the base of titanium-tantalum films deposited on the inner wall of a vacuum chamber of circular cross section with a diameter of 100 mm and made of 316 L stainless steel are given. These getters are also compared with the Ti-Zr-V getter. Determination of the getter coating chemical composition was carried out at the X-ray fluorescence elemental analysis station "SR-XRF" on the storage ring VEPP-3

in the Institute of Nuclear Physics of the SB RAS on samples that were installed during the deposition at the end of the chamber.

Keywords: vacuum pumping down; non-evaporable getter; activation; coating; titanium; tantalum.

REFERENCES

1. A. V. Bogomyagkov, I. A. Koop, E. B. Levichev, P. A. Piminov, S. V. Sinyatkin, D. N. Shatilov, M. Benedict, K. Oide, and F. Zimmermann, *Physics of Particles and Nuclei letters*, **13** (7), p. 870.
2. Jian-Yong Zhang, Xiao Cai, Xiao-Hu Mo, Di-Zhou Guo, Jian-Li Wang, Bai-Qi Liu, M. N. Achasov, A. A. Krasnov, N. Yu. Muchnoi, E. E. Pyata, E. V. Mamoshkina, and F. A. Harris, *Chinese Physics C*, **40** (7).
3. Alexey Sorokin, Alexander Ivanov, Petr Deichuli, Aleksandr Dranichnikov, Alan Van Drie, and Sergey Korepanov, in *Proc. of the OPEN MAGNETIC SYSTEMS FOR PLASMA CONFINEMENT (OS2016)*, AIP Conference Proceedings, Vol. 1771.
4. B. Henrist, N. Hilleret, and C. Scheuerlein, *Vacuum technical Note 98-08, LHC-VAC, EST-SM*
5. C. Benvenuti, in *Proc. of EPAC-1998* (Stockholm, Sweden 1998). P. 200.
6. P. Chigiato and R. Kersevan, *CERN EST/99-004 (SM)*.
7. C. Benvenuti, Santana A. Escudeiro, and V. Ruzinov, *Vacuum* **60**, 279 (2001).
8. V. V. Anashin, A. A. Krasnov, A. M. Semenov, and A. A. Zhukov, *Instruments and Experimental Techniques* **52**, 882 (2009).
9. A. M. Semenov, *Prikl. Fiz.*, No. 5, 65 (2016).
10. O. B. Malyshev, R. Valizadeh, and A. N. Hannah, *Vacuum* **100**, 26 (2014).
11. R. Valizadeh, O. B. Malyshev, J. S. Colligon, A. Hannah, and V. M. Vishnyakov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **28** (6), 1404 (2010).
12. G. L. Saksaganskii, *Molecular Fluxes in Complex Vacuum Structures* (Atomizdat, Moscow, 1980) [in Russian].
13. A. M. Medvedev, A. M. Semenov, Yu. I. Semenov, M. M. Sizov, A. A. Starostenko, and A. S. Tcyganov, *Vestnik PNIPU* **18** (3), 135 (2016).
14. G. N. Kulipanov, N. A. Mezentsev, and V. F. Pindyurin, *Journal of Structural Chemistry* **57** (7), 1277.
15. K. Zolotarev, G. Kulipanov, E. Levichev, N. Mezentsev, V. Pindyurin, P. Piminov, and B. Tolochko, in *Proc. of the SFR-2016, Physics Procedia*, Vol. 84. P. 4–12.