



·粒子束及加速器技术·

Ti-Zr-V 吸气剂薄膜在管道的制备与真空性能研究

朱邦乐, 范乐, 洪远志, 王思慧, 尉伟, 王一刚, 方键威, 王勇

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

摘要: 利用直流磁控溅射方法在单晶硅片和内径为 22 mm、长度分别为 500 mm 和 1500 mm 的银铜管道内壁镀制了 Ti-Zr-V 非蒸散型吸气剂薄膜, 并对镀膜管道的极限真空进行了测量。结果显示: 在 180 °C 下激活 24 h 后, 镀制了 Ti-Zr-V 薄膜真空管道的极限真空度可以达到 9.2×10^{-10} Pa。在关闭测试系统和离子泵的阀门后, 系统仅依靠 Ti-Zr-V 薄膜的吸气依然能够维持在 9×10^{-9} Pa 很长时间。利用测试粒子蒙特卡罗法对薄膜的抽速和容量进行了分析和测量, 结果显示, Ti-Zr-V 薄膜对 CO 的初始粘附系数最大可以达到 0.3, 容量可以达到 1.2 个分子层。

关键词: Ti-Zr-V 薄膜; 极限真空; 磁控溅射; 非蒸散型吸气剂薄膜; 抽速测量

中图分类号: TB79

文献标志码: A doi: 10.11884/HPLPB202234.210478

Vacuum performance of Ti-Zr-V getter films deposited on narrow tubes

Zhu Bangle, Fan Le, Hong Yuanzhi, Wang Sihui, Wei Wei, Wang Yigang, Fang Jianwei, Wang Yong

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Non-evaporable getter films are widely used in particle accelerators. It has become an integral part of many particle accelerators. Ti-Zr-V films were deposited on Si substrates and straight and bent Ag-Cu tubes with an inner diameter of 22 mm by DC magnetron sputtering. After baked at 180 °C for 24 h, the ultimate vacuum of the coated tubes reached 9.2×10^{-10} Pa. The tubes with activated getter films maintained at 9×10^{-9} Pa after closing tubes and ion pump valve. The pumping speed and capacity of Ti-Zr-V films were measured by Test Particle Monte Carlo method. The results show that the best CO sticking probability reaches 0.3, with a pumping capacity of 1.2 monolayer.

Key words: Ti-Zr-V getter films, ultimate vacuum, magnetron sputtering, non-evaporable getter film, pumping speed measurement

新一代衍射极限储存环为了获得更低的束流发射度, 使用了高梯度的磁铁, 导致了磁铁的孔径变得更小, 过小的磁铁的孔径限制了储存环真空室的孔径。合肥先进光源(HALF)储存环真空系统设计中的真空管道内径小至 22 mm^[1]。传统的加速器储存环通常采用离散式的真空泵抽气来获得和维持超高真空, 由于小孔径管道流导的限制, 原抽气方式已经不能满足新光源储存环超高真空的要求^[2]。非蒸散型吸气剂(NEG)薄膜由于具有不受流导限制的抽速和低的表面放气, 因而在真空管道内壁镀制 NEG 薄膜成为解决这个问题的理想方法^[3-4]。储存环真空室内壁镀制 NEG 薄膜最先由欧洲核子中心(CERN)开发应用, 随后被广泛地应用于大型超高真空设备, 特别是粒子加速器, 例如 LHC^[5], MAX IV^[6], ESRF^[7], Diamond^[8]等。NEG 薄膜在大气中极易被氧化生成钝化层, 薄膜通常需要在超高真空的环境下进行一段时间的烘烤来恢复表面的吸气能力, 此过程称为激活^[9]。加速器储存环真空系统的常用材料为不锈钢、无氧铜、银铜、铝合金等, 过高的激活温度不仅会造成真空室材料的强度降低而且还大大增加了烘烤成本, 低激活温度的 NEG 薄膜一直是各实验室研究的热点^[10-11]。NEG 薄膜的抽速和极限真空是其真空性能的主要参数, 对 NEG 薄膜的抽速和极限真空的研究对其工程应用非常重要。

Ti-Zr-V 吸气薄膜因具有较低的激活温度和良好的抽气能力而被广泛的研究和应用^[12-13]。为了将 Ti-Zr-V 吸气

* 收稿日期: 2021-11-09; 修订日期: 2022-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11975226, 11905219)

联系方式: 朱邦乐, zhubl@mail.ustc.edu.cn。

通信作者: 王勇, ywang@ustc.edu.cn;

范乐, lefan@ustc.edu.cn。

薄膜应用于 HALF 的储存环真空系统, 本文设计了用于细长管道沉积吸气薄膜的磁控溅射镀膜装置, 开展了细长管道沉积吸气薄膜的实验研究, 并对 Ti-Zr-V 薄膜的形貌成分、极限真空和薄膜抽速进行了测量分析。

1 实验装置及过程

1.1 细长管道的磁控溅射镀膜

HALF 的储存环空系统设计中包含多个长度不同的直线管道, 因而需要对不同长度的管道进行镀膜。为了在内径为 22 mm、长度分别为 500 mm 和 1500 mm 的银铜管道内壁镀制 Ti-Zr-V 吸气薄膜, 设计搭建了两套磁控溅射镀膜系统, 镀膜系统的原理如图 1 所示。

镀膜系统主要由待镀管道、辅助真空室、进气系统、抽气系统、阴极靶材(直径为 3 mm, 原子数比为 1:1:1 的 Ti-Zr-V 合金靶材)和真空测量装置组成。短管(长度为 500 mm)的镀膜系统采用管道外置的镀制方式, 待镀管道通过法兰直接与两端的辅助真空室相连。由于 1500 mm 长的银铜管道镀膜时所用的螺线圈质量过大难以移动, 外置镀膜方式需对镀膜管道进行频繁拆卸的要求难以实现, 以及过长的管道难以在自身和上端辅助真空室的重力下保持平衡。

因而长管道(长度为 1500 mm)的镀膜系统采用的是管道内置的镀制方式, 即将待镀管道放入一个内径为 150 mm 的真空管道内部进行镀膜, 具体实现方式为单根待镀管道放置于外管道的正中间(如图 1)。硅基片需要放入真空室内镀膜同样采用管道内置的方式。阴极靶材放置于镀膜系统的中间, 并且为了避免镀膜过程中阴极靶材与真空室壁接触发生短路, 在上下真空室分别安装陶瓷环进行绝缘。所有的镀膜均采用脉冲直流磁控溅射的方式并保证每次镀膜过程中的参数一致。放电过程采用恒流模式且占空比为 4.4%, 放电电压为 240 V。具体镀膜参数如表 1 所示。

表 1 镀膜参数

Table 1 Coating parameters

working pressure /Pa	sputtering gas	working current/A	pulsed frequency/kHz	based pressure/Pa	depositing time/h	magnetic field strength/T
1	Kr	0.1	50	1×10^{-5}	8	0.02

镀膜开始前, 首先对待镀样品进行清洗以提高成膜质量。对于单晶硅基片, 首先将其浸泡在无水乙醇中进行超声清洗以去除表面的污染, 取出后用氮气吹干然后放入待镀管道中。对于银铜管道, 首先将其放入稀释的铜剂专用洗涤剂中清洗 15 min, 去除表面的污渍和氧化层, 取出后用去离子水将表面清洗干净, 然后放入稀释的柠檬酸溶液中进行钝化。钝化完成的管道用去离子水冲洗干净, 再用氮气吹干后即可进行安装。

镀膜系统装配完成后进行烘烤除气, 待系统冷却至室温后通入 Kr 气至 1 Pa。利用磁控螺线圈提供 0.02 T 的磁场, 然后打开直流电源开始镀膜, 镀膜过程的相关参数如表 1 所示。镀膜时间控制在 8 h, 且实时记录镀膜过程中的各项参数。薄膜的沉积速率约为 100 nm/h。

镀制完成后的样品使用扫描电子显微镜(SEM)对表面形貌和膜厚进行了测试。使用 X 射线光电子能谱(XPS)和能量弥散 X 射线谱(EDS)对薄膜的成分进行分析。镀制完成后的管道先将其充入氮气保存, 减少其表面暴露大气带来的污染, 然后将其安装在极限真空和抽速测试系统中。

1.2 极限真空和抽速测试系统

按工程实际需求设计了储存环极限真空测试系统, 图 2 为极限真空测试系统简图。系统主要包含抽气系统、待测储存环管道、辅助真空室以及真空测量装置。分子泵机组和离子泵作为激活和测试过程中的抽气系统, 保证提供系

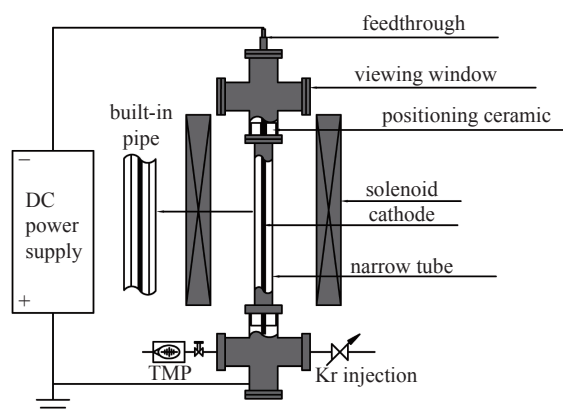


Fig. 1 Schematic diagram of DC magnetron sputtering coating system

图 1 直流磁控溅射镀膜系统原理图

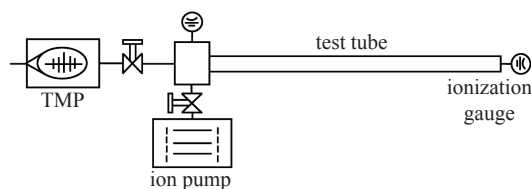


Fig. 2 Schematic diagram of ultimate vacuum test system

图 2 极限真空测试系统原理图

统在烘烤和激活阶段的超高真空环境。测试系统的真空度由 Leybold IE514 真空计和分离规进行测量。激活开始前先将辅助真空室烘烤以及规管灯丝进行除气, 尽量减少辅助真空室表面和规管灯丝的放气对薄膜的污染。当激活开始后, 关闭分子泵的阀门, 仅使用离子泵进行抽气以避免激活过程中分子泵气体反流的影响^[14]。完全按照参考文献 [14] 中的激活曲线将镀制了 Ti-Zr-V 薄膜的管道在 180 °C 下加热 24 h 进行激活, 温度上升速率为 50 °C/h。将管道外置方法镀制完成的两根短管连接起来作为测试管道, 待其激活完成后关闭管道与抽气系统之间的阀门, 仅利用管道内表面的 Ti-Zr-V 薄膜作为整个系统的抽气单元, 记录真空度随时间的变化值。利用系统维持极限真空度的大小和时间来判断 Ti-Zr-V 薄膜的吸气能力。内置方法镀制完成的长管作为测试管道时, 激活后的管道与离子泵之间保持联通, 记录真空度的变化, 探究镀制了 Ti-Zr-V 薄膜的储存环管道在工作时是否满足其运行所需真空度。

为了探究 Ti-Zr-V 薄膜的抽气能力, 我们设计搭建了一套专门用于测试管道 NEG 薄膜抽速的测试系统, 图 3 是系统的装置图。抽速测量装置主要分为测试系统和进气系统两个部分。测试系统的下端是一个 $\phi 150 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的真空腔体, 腔体的周围有 4 个内径为 35 mm 的真空法兰, 分别用于连接电离真空规、残余气体分析仪 (RGA)、微漏阀和分子泵抽口。测试管道通过法兰与下端腔体连接, 300 L/s 的离子泵通过插板阀与腔体的下端连接。此测试系统可以测量粘附系数在 $10^{-4} \sim 1$ 之间的镀膜管道, 测试过程中腔体的真空度在 $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 之间。薄膜管道激活过程中的温度和时间保持与极限真空测试过程中的一致。

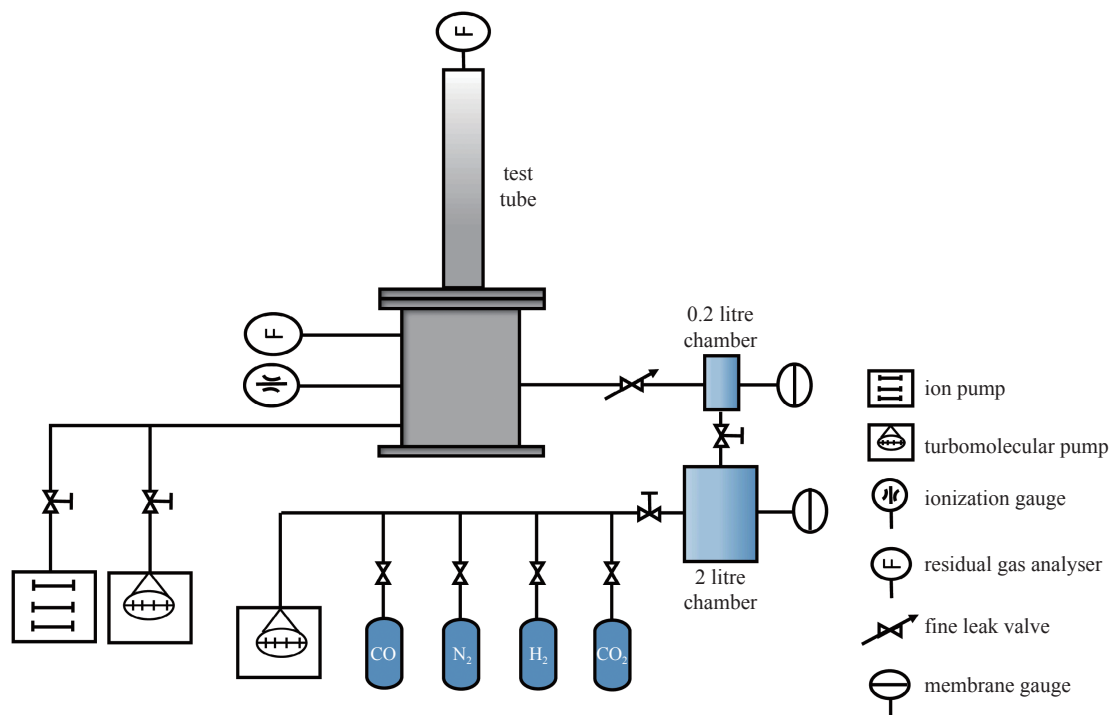


Fig. 3 System diagram of the vacuum system for analyzing vacuum properties of the tubular NEG tube

图 3 NEG 薄膜管道抽速测试系统图

进气系统主要包括两个体积分别为 2 L 和 0.2 L 的膨胀腔、装有测试气体 (CO, CO₂ 和 H₂) 的气瓶、一个 75 L/s 的涡轮分子泵机组和气路管道, 膨胀腔中的真空度由薄膜规进行测量。0.2 L 的膨胀腔通过微漏阀与测试系统相连, 测试时注入气体的流量由 0.2 L 腔体里的真空度计算得到。

利用 Molflow 建立了测试粒子蒙特卡罗法的模型, 运行后得到测试管道两端压比与薄膜粘附系数的函数图。实验时关闭测试系统与离子泵的阀门, 将小膨胀室中的测试气体通过微漏阀流入测试系统, 通过实时读取两端 RGA 获得的测试气体的分压数值, 得到 NEG 薄膜的初始粘附系数^[15]。

2 结果及分析

2.1 薄膜的形貌和成分

Ti-Zr-V 薄膜的表面和断面形貌如图 4 所示。图 4(a) 可以看出沉积在 Si 片上的 Ti-Zr-V 薄膜具有均匀的纳米结构, 且可以观测到大量的纳米核结构。薄膜的断面 (图 4(b)) 显示膜层的厚度为 788.2 nm 且膜层具有明显的柱

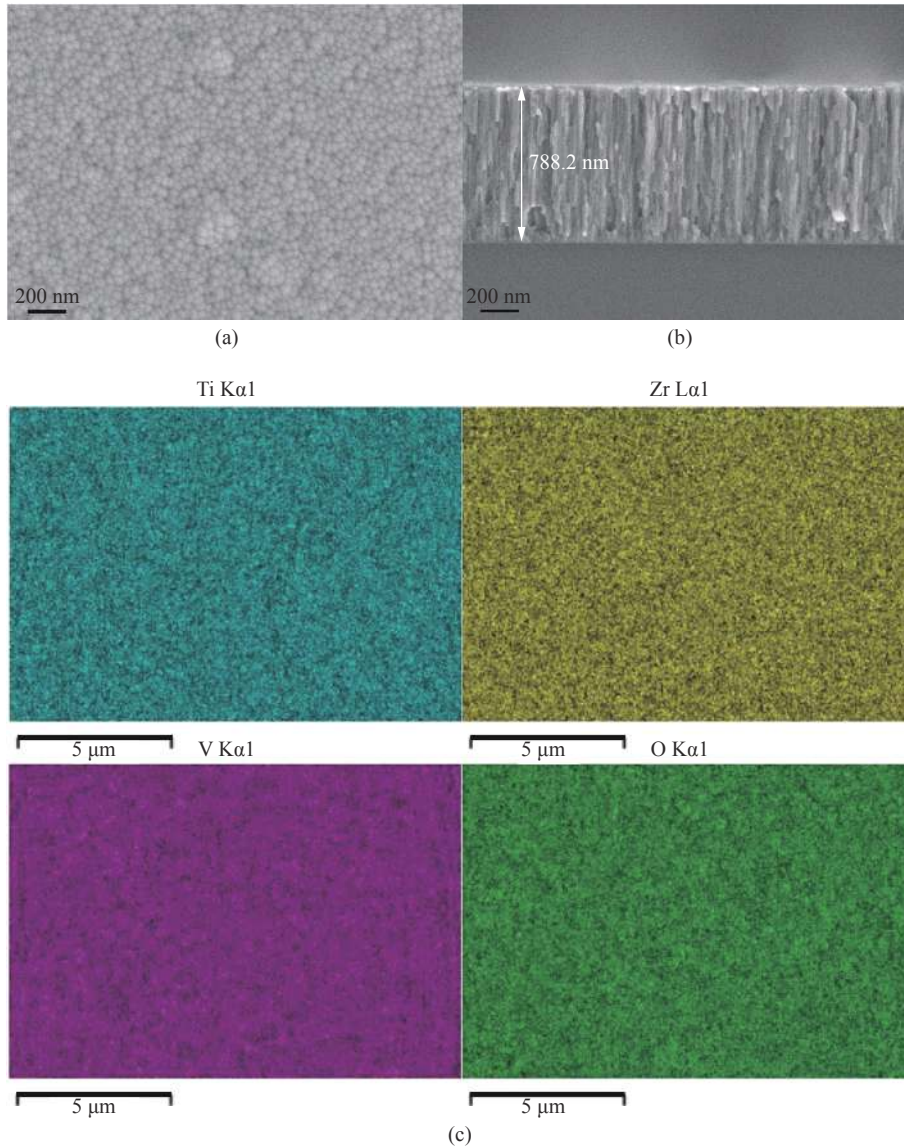


Fig. 4 SEM surface (a), cross-sectional (b) and (c) EDS mapping images of Ti-Zr-V films

图 4 Ti-Zr-V 薄膜样品的 (a) 表面和 (b) 断面 SEM 图像和 (c) EDS mapping 图像

状结构,同时在这些柱状结构的中间存在孔隙。柱状结构的薄膜拥有更大的活化表面积而表现出更好的抽气性能,同时孔隙的存在也为气体的扩散提供了有效的路径。EDS 元素分析结果显示薄膜由 31.1% V, 29.9% Ti, 27.5% Zr 和 11.6% O 组成, 3 种金属成分均匀分布在薄膜的表面。先前的研究显示 Ti, Zr, V 三种元素相对原子分数在一定范围 (Zr: 30%~75%, V: 20%~65%, Ti: 0%~40%) 的薄膜具有低激活温度^[12], 样品薄膜的 Ti, Zr, V 原子分数符合此要求。

图 5 为 Ti-Zr-V 薄膜的 XPS 全谱图。谱图中存在很多不同的峰, 每个峰对应不同的元素。图 5 显示薄膜的表面主要存在 O (原子分数 46.46%), C (原子分数 33.04%), Ti (原子分数 5.71%), Zr (原子分数 7.72%) 和 V (原子分数 5.40%) 元素, 其中 O 和 C 元素的含量远大于其它 3 种元素的含量, 这与 EDS 的结果存在差异。镀制完成的薄膜测试前是在大气中保存和运输的, 薄膜的表面会存在一个厚度为几纳米的钝化层, 钝化层主要由氧化物和碳化物组成。由于 XPS 的探测深度只有几纳米, 探测的区域为薄膜的钝化层, 因此其结果显

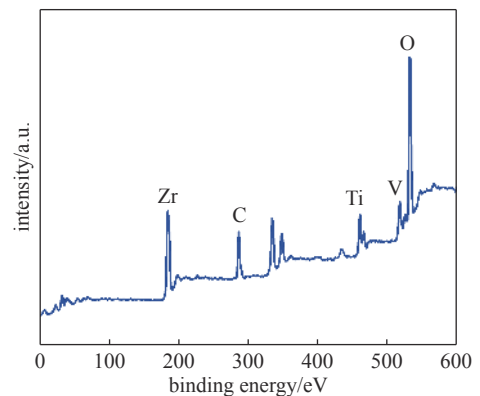


Fig. 5 XPS full spectrum of prepared Ti-Zr-V NEG films

图 5 Ti-Zr-V 薄膜的 XPS 全谱图

示薄膜存在大量的 C 和 O, 而 EDS 的探测深度可以达到几百 nm, 能够探测到薄膜的内部, 此区域 O 的含量较少。

2.2 极限真空和抽速测试结果

表 2 为镀制了 Ti-Zr-V 薄膜的长管和短管的极限真空测试结果。短管的极限真空测试系统在激活后系统的真空度可以达到 9.26×10^{-9} Pa, 长管的测试系统激活后真空度达到了 2.08×10^{-9} Pa。在激活完成后, 系统的主要气体来源是未镀膜真空室的表面和规管灯丝的放气, 两个系统极限真空度差异的产生主要与薄膜的质量有关, 这将是后续薄膜在工程应用时需要解决的问题。

对于短管真空系统, 在关闭与离子泵连接的阀门后, 系统的真空度变差, 这是因为在关闭阀门的过程中会产生气体。随着时间的增加, 测试系统的真空度会越来越好, 这是由于激活后的 Ti-Zr-V 薄膜将系统内的气体吸附, 并能够在一年的时间内通过自身的吸附能力维持系统的真空度。此结果说明 180°C 激活后的 Ti-Zr-V 薄膜具有良好的吸气性能。对于长管测试系统, 在保持离子泵与测试系统间的阀门不关闭的情况下, 系统的真空度在半年的时间内一直维持在 1×10^{-9} Pa 附近。

Ti-Zr-V 薄膜在不同激活温度下的初始粘附系数和容量随激活温度的变化曲线如图 6 所示。测试结果显示, Ti-Zr-V 薄膜在 160°C 烘烤后开始拥有一定的抽速, 其初始粘附系数为 0.04, 容量可以达到 0.26 个分子层, 这是因为 160°C 加热烘烤的条件下, 薄膜表面只是被部分激活, 提供的抽气能力和吸附容量有限。薄膜在 180°C 激活后表现出了更好的真空性能, 此时的薄膜已经能拥有 0.15 的初始粘附系数且容量为 1 个分子层, 说明 180°C 激活后的薄膜已经具有良好的吸附特性。继续提高薄膜的烘烤温度到 200°C , 220°C 和 250°C , 薄膜的初始粘附系数仍有小幅度的提升, 在 220°C 激活后达到其最高值 0.3。薄膜在 200°C 激活后, 吸附容量达到最高值 1.2 个分子层, 继续升高烘烤温度后其吸附容量保持不变。

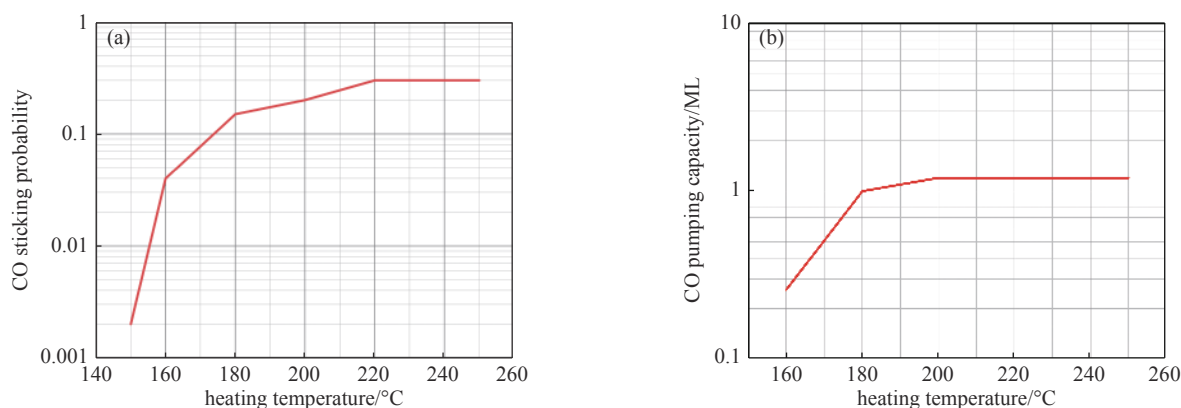


Fig. 6 Initial CO sticking probability and CO pumping capacity as a function of activation temperature

图 6 CO 初始粘附系数和容量随激活温度的变化函数

短管和长管的极限真空测试结果显示, 在 Ti-Zr-V 薄膜激活以后, 无论其与离子泵间的阀门关闭还是打开, 均能达到很好的真空度。Ti-Zr-V 薄膜的抽速和容量测试结果也说明了其激活后良好的抽气性能。合肥先进光源要求储存环真空系统的真空度好于 2×10^{-7} Pa, 结果说明镀制了 Ti-Zr-V 薄膜的储存环管道优于储存环真空系统的设计要求。

3 结论

本文基于合肥先进光源对储存环真空系统的要求, 开展了 Ti-Zr-V 吸气剂薄膜的关键技术研究。利用独立设计搭建的两套适用于小孔径管道的磁控溅射镀膜装置, 成功地在内径为 22 mm 长度分别为 500 mm 和 1500 mm 的银铜管道的内表面镀制了 Ti-Zr-V 吸气薄膜, 并对其形貌和成分进行了测试和分析。薄膜的厚度为 788 nm 且呈柱状结构, 薄膜的表面由均匀的纳米颗粒组成且 Ti、Zr、V 的相对含量满足低激活温度的要求。镀制了 Ti-Zr-V 薄膜

的管道在 180 °C 下烘烤 24 h 后进行了极限真空的测试,结果显示: Ti-Zr-V 薄膜具有良好的真空性能,系统极限真空度好于 9.2×10^{-10} Pa,在关闭测试系统和离子泵的阀门后,仅依靠激活后 Ti-Zr-V 薄膜的吸气能力将系统的真空度维持在 9×10^{-9} Pa。利用独立设计搭建的管道 NEG 薄膜抽速测试系统对不同温度下激活的 Ti-Zr-V 薄膜进行了抽速和容量的测试,结果显示: Ti-Zr-V 薄膜在 160 °C 加热后具有一定的抽气能力,在 180 °C 激活后表现出良好的抽气性能,表面初始粘附系数为 0.15 且表面吸附容量可达 1 个分子层。随着激活温度的升高,其抽气性能还有小幅度的提升。储存环细长管道内壁镀制 Ti-Zr-V 薄膜成为解决 HALF 储存环真空系统的关键性技术,可为后续的工程应用提供参考和借鉴。

参考文献:

- [1] Sun Zhenbo, Shang Lei, Shang Fenglei, et al. Simulation study of longitudinal injection scheme for HALS with a higher harmonic cavity system[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2019, 30: 113.
- [2] 张波, 王勇, 尉伟, 等. 直流磁控溅射法在管道内壁镀 TiZrV 薄膜[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(9): 2124-2128. (Zhang Bo, Wang Yong, Wei Wei, et al. Deposition of TiZrV coatings onto inner wall of stainless steel pipe by DC magnetron sputtering[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(9): 2124-2128)
- [3] Benvenuti C, Chiggiato P, Cicoira F, et al. Decreasing surface outgassing by thin film getter coatings[J]. *Vacuum*, 1998, 50(1/2): 57-63.
- [4] Benvenuti C, Chiggiato P, Cicoira F, et al. Nonevaporable getter films for ultrahigh vacuum applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1998, 16(1): 148-154.
- [5] Jimenez J M. LHC: the world's largest vacuum systems being operated at CERN[J]. *Vacuum*, 2009, 84(1): 2-7.
- [6] Al-Dmour E, Grabski M J. The vacuum system of MAX IV storage rings: installation and conditioning[C]//Proceedings of the 8th International Particle Accelerator Conference. Copenhagen, Denmark, 2017: 3468-3470.
- [7] Hahn M. Operational experience and relation to deposition process for NEG-coated chambers installed on the ESRF electron storage ring[J]. *Vacuum*, 2007, 81(6): 759-761.
- [8] Malyshev O B, Cox M P. Design modelling and measured performance of the vacuum system of the diamond light source storage ring[J]. *Vacuum*, 2012, 86(11): 1692-1696.
- [9] Li C C, Huang J L, Lin R J, et al. Activation characterization of non-evaporable Ti-Zr-V getter films by synchrotron radiation photoemission spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(20): 5876-5880.
- [10] Ge Xiaoqin, Wang Yigang, Shao Jieqiong, et al. Testing the activation temperature of non-evaporable Ti-Zr-Hf-V getter films by XPS[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2020, 967: 163864.
- [11] Prodromides A E, Scheuerlein C, Taborelli M. Lowering the activation temperature of TiZrV non-evaporable getter films[J]. *Vacuum*, 2001, 60(1/2): 35-41.
- [12] Benvenuti C, Chiggiato P, Mongelluzzo A, et al. Influence of the elemental composition and crystal structure on the vacuum properties of Ti-Zr-V nonevaporable getter films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2001, 19(6): 2925-2930.
- [13] Malyshev O B, Valizadeh R, Colligon J S, et al. Influence of deposition pressure and pulsed dc sputtering on pumping properties of Ti-Zr-V nonevaporable getter films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2009, 27(3): 521-530.
- [14] Malyshev O B, Middleman K J, Colligon J S, et al. Activation and measurement of nonevaporable getter films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2009, 27(2): 321-327.
- [15] Malyshev O B, Middleman K J. Test particle monte-Carlo modelling of installations for NEG film pumping properties evaluation[J]. *Vacuum*, 2009, 83(6): 976-979.