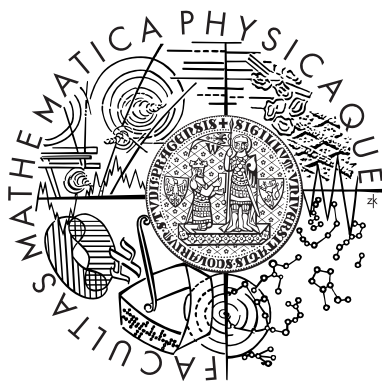


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko–fyzikální fakulta
Katedra fyziky povrchů a plazmatu



DISERTAČNÍ PRÁCE

Studium aktivace nevypařovaných getrů
na bázi Ti, Zr a V metodou SIMS

RNDr. Jiří Drbohlav

Vedoucí práce:
Prof. Vladimír Matolín, DrSc.

Praha 2007

Prohlašuji, že jsem tuto práci vykonal samostatně a s použitím uvedené literatury.

V Praze dne 4. července 2007

Jiří Drbohlav

Rád bych tímto poděkoval všem blízkým za podporu při studiu i vědecké práci. Hlavně své manželce Daně za trpělivost a podporu při tvorbě rukopisu práce.

Zároveň bych rád poděkoval všem kolegům ze skupiny povrchů i z celé Katedry elektroniky a vakuové fyziky, za cenné rady a pomoc při měření i vyhodnocování naměřených dat. Velký dík patří vedoucímu práce prof. Matolínovi za cenné konzultace, vedení a v neposlední řadě i trpělivost.

Obsah

Forma práce	5
I Úvod	7
1 Povrchové a objemové procesy ve vakuu	11
1.1 Adsorpce a desorpce	11
1.1.1 Fyzikální adsorpce - fyzisorpce	12
1.1.2 Chemisorpce	13
1.1.3 Desorpce	13
1.2 Rozpouštění a difuze	14
2 Čerpání vakuového systému	17
2.1 Čerpání pomocí fyzisorpce	17
2.2 Čerpání pomocí chemisorpce	18
3 Getrové materiály	19
3.1 Vývoj getrových materiálů	19
3.2 Nevypařované getry	20
4 Spektroskopie sekundárních iontů - SIMS	25
4.1 SIMS - představení metody	25
4.2 Procesy při iontovém odprašování	26
4.3 SIMS - instrumentace	27
II Experiment	33
5 SIMS experimentální systém	35
5.1 Vybavení a parametry experimentálního systému	35
5.2 Hmotový spektrometr a iontové dělo	37

4	<i>OBSAH</i>
6	Příprava vzorků 41
7	Popis jednotlivých skupin experimentů 45
7.1	Aktivace postupným ohřevem 45
7.2	Aktivace getru při konstantní teplotě 47
7.3	Další typy měření 48
III	Výsledky a diskuse 49
8	Vyhodnocení a interpretace měření 53
9	Výsledky experimentů a jejich diskuse 57
9.1	Zjištění velikosti stopy 57
9.2	Čisté kovy 60
9.3	Binární slitiny 63
9.4	Ternární slitiny 71
IV	Závěr 79
V	Literatura 83
VI	Přílohy a dodatky 89
9.5	Zkratky 91
9.6	Přiložené publikace 92

Forma práce

Předložená disertační práce se skládá z původního textu a čtyř článků, publikovaných v mezinárodních odborných časopisech, které jsou k textu přiloženy v části 9.6. Tyto články jsou součástí práce a výsledky, v nich publikované, jsou uvedeny i textu aby práce byla kompaktní.

Odkazy na tyto publikované články jsou uvedeny na začátku části 9.6 a z důvodu větší přehlednosti v číslování odkazů na literaturu jsou uvedeny i v příslušném pořadí, daném místem prvního odkazu na příslušný článek v textu práce, mezi ostatními odkazy v části literatura přesto, že jsou přímou součástí práce a ne pouhou citací a mají tedy pro disertační práci odlišný význam, než ostatní citované články.

Část I

Úvod

V první části této kapitoly stručně shrnu informace o fyzikálních procesech probíhajících na getrových materiálech a také nastíním vývoj a dělení getrových materiálů. Bude se také zabývat problematikou nevypařovaných getrů, shrnutím dosavadních znalostí o getrových materiálech obecně i jejich praktickým použitím. Zvláštní pozornost budu věnovat getrovým materiálům na bázi zirkonu, vanadu a titanu, které budou hlavním tématem experimentální části práce. V druhé části se budu věnovat principům použité experimentální metody a pro hlubší seznámení uvedu odkazy na literaturu.

Kapitola 1

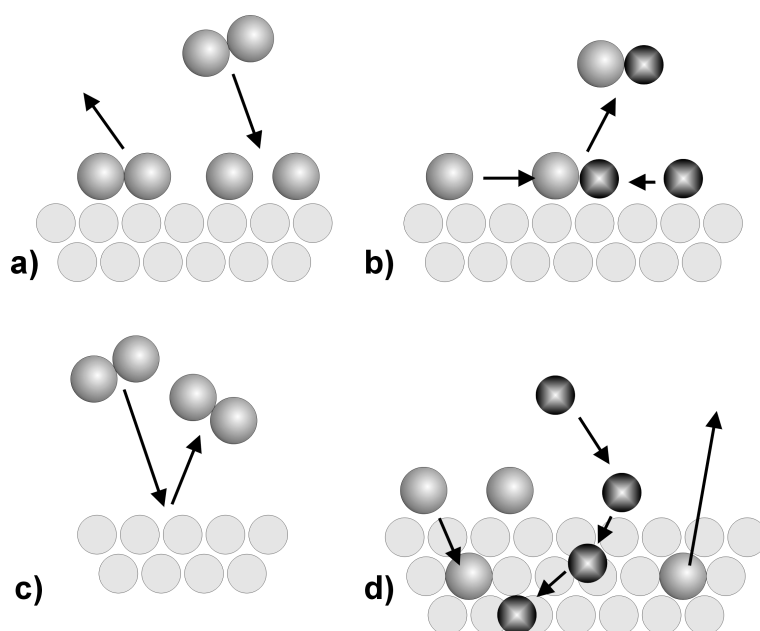
Povrchové a objemové procesy ve vakuu

Při a po dopadu molekuly na povrch pevné látky může dojít k řadě procesů, které ovlivní výsledný stav systému. Vstup jednotlivých procesů do vývoje systému molekula-povrch se řídí jak fyzikálními podmínkami (teplota, tlak..), tak chemickým stavem dopadající molekuly (či atomu) a stavem povrchu. Přehled jednotlivých procesů je shrnut v obr. 1.1.

Do úvah o vývoji systému adsorbát - adsorbent je třeba zahrnout mnoho okolností ovlivňujících jednak realizovatelnost daného procesu a také jeho kvantitu či další parametry. Aktivační energie chemisorpce je velmi odlišná na různých krystalografických rovinách a proto např. adsorpce proběhne pouze na konkrétní krystalografické orientaci povrchu, nebo jsou i charakteristické kanály reakce spjaté s orientací povrchu. např. pro chemisorpci N_2 na W se jak počáteční Při kvantitativním zkoumání procesů adsorpce a desorpce u reálných materiálů hraje velkou roli velikost povrchu, což je u mnoha členitějších povrchů obtížně zjistitelný parametr.

1.1 Adsorpce a desorpce

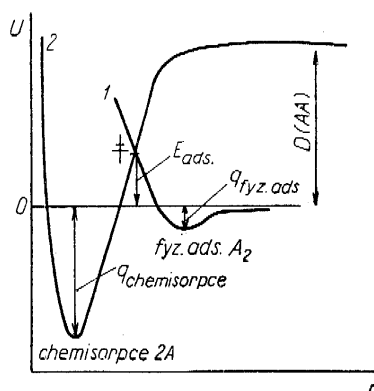
Při styku molekul plynu (adsorbátu) s povrchem pevné látky (adsorbentu) molekula plynu po dopadu s určitou pravděpodobností ulpí na povrchu pevné látky po dobu delší než je doba kmitu atomů adsorbentu. Tomuto procesu říkáme adsorpce. Pravděpodobnost adsorpce udává koeficient ulpění s . Koeficient ulpění a doba setrvání částice na povrchu závisí na mnoha okolnostech např. druhu adsorbentu i adsorbátu, teplotě, povrchové koncentraci adsorbátu apod. Koeficient ulpění roste s klesající teplotou a většinou klesá s pokrytím povrchu adsorbátem. Doba pobytu klesá s rostoucí teplotou. Adsorpce se dělí na dvě základní skupiny: a) fyzikální adsorpce b) chemisorpci



Obrázek 1.1: Přehled procesů probíhajících na povrchu pevné látky a v jejím nejbližším okolí. a) molekulová desorpce a disociativní adsorpce, b) reakce na povrchu a případná desorpce, c) odraz molekuly d) rozpouštění, difuze

1.1.1 Fyzikální adsorpce - fyzisorpce

Fyzikální adsorpce se nazývá adsorpce při níž nedochází k přenosu elektronů mezi adsorbovanými molekulami a povrchem adsorbentu ani k jejich sdílení tedy k chemické vazbě. Při fyzikální adsorpci interagují elektronové obaly adsorbentu a adsorbátu jako celek s případnou změnou těžiště náboje. Molekula adsorbátu se váže jako celek a na povrchu může ulpívat ve více vrstvách. Van der Waalovy síly fyzikální adsorpce jsou slabší, ale mají větší dosah než síly chemisorpce. Vzdálenost první vrstvy adsorbátu od povrchu bývá 10-20 Å. Při fyzikální adsorpci nemá vysokou důležitost složení adsorbentu a většinou není třeba aktivační energie, případně je velmi malá. Fyzikálně adsorbovaná vrstva má mnohem nižší stabilitu než vrstva chemisorbovaná a fyzisorbované částice mají kratší dobu pobytu na povrchu. Energie vazby adsorbát-adsorbent $q_{fyz.ads}$ (obr. 1.2) je obvykle nižší než 0,5 eV. Při čerpání vakuových systémů se principu fyzisorpce využívá u kryosorpčních vývěv, kde je kondenzovatelný plyn akumulován na podchlazených částech systému a tak se efektivně snižuje jeho parciální tlak v systému. Kryosorpční vývěvy pracují v cyklech čerpání - regenerace, kdy ze třeba akumulovaný plyn odčerpát jinými technikami (většinou některou z transportních vývěv odpovídajících parametrů).



Obrázek 1.2: Průběh potenciální energie U adsorbující částice v závislosti na její vzdálenosti od povrchu pevné látky r . Průběh pro fyzisorpci molekuly A_2 (křivka 1) a pro disociativní chemisorpci molekuly A_2 (křivka 2) Převzato z [1]

1.1.2 Chemisorpce

Chemisorpcí se nazývá adsorpce při níž adsorbent a adsorbát vytvoří vazbu sdílením nebo přesunem elektronů, tj. dojde k chemické reakci. Molekula adsorbátu se při přechodu do adsorbovaného stavu často rozpadá na fragmenty (disociativní chemisorpce).

Pro chemisorpci je typické vytvoření pouze jedné vrstvy adsorbátu na povrchu, jelikož se adsorpcí změní vlastnosti povrchu a již nemůže proběhnout příslušná chemická reakce (to zcela nevylučuje vytvoření více vrstev, pro které se však mění adsorbent). Vzdálenost chemisorbované vrstvy od adsorbentu je menší než u fyzikální adsorpce a pohybuje se od 2 - 5 Å. Vazba adsorbátu na povrch je silná. Energie vazby $q_{chemisorpce}$ je obvykle vyšší než 0,5 eV. Částice do chemisorbovaného stavu přechází z fyzisorbovaného stavu a je nutné aby překonala potenciálovou bariéru tj. její energie byla vyšší než aktivační energie adsorpce E_{ads} . (obr.1.2)

1.1.3 Desorpce

Desorpce je proces při němž dochází k uvolňování adsorbované částice z povrchu adsorbentu. V ustáleném stavu z povrchu desorbují stejný počet částic jako na něm adsorbují. Porušení vazby adsorbát-adsorbent je iniciováno dodáním energie. Získá-li částice energii z tepelných kmitů mřížky adsorbátu hovoříme o termodesorpci. Při elektronově stimulované desorpci se energie pro desorpci získá z excitace elektronového obalu zapříčiněné dopadajícím elektronem. Iontově stimulovaná desorpce je umožněna předáním energie dopadajícím iontem. Dalším zdrojem dostatečného množství energie pro desorpci může být záření (ultrafialové, rentgenové - pak hovoříme o fotodesorpci), změny struktury a napětí na povrchu vyvolané mechanicky, teplem, fázovou změnou či chemicky apod.

Při čerpání vakuového systému se při dosažení molekulárního režimu stává povrch hlavním zdrojem plynu a desorpce ze stěn vakuového systému je limitujícím prvkem pro dosažení mezního tlaku. Prvním krokem pro omezení proudu plynu ze stěn, snížením jeho adsorbovaného množství, je odplynění systému při teplotách 150 - 400 °C.

Díky exponenciální závislosti desorpční rychlosti na teplotě se v akceptovatelném čase rapidně sníží objem adsorbovaného plynu (především H₂O). Další možností je vytvoření povrchové pasivační vrstvy. Ta může být vytvořena z vhodného materiálu při výrobě vakuového systému (např. vrstva TiN na povrchu nerezového systému sníží množství adsorbovaného vodíku 10x [2]) a nebo připravena na povrchu již používaného systému chemickou cestou [3].

Vhodným materiálem pro vytvoření vrstvy na stěnách UHV systému je slitina NEG s nízkou aktivační teplotou (200 - 300°C), která plní hned dvě funkce. V neaktivním stavu zastává pasivační úlohu, a po aktivaci (např. ohřevem během odplynění systému) slouží k aktivnímu čerpání systému celým povrchem vakuového systému. Nízká teplota aktivace umožňuje spojit proces odplyňování nerezového vakuového systému s aktivací nanesené vrstvy NEG. Obvyklý odplyňovací cyklus nerezové aparatury s mezním tlakem 10⁻⁹C Pa je její zahřátí na teplotu cca. 200 °C po dobu 24. hodin.

1.2 Rozpouštění a difuze

Dalším procesem probíhající při interakci pevné látky (či kapaliny) s plynem je rozpouštění plynu v látce a jeho uvolňování. Za vhodných podmínek může docházet k transportu plynu do objemu pevné látky. Proces může probíhat jak dvoustupňově (adsorpcí následovanou přechodem z adsorbovaného stavu do rozpouštěného) tak i přímo z plynného stavu do objemu pevné látky (je-li zanedbatelná doba setrvání na povrchu).

Parametry substrátu hrají klíčovou roli při rozpouštění plynu v látce. Kromě povrchových struktur ovlivňujících adsorpci (přechodný stav) molekuly jsou typ krystalové mřížky a fáze důležité vlastnosti ovlivňující rychlost difuze i celkovou sorpční kapacitu pevné látky. Většina slitin vhodných jako NEG materiály je připravována v polykrystalické formě, u níž hraje roli kromě vlastností jednotlivých krystalků (vlastní slitiny) i jejich velikost (celková plocha rozhraní) a podmínky na hranicích mezi nimi. Např. rozpustnost vodíku v železe při teplotě 900 je pro γ -fázi (fcc) 1.5 krát větší než pro α -fázi (bcc) [4].

Při přechodu atomu z adsorbovaného stavu do objemu je třeba přerušit vazbu adsorbátu na povrchové atomy a transportovat jej do objemu. Hybnou silou tohoto procesu je koncentrační gradient ve spojitosti s termální energií mřížky. V této situaci se uplatňují oba procesy (chemisorpce a difuze) a v ustáleném stavu lze jednorozměrný případ difuze popsat prvním Fickovým zákonem. Charakteristickým parametrem je difuzní koeficient

D a koncentrační spád mezi povrchem a objemem ΔC . Pro jednotkový proud plynu j lze psát

$$j = -D\Delta C \quad (1.1)$$

kde pro teplotní závislost difuzního koeficientu D platí

$$D(T) = D_0 e^{-E/RT} \quad (1.2)$$

kde D_0 je difuzní konstanta příslušného systému substrát–plyn, E je aktivační energie difuze, R je molární plynová konstanta a T teplota substrátu [5].

Ze vzorce 1.2 je patrné, že se jedná o strmou závislost difuze na teplotě. Předpokládáme, že difuzní koeficient D není závislý na koncentraci a ani na jejím gradientu, což nebývá vždy splněno, zvláště pak pro vysoké koncentrace plynu, kdy není zaručena nezávislost jednotlivých difundujících atomů.

Proces označovaný jako rozpouštění na getrových materiálech je většinou charakterizován jako tří-stupňový proces: disociace molekuly na povrchu, adsorpce a difuze do objemu. Atomy se ukládají do meziatomových prostor v pevné látce, jejichž kapacita je omezena, jelikož je omezena i deformace mřížky vyvolaná vytvořením pevného roztoku.

V případě adsorpce dvouatomové molekuly lze pro rovnovážný tlak dvouatomové molekuly nad povrchem P_{X_2} napsat rovnici

$$\log P_{X_2} = A + 2 \log C_X + \frac{B}{T} \quad (1.3)$$

kde A a B jsou konstanty závislé na druhu substrátu a plynu, C_X je koncentrace atomu X v substrátu. Rovnice 1.3 platí obecně, ale její hlavní užití je pro rozpouštění vodíku, jehož pevné roztoky jsou hojně využívány v průmyslu pro snadnou reversibilitu a relativní bezpečnost skladování.

Kapitola 2

Čerpání vakuového systému

Základní metodou pro čerpání vakuového systému je čerpání na principu transportu plynu. Výběr konkrétní vývěvy, či sestavy vývěv, a jejich parametrů závisí na požadavcích na kvalitu vakua při daných zdrojích plynu. Transportní vývěva je k vakuovému systému spojena pomocí příruby, jejíž vodivost omezuje čerpací rychlost. Pro dlouhodobé čerpání vakuových systémů s aktivním zdrojem plynu je transportní vývěva vlastně jedinou vhodnou metodou.

Zvyšování maximální čerpací rychlosti transportních vývěv je jednoznačně spjato se zvyšováním vodivosti jejich přípojných míst. Maximální vodivost příruby je dána její plochou. Maximální čerpací rychlost pro daný systém je omezena velikostí aktivní čerpací plochy, tedy jeho celkovým povrchem, za předpokladu že celý povrch systému je využit pro čerpání. Pro případ transportních vývěv je velmi obtížné tento model zrealizovat, ale pro čerpání pomocí vazby plynu je možné využít velkou část (celý systém) povrchu jako aktivního.

Čerpání pomocí vazby plynu můžeme rozdělit podle druhu vazby plynu k aktivnímu povrchu:

2.1 Čerpání pomocí fyzisorpce

Využití fyzisorpce pro vazbu plynu se používá v kryogeních systémech. Využívá se kondenzace plynu na podchlazených površích ve vakuových systémech. V případě podchlazení celého systému je možné vytvořit aktivní povrch z celého povrchu vakuového systému. Důležitou podmínkou je dostatečná nízká teplota pro kondenzaci čerpaných plynů. Pro kondenzaci plynů jako je He a H je vytvoření systému s celoplošným čerpáním obtížnou záležitostí.

Kryogeního čerpání se často využívá na dočerpávání systémů primárně čerpaných transportními vývěvami, pro lokální snížení tlaku v části vakuového systému, pro před-

čerpání systémů s iontově sublimační vývěvou a pod. Kryogenní princip čerpání je používán v některých urychlovačích částic a je použit i při čerpání primárního prstence urychlovače LHC v CERNu.

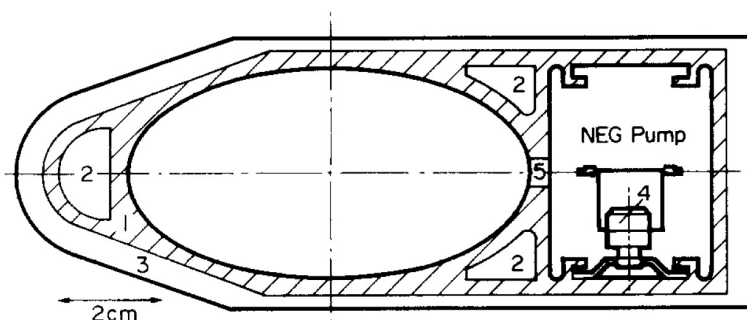
Kryogenní princip použitý v běžných vývěvách pro zařazení do vakuových systémů je výhodný i proto, že je reverzibilní a po desorpci (nejčastěji ohřevem) a odčerpání adsorbovaného plynu je možné opakovat čerpací cyklus bez omezení.

2.2 Čerpání pomocí chemisorpce

Pro čerpání vakuového systému pomocí chemisorpce se využívá vytvoření chemické vazby mezi molekulou plynu a povrchem. Aktivní povrch je vytvořen ve vhodnou dobu čerpacího cyklu a nebo je, původně neaktivní povrch, aktivován.

Běžnou metodou vytvoření aktivního povrchu je depozice aktivní vrstvy (Ti, Ba, Ta, ...) ze zdroje na vhodné části vakuového systému. V principu je možné touto metodou vytvořit aktivní vrstvu na celém povrchu vakuového systému, ale běžnější je vyčlenit část systému k čerpání, tak aby depozice aktivních vrstev neovlivňovala experimentální zařízení umístěné v systému. Široce používaným zástupcem této skupiny je titanová sublimační vývěva. Pole složení zbytkové atmosféry a celkového tlaku plynu je potřebné obnovovat aktivní vrstvu další depozicí. Porobněji v [6, 5, 7].

Vytvoření aktivního povrchu pomocí aktivace vrstvy se používá v případě nevypařovaných getrů (NEG). Tyto materiály jsou připraveny na vhodném povrchu a následně, většinou teplem, aktivovány. V CERN se 11 let používaly NEG materiály pro čerpání urychlovačích prstenců pro LEP (Large Electron-Positron collider) ve formě pásů aktivovaného ohřevem pomocí přímého průchodu proudu (2.1).



Obrázek 2.1: Průřez vnitřním prstencem urychlovače LEP v CERNu (již neexistuje). Hliníkový profil (1) s olověným stíněním (3) je chlazen pomocí vodních kanálků (2). NEG vývěva (4) je umístěna ve zvláštním kanálu a čerpání hlavního prstence je umožněno řadou otvorů (5). Převzato z [8].

Kapitola 3

Getrové materiály

Getrovým materiálem nazýváme pevnou látku, která na svém povrchu chemicky váže molekuly plynu po velmi dlouhou dobu.

3.1 Vývoj getrových materiálů

Getrovými materiály označujeme takové materiály, které jsou na svém povrchu schopny chemicky navázat plyny ze zbytkové atmosféry vakuového systému a tak efektivně snižovat tlak v systému (Ti, Ba, FeZrV ...). Historie užití getrových materiálů sahá do konce 19. století, kde se užívalo getrů pro dočerpávání odtavených systémů. Kromě udržování kvality vakua v odtavených systémech se getrů užívá jako většinou doplňkového čerpacího mechanismu ve vakuových systémech různého určení. Např. s úspěchem se jich využívá k dočištění vzácných plynů (He, Xe, Ne - které getry nevážou) těsně před použitím.

Getrové materiály lze rozdělit do dvou základních skupin podle způsobu vytváření aktivního povrchu připraveného vázat plyn:

Vypařované getry - Pro vytvoření aktivního povrchu je deponována nová vrstva getru nejčastěji na okolní stěny systému. Tím je již nasycená vrstva getru překryta a stabilizována a nově napařený povrch je připraven vázat plyn. Zahřátí getrového materiálu na výparnou teplotu se většinou provádí přímým průchodem proudy nebo vysokofrekvenčním ohřevem.

Jako vypařovaných getrů se stále používá jak čistých kovů (Al, Mg, P, Ti, Ca, Ba, Sr ...) tak i slitin (BaSrCTa, BaAl₄, BaAl₄+Ni ...). Typickým příkladem široce používaného kovu jsou titanové sublimační vývěvy se spirálou ze slitiny titanu a vysokotavného kovu (W nebo Mo cca. 10-20%), fosfor se používal k dočerpávání kyslíku z žárovkových baněk, opakovaná depozice bariového filmu se užívala v elektronkách. [5, 7, 6, 9]

Nevypařované getry (NEG) Aktivní povrch je obnovován na již vytvořeném getrovém materiálu. K aktivaci tohoto povrchu se nejčastěji používá zvýšené teploty. V průběhu aktivace getru je čerpaný plyn z nasyceného povrchu transportován (ve formě oxidu) do objemu getru a k desorpci dochází jen v malé míře. Průběh teplotního cyklu a minimální teplota nutná pro aktivaci (aktivační teplota) je charakteristickým parametrem jednotlivých getrů. (obr 3.1) Jako NEGy jsou nejčastěji užívány slitiny kovů.

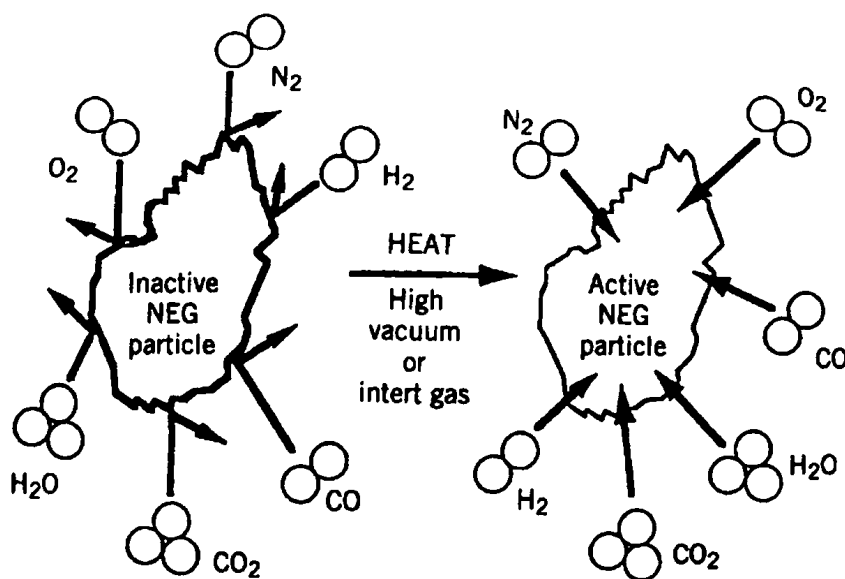
Aktivační teplota a mechanické parametry jednotlivých slitin určují oblast použití NEG. [5] NEGů se např. užívá pro dočerpávání systémů s nízkou vodivostí (např. urychlovače částic, zobrazovací zařízení, analyzační přístroje ...), v XHV aplikacích a pod. Důležitým požadavkem na vakuový systém je malé množství zavzdušňovacích cyklů resp. malý objem čerpaného plynu. S výhodou jsou také využívány k dočišťování vzácných plynů, které se, na rozdíl od většiny příměsí, na NEGy neváží.

Se snižováním aktivační teploty se rozšiřuje oblast použitelnosti NEGů. Kromě laboratoří a speciálních aplikací se NEGy, s aktivační teplotou pod 200 °C, začínají užívat i v průmyslových aplikacích třeba na dočerpání odtavených systémů. Nezastupitelnou úlohu hrají při čerpání systémů s nízkou vodivostí a extrémními nároky na kvalitu vakua, jako jsou především částicové urychlovače, kde se užívají již řadu let (LEP a LHC v CERNu, Spring8 v Japonsku a pod). Nevýhodou použití v běžných systémech je relativně nízká kapacita getru a omezený počet aktivačně-čerpacích cyklů.

3.2 Nevypařované getry

V oblasti výzkumu NEG je možné označit 60 léta 20 století jako počátek rozvoje NEG. V průběhu let bylo hledáno ideální složení NEG pro využití v různých oborech. Vedoucím komerčním subjektem ve výrobě a vývoji NEG je italská firma SAES Getters sídlící v Miláně. Za dobu své existence vyvinula řadu getrových materiálů pro široké použití v průmyslu i výzkumu. Vývěvy a čerpací systémy s NEG využívají značné sorpční schopnosti těchto materiálů vzhledem k aktivním plynům (H_2 , H_2O , N_2 , CO , CO_2).

V průběhu vývoje byl zájem na snížení aktivační teploty. Jednou z hlavních hybných sil vývoje NEG byla výstavba urychlovačů částic a synchrotronů. Tyto systémy mají vysoké požadavky na kvalitu vakua a jejich vakuový systém byl, díky své geometrii, velmi těžce čerpateľný. Pro tento účel byly vyvinuty speciální iontové vývěvy, které využívaly magnetických polí pro běžnou funkci urychlovače. V některých případech se však dosáhlo limitu této technologie a např. pro čerpání LEP v CERNu bylo zvoleno

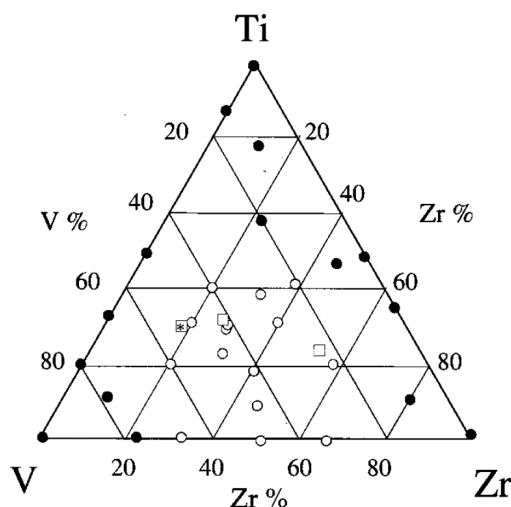


Obrázek 3.1: Znázornění efektu aktivace nevypařovaného getru ve vztahu k okolní atmosféře. Převzato z [5].

čerpání pomocí NEG ([10]). V tomto případě byl využit komerčně dostupný geter ST101 od firmy SAES Getters. V hliníkovém těle urychlovacího prstence byl kromě kanálu pro svazek částic umístěn i kanál s páskem NEG St101 ($Zr_{84}Al_{16}$) aktivovaným půlhodinovým ohřevem při teplotě 750°C [11, 8]. Kombinací NEG pásku a čerpání iontovými vývěvami bylo dosaženo tlaku $5 \cdot 10^{-13}$ Torr. Čerpací rychlost pro H_2 byla 2000 l/s na b.m. pásku ([10]). Na začátku 70. let byla snížena aktivační teplota komerčních NEGů na 400°C . Jednalo se o slitinu Zr V Fe firmy SAES getters prodávány pod označením St707 ([12]). Tímto NEGem byla prolomena hranice, kdy se NEGy mohly přesunout ze samostatně vyhřívaných čerpacích elementů na stěny nerezových vakuových systémů. Pro nerezové aparatury mohla aktivace NEG probíhat při odplyňování systému neboť teplota $400 - 350^{\circ}\text{C}$ byla ještě přijatelná jak pro odplyňování systému a tak i k aktivaci getru. Nezanedbatelnou výhodou bylo i několikanásobné zvětšení účinné plochy getru a také pasivační vlastnosti naprášené vrstvy. Tak se z povrchu vakuové aparatury, zraje plynu, stal aktivní čerpací prvek vakuového systému. V podmínkách odpovídajících části urychlovací trubice bylo ověřeno dosažení tlaků 10^{-13} Torr při pasivní aktivaci NEGů na stěnách trubice [13, 14].

Další vývoj, především ve skupině Dr. Benvenutiho v CERN, dospěl v závěru minulého století k objevu slitin na bázi Ti, Zr a V, které vykazovaly aktivační teploty nižší než 200°C , což přesunulo aktivaci NEGů do oblastí běžných vypékacích teplot a zároveň rozšířilo spektrum konstrukčních materiálů použitelných pro tento druh systémů.

Jednoduchou charakteristikou kvality getru byly výsledky poměru kovového a oxidického píku zirkonu měřených pomocí Augerovské spektroskopie (AES) po ohřevu getru na 200°C po dobu jedné hodiny ([15]). Typické schema shrnující kvalitu sady getrů na bázi Ti - Zr - V je uvedeno na obr. 3.2. Dalším zkoumaným kritériem pro určení kvality getru (čerpací vlastnosti) byla velikost zrn vrstvy ([16]) a hrubost povrchu ([17]). V CERN bylo zkoumáno i další chování getru důležité pro aplikace v urychlovačích. Jednalo se předně o chování při expozici elektrony či fotony.



Obrázek 3.2: Shrnutí kvality jednotlivých složení Ti-Zr-V getrů na základě výsledků tepelné aktivace při 200°C po dobu jedné hodiny. Kritériem je poměr intenzity kovového a oxidického píku zirkonu. Prázdná kolečka zobrazují vzorky s poměrem intenzit větším než 0.5, což znamená pokročilejší redukci oxidů a tedy pokročilejší aktivaci. Hvězdičkou je označen vzorek $Ti_{32}Zr_{16}V_{52}$ použitý pro měření čerpací rychlosti. Převzato z [16].

Použití NEG materiálů není omezeno jen speciálním použitím v případě vakuových systémů s omezenou vakuovou vodivostí urychlovačů a synchrotronů (LHC, Spring-8,...) nebo v odtavených vakuových systémech [19, 20, 21]. V běžných vakuových UHV a XHV systémech se často používají vývěvy založené na některém z NEGů jako doplněk k transportním vývěvám. Většinou se jedná o standardní uspořádání topného elementu a NEG materiálu fixovaných do UHV příruby či složených do samonosného elementu pro konkrétní vakuový systém. NEGy se používají jak ve formě tenké vrstvy naprášené na substrátu, tak i porézních sintrovaných objemových či nesených elementů ([22]). Přední firmou ve produkci i vývoji getrových materiálů a vývěv je italská firma SAES Getters 3.3.

Další využití NEG vývěv je např. v odtavených systémech (např. rentgenkách). Při PVD se zase využívá selektivní čerpání plynů, kdy pracovní plyn (většinou Ar) není vázán a jsou čerpány jeho nežádoucí příměsi. Tím je docíleno vyšší kvality pracovní



Obrázek 3.3: Příklady konstrukcí vývěv z výrobního programu firmy SAES Getters. Převzato z [18].

atmosféry a tím i výsledné vrstvy ([23]). Velmi zajímavou aplikací je využití multivrstevnatých Nanogetrů v mikrosystémech konstruovaných na jednom čipu. Jedná se o širokou škálu zařízení, kde kvalita vakua ovlivňuje citlivost, přesnost a životnost zařízení. Jako příklady jmenujme: gyroskopy, akcelerometry, displaye, průtokoměry, IR senzory, koncentrační měřiče, vakuometry a pod. ([24, 25]).

Kapitola 4

Spektroskopie sekundárních iontů - SIMS

Studium nevypařovaných getrů jsem prováděl metodou hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS), která se ukazuje jako vhodná metoda pro studium procesů probíhajících na povrchu vrstev NEG. V této kapitole se budu zabývat popisem procesů probíhajících při iontovém odprašování, rozбором metody SIMS s jejími klady i zápory a stručným přehledem konkrétních experimentálních uspořádání používaných v laboratořích.

4.1 SIMS - představení metody

Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS) [26, 27, 28] je hojně používaná metoda studia složení materiálů, která se vyznačuje mnoha výhodami. Hlavními přednostmi této metody jsou vysoká absolutní citlivost, povrchovost, schopnost detekce všech prvků, možnost izotopické analýzy a možnost zjišťování hloubkových profilů vzorků. Na druhou stranu se jedná o metodu destruktivní s většinou velmi obtížnou kvantifikací výsledků. Uspořádání a parametry systému pak určuje zvolené technické řešení, které vychází z konkrétních experimentálních požadavků. Těžištěm použití metody SIMS je elektrotechnický průmysl, ale důležité uplatnění je i v jiných oblastech např. materiálovém výzkumu jak anorganických tak i polymerních látek.

Při expozici povrchu pevné látky urychlenými ionty dochází k odprašování povrchových atomů. Vylétávající atomy či fragmenty molekul opouštějí povrch v neutrálním, excitovaném nebo ionizovaném stavu. Kvantitativně značně převažují neutrální částice, ale díky snazší detekovatelnosti se pro analýzu užívá iontů i přes interpetační problémy o kterých se zmíním později v této kapitole. Po odprašení jsou ionizované částice pomocí extraktoru přesunuty do hmotnostního filtru a je z nich, některou z metod, vytvořeno

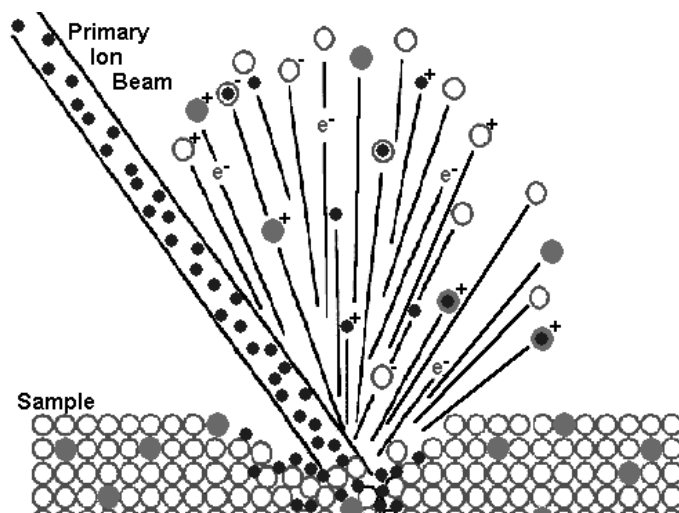
hmotnostní spektrum zkoumaného povrchu.

Základní dělení metody SIMS na statický SIMS (SSIMS) a dynamický SIMS (DSIMS) je odvozeno od režimu práce iontového zdroje. SSIMS je používán pro jemné analýzy povrchu s jeho minimálním ovlivněním a dynamického režimu je užíváno pro hloubkové profilování vzorku. Statické podmínky jsou zajišťovány nízkou proudovou hustotou primárního iontového svazku ($< 5 \text{ nA cm}^{-2}$). S vhodným technickým vybavením lze v obou případech provádět mapování povrchu a částečně i objemu zkoumaného vzorku.

Energie primárních iontů bývá typicky 500eV až 10keV (v některých případech i desítky keV) a užívá se jak iontů vzácných plynů (He, Ar, Xe, ...) a reaktivnějších iontů plynů (O, N, ...), tak i dalších prvků (Cs, Ga, In, Au, ...). Výběr primárních iontů závisí na potřebách zkoumání a látce, kterou zkoumáme. Pro analýzu jak pozitivních tak i negativních iontů se používá několik kombinací energetických a hmotových filtrů a pro detekci signálu některý z elektronových násobičů. Podrobněji v 4.3.

4.2 Procesy při iontovém odprašování

Po dopadu iontu s energií několika keV na povrch dochází k jeho erozi. Dochází k odprašování nejen jednotlivých atomů z povrchu, ale i víceatomových fragmentů a také k emisi elektronů a záření. Tento rychlý netermální proces vytváří srážkovou kaskádu, při jejímž vývoji dochází k emisím a také k pohybům atomů ve vzorku.



Obrázek 4.1: Schema iontového odprašování. Převzato z [29].

Velikost srážkové kaskády souvisí s energií primárních iontů stejně jako vlastní odprašování. Velikost kaskády tj. oblast posunutí atomů, ovlivní složení vzorku v nejbližším okolí dopadu iontů, což je kritické zejména pro hloubkovou analýzu tenkých multivrstev.

Dalším aspektem nejistoty je preferenční odprašování komponent vzorku, čímž se v průběhu času mění složení povrchu a tím vzniká značná neshoda objemového a povrchového složení, která je nevratná.

Základní veličinou pro iontové odprašování je odprašovací výtěžek Y . Je definován jako průměrný počet emitovaných částic daného druhu na jeden primární iont. Jeho velikost závisí nejen na parametrech primárního svazku iontů (typ iontů, energie, náboj ...) a geometrii systému, ale i na typu a struktuře vzorku. Se vzrůstající energií primárních iontů se (po dosažení prahové energie) výtěžek odprašování plynule zvyšuje až do energie řádově desítek keV, kde se srážková kaskáda tvoří v příliš velké hloubce a množství emitovaných atomů se dále s vzrůstající energií již snižuje. Pro danou strukturu lze najít ideální úhel pro maximální výtěžek (pro polykrystalické materiály leží v rozmezí 55° - 85°). Se snižující se atomovou hmotností primárních iontů výtěžek Y obecně klesá, ale při použití reaktivních iontů (kyslík, cesium a pod.) může dojít k reakci a také i zvýšení výtěžku díky zvýšení ionizace. Tento proces pak nazýváme chemickým odprašováním.

Při zkoumání nejjednoduššího odprašování čistého vzorku a použití některých omezujících předpokladů (pouze binární srážky, dokonale pružné srážky, nezávislé srážky tj. lineární kaskády, amorfni vzorek a užití klasické Boltzmanovy transportní rovnice) je možné napsat vztah pro odprašovací výtěžek Y jak ho uvedl Sigmund ve své teorii [30]

$$Y(E_0) = \frac{4.2\alpha\Sigma_n(E_0)}{U_s} \cos^{-m}(\theta_0) \quad (4.1)$$

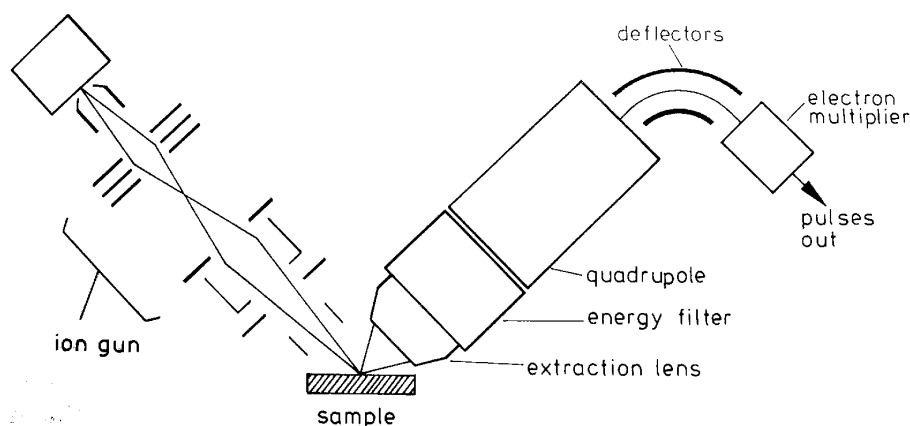
kde U_s je povrchová vazebná energie v eV, $\Sigma_n(E_0)$ je jaderný brzdný účinný průřez terčíku pro částici s energií E_0 [eV nm²], α je bezrozměrný faktor závisející na poměru hmotnosti atomu terčíku a primárního iontu M_T/M_P a na úhlu dopadu primárního iontu θ_0 , $m = 1-2$ pro $\theta_0 \leq 60^\circ$.

4.3 SIMS - instrumentace

Vakuová aparatura pro měření SIMS musí splňovat podmínky UHV (alespoň v některých částech). Proto jsou experimentální systémy konstruovány většinou ve standardních nerezových UHV systémech. Kromě vakuového systému s vyřešeným vkládáním a manipulací se vzorky se měřicí řetězec SIMS skládá z:

- iontového zdroje primárních iontů
- iontové optiky primárních iontů
- iontové optiky pro extrakci sekundárních iontů
- energetického filtru

- hmotnostního spektrometru
- detektoru
- řídicí a zaznamenávací elektroniky



Obrázek 4.2: Schematické uspořádání SIMS experimentálního systému. Převzato z [26].

Detailnější informace o vybraných prvcích měřicího systému SIMS následují v rozšířeném přehledu. Konkrétní řešení, užitá v našem systému SIMS, rozvedu detailně buď v tomto přehledu nebo v kapitole 5.2. Pro další rozšíření informací k té které části měřicího systému doporučuji nahlédnout do [26].

Výběr zdroje primárních iontů spoluurčuje oblast použití experimentálního systému SIMS.

V jednom systému je možné použít několik iontových děl fungujících na různých principech a tím rozšířit spektrum použití.

Zdroje primárních iontů lze rozdělit do čtyřech základních skupin. (Souhrnný přehled typických parametrů je uveden v tabulce 4.1):

S elektronovým ionizačním zdrojem: Iontové zdroje fungující na principu srážkové ionizace elektronu a plynu. Jedná se o oblíbený typ iontových zdrojů, kde je médiem široké spektrum vzácných či reaktivních (s vhodnou katodou) plynů. Měření většinou neovlivňuje složení vzorku na povrchu depozicí atomů primárního svazku. Nejvíce oblíbené jsou zdroje extraktorového typu. Konstrukce zdroje je jednoduchá se žhavenou katodou, kde je výsledný proud úměrný tlaku v ionizačním prostoru a emisnímu proudu z katody. Primární proud bývá do $10\mu\text{A}$ a minimální průměr stopy $100\mu\text{m}$. Díky těmto parametrům se užívá předně pro statické experimenty a některé druhy dynamických měření. Bývá také jako do-

plňkový ke zdrojům využívajících Cs^+ iontů. Díky širokým možnostem nastavení parametrů může sloužit k čištění vzorků.

Plasmatické zdroje: Tyto zdroje jsou charakteristické vytvořením plazmatu s vysokou hustotou z něhož jsou ionty extrahovány elektrostaticky skrze clonu. Mají mnohem vyšší hustotu nabitých částic ve zdroji a poskytují intenzivnější svazek primárních iontů. Jsou proto vhodnější pro dynamická měření. Typická velikost svazku je od 2 do $100\mu\text{m}$ při proudech $20\text{-}150\text{ mA cm}^{-2}$. Z několika typů bych jmenoval Duoplazmatron, který je z nich, s horkou či studenou katodou, nejpoužívanější.

Zdroje s povrchovou ionizací: Pro vytváření iontů se užívá termální ionizace na horkých površích materiálů s velkou pracovní funkcí. Nejužívanějším materiálem je Cesium. Ionty Cs^+ dramaticky (o několik řádů) zvyšují zisk negativních sekundárních iontů. Hlavní využití Cs^+ zdrojů je v polovodičovém průmyslu (P, As, Se,...) a také slouží pro analýzu vzácných kovů (Au, Pt, ...). Tyto zdroje se vyznačují nízkým energetickým rozptylem primárních iontů a velikostí stopy pod $1\mu\text{m}$. Malým rozměrem stopy se často užívají pro mikroskopy SIMS.

Zdroje s tekutým kovem: Pro jejich velmi malou stopu a vysokou proudovou hustotu se používají především pro mikrosondy a SIMS mikroskopy. Velikost stopy se pohybuje v řádech desítek nm s proudem cca 1 A/cm^{-2} . Tekutý kov (Ga, In, Au, ...) je transportován na špičku hrotu kde je v silném elektrickém poli ionizován a dále pak optikou transportován na vzorek. Díky malé emisní plošce je možné vytvořit velmi malou ale intenzivní stopu.

typ zdroje	primární proud [μA]	disperze energie [eV]	primární energie [keV]	velikost stopy [μm]	proudová hustota [mA cm^{-2}]
elektronově srážkový	0.10-100	10	0.1-5	100-2000	1-5
duplazmatron	0.005-20	-	10	2-200	20-150
s povrchovou ionizací	0.01-0.05	0.2	10-20	0.2	100
s tekutým kovem	1-3	5-35	10-100	0,02-0,4	1000

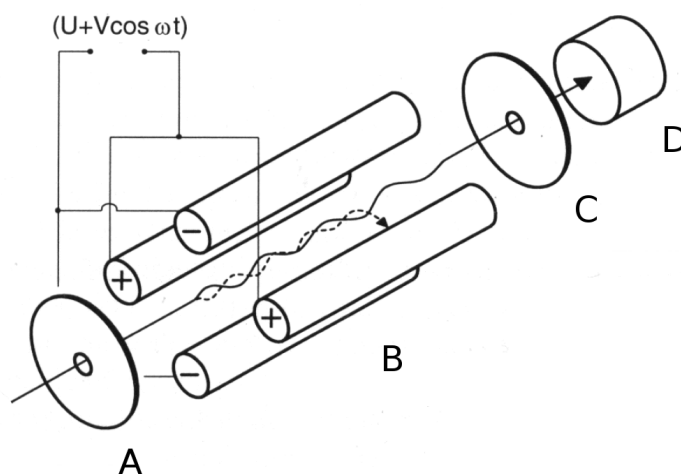
Tabulka 4.1: Přehled typických parametrů jednotlivých iontových zdrojů. Kompilace údajů z [26].

Po výstupu z iontového zdroje je primární svazek iontů přes iontovou optiku a případně i hmotnostní a energetický filtr doveden až na vzorek. Hmotnostní filtr vyžadují hlavně duplazmatrony, kde se parazitně rozprašují i některé části systému a docházelo by ke kontaminaci vzorku. Při měření ve statickém režimu není rozmítání primárního svazku pod analyzátozem nutné (pokud se nejedná o SIMS mikroskop ve statickém

režimu), ale pro dynamický SIMS je synchronizace vychylování primárního svazku a analýzy sekundárních iontů zásadní záležitostí, která z velké části určuje i kvalitu měření. V odprašované vrstvě je totiž u okrajů kráteru materiál odprašován nejen ze dna, ale i ze stěn kráteru, což snižuje hloubkové rozlišení a zanáší matoucí signál do dat. Tento jev se nazývá kráterový efekt. Precizní synchronizací pozice svazku a napětí vstupní optiky hmotnostního filtru je docíleno sběru dat pouze ze dna kráteru a tím i získání nezkriveného hloubkového profilu složení materiálu.

Dalším velmi důležitým prvkem pro užití systému SIMS je hmotový filtr sekundárních iontů. Několik kombinací je vybráno do následujícího přehledu.

Kvadrupólový hmotový filtr Tento oblíbený filtr se skládá ze čtyř tyčí kruhového průřezu (obr.4.3). Na dva symetrické páry je přikládáno napětí obsahující stejnosměrnou a vysokofrekvenční složku. Ionty procházející filtrem vykonávají pohyb po oscilujících drahách. Filtrem projdou pouze ionty splňující podmínku stabilní dráhy, která se volí kombinací změnou stejnosměrné a vysokofrekvenční složky napětí. Oblíbenost tohoto typu filtru vychází z relativně nízké ceny a jednoduchosti konstrukce.



Obrázek 4.3: Schématické upořádání kvadrupólového hmotového filtru. A - vstupní štěr-
bina, B - dva páry tyčí, C - výstupní štěr-
bina, D - detektor.

Magnetický sektorový filtr Filtr na principu rozdílnosti poloměru dráhy nabitých částic při pohybu v magnetickém poli patří mezi nejdražší řešení. Vyniká stabilitou a rozlišením (hlavně ve spojení s elektrostatickým sektorovým filtrem). Při vstupu iontů do prostoru magnetického pole filtru se jednotlivé ionty pohybují po kruhových drahách jejichž průměr souvisí s poměrem hmotnosti iontu a jeho náboje m/q .

Time of flight Fitr pracuje v pulzním režimu na principu rozdílné rychlosti (času) průletu iontů, stejných kinetických energií, driftovým prostorem bez elektromagnetického pole. Odprášené částice jsou urychleny na stejnou energii a pak vpuštěny do driftového prostoru. Podle doby průletu prostorem se určuje jejich hmota. Relativně prostorově náročný systém při požadavku na vysoké rozlišení. Velmi široký rozsah měřitelných hmot a vysoká transmise systému. Díky pulznímu režimu s akumulací není vhodný pro dynamická měření. Standardní filtry jsou většinou vybaveny reflektorem, který jednak zkracuje konstrukční délku, ale hlavně provádí energetickou fokusaci letícího balíku iontů. Bez energetické fokusace se značně snižuje rozlišovací schopnost filtru.

Část II

Experiment

Kapitola 5

SIMS experimentální systém

5.1 Vybavení a parametry experimentálního systému

Pro všechny provedené experimenty byla použita UHV nerezová aparatura konstruovaná pro experimenty TDS a SIMS. Čerpání hlavní komory zajišťuje triodová iontově sorpční vývěva s čerpací rychlostí 200 l/s doplněná titanovou sublimační vývěvou. Mezní tlak systému je $5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

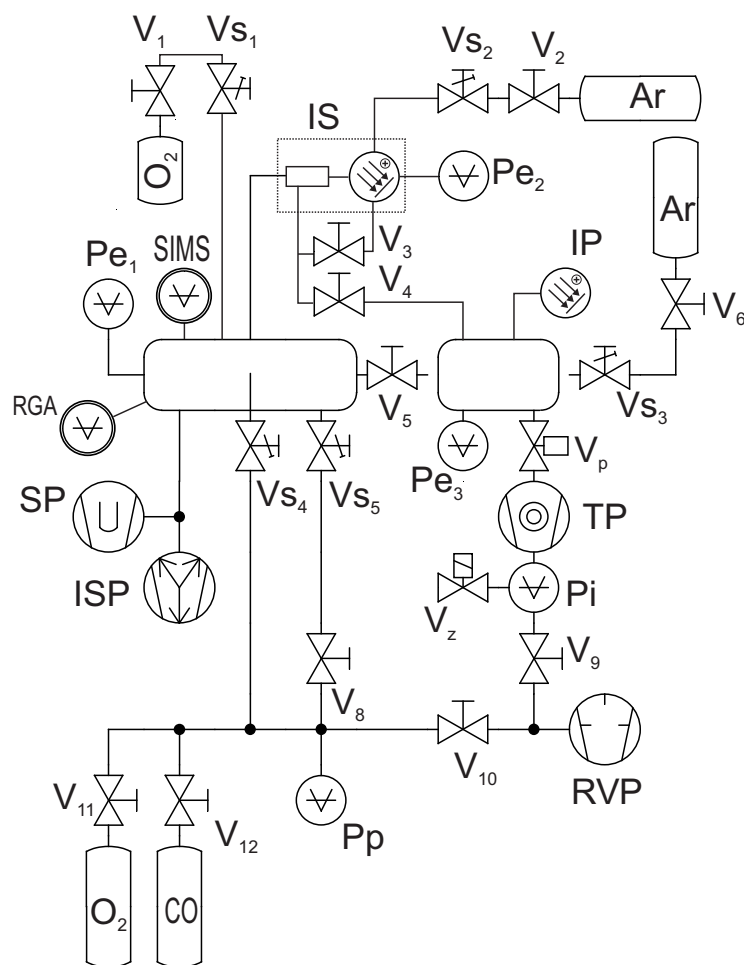
Vybavení experimentálního systému:

Spektrometr Perkin Elmer a iontové dělo SPECS pro měření SIMS. Podrobnosti o systému SIMS jsou uvedeny dále v kap. 5.2

RGA Pfeiffer Vacuum Prisma 200 Hmotnostní spektrometr pro analýzu zbytkové atmosféry ve vakuovém systému, kontrolu čistoty napouštěných plynů a pro měření TPD a TDS. Rozsah měření 1-100 amu, elektronově srážkový ionizační zdroj, detektor s kanálovým zesilovačem nebo prostý kolektor. Detaily najdete ve firmních materiálech fy. Pfeiffer Vacuum [31].

Otočný XYZ manipulátor Manipulátor umožňující posuv (ve třech směrech) a rotaci vzorku. Ohřev vzorku je zajišťován pomocí boron-grafitového topného elementu. Toto uspořádání dovoluje ohřev až na 1000°C při nízkém vlastním plynění topného elementu. Původní řešení chlazení vzorku pomocí chladícího labyrintu s průtokem LN_2 se ukázalo jako nespolehlivé a při experimentech bylo využíváno pohyblivého kontaktního chladiče se zásobníkem LN_2 .

Vkládací zařízení pro výměnu vzorků bez přerušení vakua. Aparatura je vybavena přípravnou komorou čerpanou turbomolekulární vývěvou která slouží pro vkládání vzorků pomocí magnetického transferu do hlavní komory. Je zde také umístěno iontové dělo pro hrubé čištění vzorků před vložením do hlavní experimentální komory.

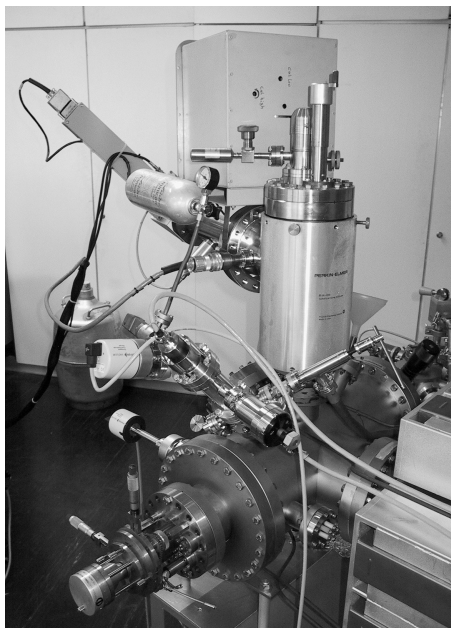


Obrázek 5.1: Vakuové schéma experimentálního systému. **Pe** - Penningovy vakuometry, **Pe1** - IKR-270, **Pe2** a **Pe3** - IKR-261, **Pi** - Piraniho vakuometr PTR 280, **Pp** - Piezovakuometr APR-262, **TP** - turbomolekulární vývěva Leybold V50, **RV** - rotační olejová vývěva 10 m³/h,, Všechny vakuometry vyrobila firma Pfeiffer Vacuum.

Vypařovadla pro Pd a Al Pro depozici kovů na vzorky jsou používány dvě pozice pro vypařovadla. V průběhu experimentů byla osazena vypařovadlem typu ME-BES (Micro Beam Evaporation Source) s Pd náplní a knudsenovou celou s Al.

Napouštěcí systém čistých plynů. Pro experimenty MB a pro adsorpční experimenty je systém vybaven sestavou několika tlakových lahví MiniCan s čistými plyny, které se dají využívat jak pro napouštění plynu do objemu hlavní experimentální komory tak je, pomocí efuzní trubičky, exponovat přímo na vzorek. Lze použít jak čistých plynů tak i jejich směsí připravených v napouštěcím systému.

5.2 Spektrometr a iontové dělo



Obrázek 5.2: SIMS experimentální systém. Na fotografii je vidět Spektrometr PHI 06-600, iontové dělo SPECS a manipulátor vzorku.

Hmotový spektrometr Perkin Elmer

Pro měření byl použit spektrometr Perkin Elmer. Analyzační zařízení se skládá ze sférického elektrostatického energetického filtru PHI 06-600 s pohyblivou extrační čočkou a kvadrupólového hmotového spektrometru PHI 04-610. Na extrační čočce energetického filtru je umístěna efuzní trubička pro expozici vzorku kyslíkem. Detektorem částic je kanálkový násobič. RF generátor pro rozsah hmot 1-255 AMU byl na konci roku 2001

vyměněn za model s rozsahem 2-1023 AMU. Parametry systému jsou uvedeny, v tabulce 5.1.

Energetický analyzátor PHI 06-600	
Pohyb detektoru	x,y - $\pm 0,51$ cm z - 6,35 cm
Extrakční potenciál	0-350V
Analyzovaná plocha	⊙ cca 0,5mm v závislosti na nastavení
Hmotový spektrometr PHI 04-610	
Typ	kvadrupólový
Průměr tyčí	8 mm
Hmotový rozsah	do 1023 AMU
Detektor	kanálkový násobič

Tabulka 5.1: Parametry analyzačního systému Perkin Elmer ([32])

Pro řízení systému byl v počátcích používán původní počítač z roku 1988 s ovládáním elektroniky přes GPIB rozhraní. V roce 2001 byl zakoupen moderní řídicí systém na bázi PC s novým řídicím rozhraním. Do systému nebylo začleněno iontové dělo PHI, ale výrobek fy. SPECS (popsaný dále). Odchytky v komunikačních principech nedovolily plnou integraci děla do řídicího systému analyzátoru. Hlavní omezení bylo v dynamickém režimu kdy byla data snímána z celé plochy odprašovaného kráteru. V našich měřeních toto omezení nebylo zásadní a vnášelo pouze malou chybu do měřených dat.

Iontové dělo původní

Starší iontové dělo extraktorového typu vyrobené na KEVF bylo dočasně použito pro měření se systémem SIMS. Jednalo se o jednoduché Ar dělo s wolframovou katodou, které nebylo diferenciálně čerpané. Iontový svazek měl v průměru cca 1 cm a jeho proud bylo možné řídit pomocí žhavení a tlaku plynu v ionizačním prostoru. Iontové dělo pracovalo při dvou energiích primárního svazku 500 a 1000 eV.

S tímto iontovým zdrojem byly prováděny pouze experimenty SSIMS pro které parametry děla vyhovovaly. V roce 2001 bylo nahrazeno podstatně kvalitnějším dělem SPECS.

Iontové dělo SPECS PU-IQ 12/38

Iontové dělo extraktorového typu fy SPECS je diferenciálně čerpané a vybavené vychylovacími destičkami pro nastavení polohy a rozmítání svazku po povrchu. Iontové dělo je možné provozovat ve dvou mezních nastaveních. Mód vysoké fokusace umožňuje zmenšit stopu až na průměr 125 μm a při požadavku na maximální primární proud lze v módu vysokého proudu dosáhnout až 8 μA (tj. 4mA/cm²). Extrémní výkony jsou

ovlivněny geometrickým uspořádáním v měřicí aparatuře, předně vzdáleností děla od vzorku. Primární energie svazku je nastavitelná v rozsahu 0.2 - 5 keV. Do 500eV je dělo nestabilní a profil stopy vykazuje značné nehomogenity.

Pracovním plynem byl argon, ale díky odolné katodě (Iridium s povlakem Y_2O_3) je možné použít i reaktivní plyny jako O_2 , H_2 a pod.

Rozmítání svazku na ploše 10 mm x 10 mm vytváří velmi plochý kráter a umožňuje získat kvalitní hloubkovou informaci o vzorku.

Iontové dělo je řízeno samostatnou elektronikou. Nastavení parametrů je možné na čelním panelu i přes počítač. Výhodou byla možnost uložení parametrů svazku pro jednotlivé módy práce (statické a dynamické měření) a jejich opakované použití v průběhu měřícího cyklu.

Kapitola 6

Příprava vzorků

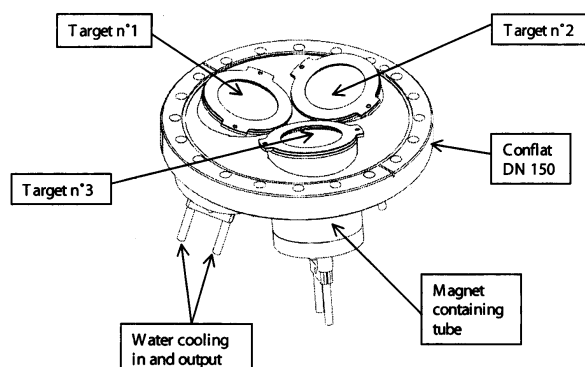
Použité vzorky byly připraveny magnetronovým naprašováním ve skupině Fyziky povrchů na Katedře elektroniky a vakuové fyziky MFF UK a v Engineering Support and Technology Division, Surfaces and Materials Group, European Laboratory for Nuclear Physics (CERN).

Magnetronové naprašování je výhodná metoda, která dovoluje připravit čisté vrstvy širokého spektra materiálů. V magnetickém poli je vytvořen výboj v čistém plynu a ionizované částice jsou urychleny na terč, který je odprašován. Odprašené částice jsou deponovány na substrát. Jednoduše lze připravit slitiny kovových i nekovových materiálů. Používají se hlavně dvě geometrická uspořádání naprašovacího systému a to planární (obr. 6.1) a koaxiální (obr. 6.3).

Substrátem pro studované vrstvy byla zvolena nerezavějící ocel a bezkyslíkatá měď - OFHC. Ve volbě hrálo hlavní úlohu použití materiálů, které se nejvíce vyskytují ve vakuové části urychlovače LHC v CERN. Nerezová ocel je užitá např. pro čerpací potrubí vakuového systému urychlovače a OFHC je materiálem pro výrobu urychlovacích a fokusačních kavit.

Podložky z OFHC mědi byly, po běžném odmaštění pro UHV podmínky, chemicky leštěny postupem SUBU5 [33]. Výsledný povrch nevykazoval na SEM obrazu ($15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$) nerovnosti a byl klasifikován jako "hladký". Rozměry vzorku $14 \times 10 \text{ mm}$.

Podložky z nerezové oceli byly vyrobeny z komerčně dostupné leštěné nerezové desky. Při úpravách substrátu vzorků na potřebné rozměry byla zachována ochranná plastová fólie až do závěrečných příprav před naprašováním a tím bylo zabráněno mechanickému poškození povrchu. Substrát byl následně odmaštěn standardním postupem pro UHV a vložen do naprašovacího systému. Použití standardního substrátu z nerezavějící oceli, tak jak byl vyroben a běžně používán pro konstrukce, odpovídá situaci, kdy je NEG, vhodného složení, použit ve vakuové aparatuře. Zároveň je tento substrát i velmi finančně dostupný. Použitá příprava substrátu (stříhání vzorků) se negativně projevila



Obrázek 6.1: Uspořádání naprašovacího systému užívaného pro přípravu vzorků v CERNu. Převzato z [33]

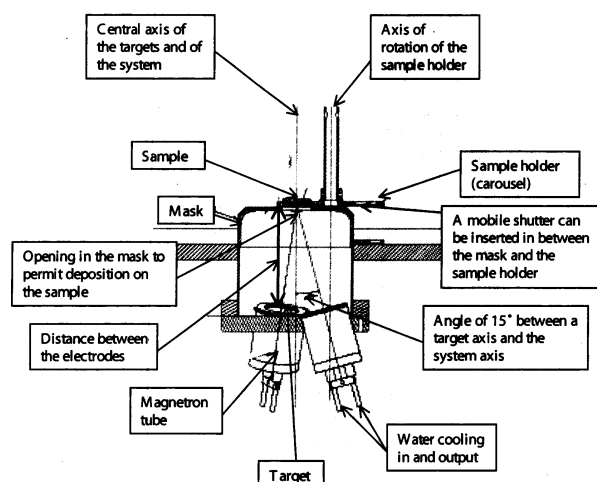
při zjišťování parametrů erodovaného kráteru po DSIMS měřeních (viz. 9.1).

Vzorky připravené na substrátu OFHC pocházejí z CERN. Použitý naprašovací systém byl vyvinut v CERN pro naprašování zvolených kompozic materiálů [33, 34, 19] na vzorky většinou malých rozměrů pro studium procesů probíhajících ve vrstvě NEG. Naprašovací systém je vybaven trojicí planárních magnetronů v konfokálním uspořádání, které deponují příslušné čisté kovy na vzorek (obr. 6.1).

Čisté kovy jsou odprašovány z chlazených terčů o průměru 50mm. Výkon každého magnetronu lze nezávisle nastavit (65 - 650 W) a tím docílit požadované kompozice naprašované vrstvy [33]. V systému je umístěno 12 vzorků na otočném karuselu ve vzdálenosti 13 cm od magnetronů. Dvojice vzorků lze postupně nastavit do ohniska a docílit shodné kompozice i tloušťky vrstvy (v rámci dvojice). Odchylka tloušťky vrstvy byla $< 0.1\mu\text{m}$ (kontrolována pomocí SEM) a změna kompozice $< 2\%$ (metodou EDX).

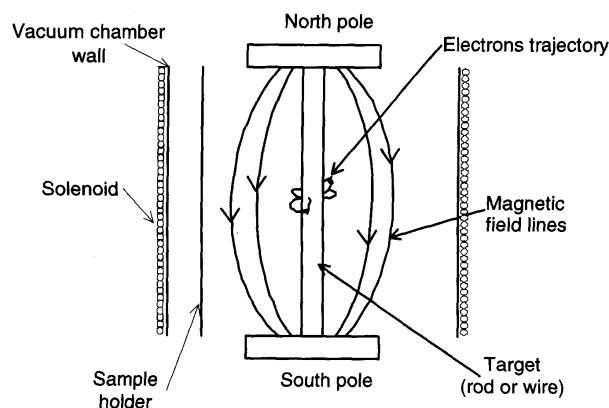
Vzorky připravené na substrátu z nerezavějící oceli byly naprašeny na KEVF v systému koaxiálního, diodového magnetronu (obr. 6.4). Systém je modifikací naprašovacího systému používaného v CERN pro přípravu větších vzorků (součásti vakuových systémů a větší plošné vzorky) [19, 35].

V naprašovací komoře, umístěné v ose solenoidu, je katoda z odprašovaného materiálu v ose systému a substráty okolo stěn rovnoměrně v kruzích po šesti. Podle požadovaného počtu vzorků je možné užít několika nad sebou umístěných šestic vzorků. Vzdálenost vzorku od katody (osy systému) je 30 mm. Toto uspořádání umožňuje v jednom naprašovacím cyklu připravit jak sadu malých vzorků (10 x 10 mm) pro studium procesů pomocí povrchově citlivých metod (SIMS, XPS, SRPES, ISS, AES ..), tak velký vzorek vhodný i pro studium čerpacích vlastností zvolené kompozice NEG. Pro naprašování bylo použito několik složení katody. Pro naprašování binárních vzorků ze směsi zirkonu a vanadu je katoda stočena ze jednoho drátu Zr a několika tenčích



Obrázek 6.2: Uspořádání napašovacího systému užívaného pro přípravu vzorků v CERNu. Převzato z [33]

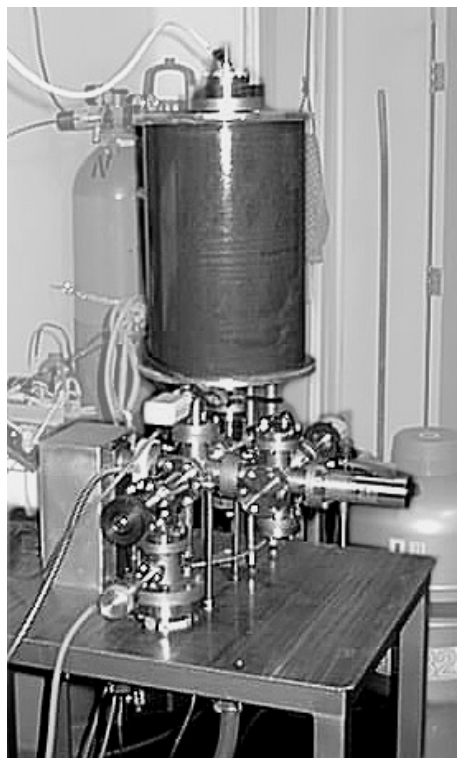
drátů V. Na počtu V drátů ve svazku bylo závislé složení výsledné vrstvy. Pro napašování ternárních slitin byla použita katoda z jednoho svazku drátů umístěného v ose systému. Ve svazku jsou svinuty dráty z jednotlivých čistých kovů (Ti, Zr, V). Výsledný



Obrázek 6.3: Schema typického koaxiálního magnetronu. Převzato z [29]

poměr kovů v deponované vrstvě je závislý na ploše toho kterého prvku na povrchu svazku, tedy i na počtu s průměru drátů ve svazku. Nmalou roli hraje též poloha vzorku vůči katodě [36]. Pokud bychom chtěli přesněji plánovat výsledný poměr slitiny na vzorku je třeba započíst (v případě nechlazené katody) i ohřev katody a případnou depozici napařováním. Po přípravě vzorků bylo výsledné složení změřeno pomocí XPS. Vzhledem k experimentům, které proběhly v CERN [33, 19, 35] bylo známo, že oblast vhodných kompozic slitiny je celkem rozsáhlá a tak příprava vrstvy vhodného složení

nevyžadovala, pro naše experimenty, přesnějšího výběru materiálu katody.



Obrázek 6.4: Vakuový systém koaxiálního magnetronu pro naprašování vzorků na KEVF.

Díky geometrické konfiguraci tj. spirálovému návinnu drátů ve svazku a jeho dostatečné vzdálenosti od vzorku je výsledná vrstva homogení. Zastoupení jednotlivých prvků ve vrstvě bylo určeno pomocí XPS a tloušťka vrstvy pomocí CSEM (Kalotest)(odkaz)

Kapitola 7

Popis jednotlivých skupin experimentů

V rámci práce byly uskutečněny experimenty, které lze rozdělit do dvou skupin podle teplotního průběhu aktivace.

Na části aktivovaných vzorků byly sledovány procesy při čerpání CO nebo O₂. Studium mechanismu čerpání plynů je velmi důležité pro porozumění procesům probíhajících při pracovních cyklech getru.

Pro některé vzorky byl sledován průběh celého aktivačně - čerpacího cyklu, kdy byly deaktivovány expozicí v běžné atmosféře a následně znovu tepelně aktivovány. Průběh čerpacího procesu při vystavení vzorku atmosféře nebyl sledován. Měřením po znovuzaložení vzorku bylo zkoumáno chování vrstvy NEG po simulovaném čerpacím cyklu. Dalším ohřevem bylo zjišťováno chování vrstvy NEG v průběhu následné aktivace. Tímto experimentem bylo zjišťováno chování getru v reálných podmínkách zřídka zavzdušňovaného systému. V návazných experimentech provedených jinými členy naší vědecké skupiny byla sledována i životnost vrstvy ([37]).

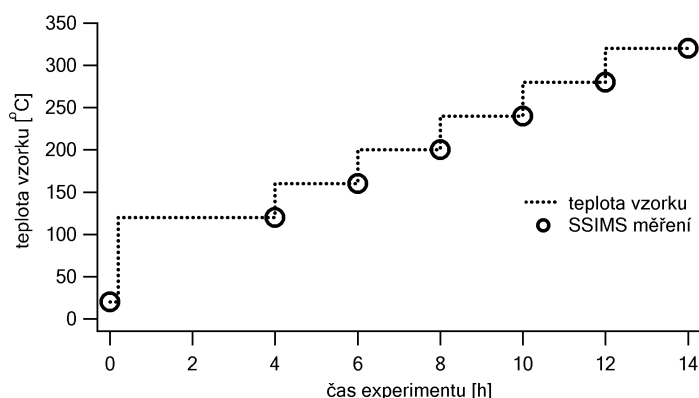
Podrobné postupy jednotlivých druhů experimentů naleznete v následujících kapitolách a další podrobnosti u rozboru jednotlivých experimentů v kapitole III - Výsledky

7.1 Aktivace postupným ohřevem

Pro sledování teplotní závislosti aktivace getru bylo nejprve zvoleno zkoumání pomocí postupného ohřevu podle připraveného schématu graf 7.1. Měření vývoje povrchové vrstvy bylo prováděno metodou SSIMS v každém teplotním kroku.

V první fázi zkoumání byl zvolen následující postup měření:

- Po vložení vzorku s vrstvou NEG do vakuového systému bylo změřeno spektrum SSIMS z povrchové vrstvy neaktivovaného getru. Následným odplyněním vzorku



Obrázek 7.1: Graf časového vývoje teploty při sledování postupné aktivace NEG. V grafu je zanesena doba a teplota jednotlivých měření kroužkem.

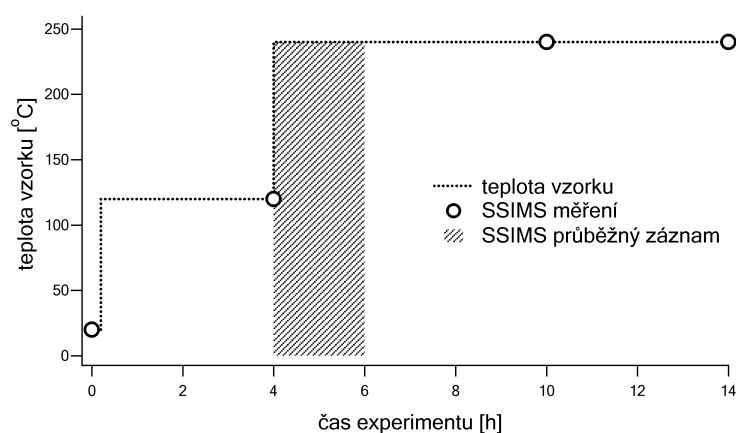
při teplotě 120°C po dobu 4 hodiny, byl vzorek připraven k aktivaci. Počáteční stav vrstvy byl zaznamenán změřením spektra SSIMS.

- Aktivační cyklus ohřevu probíhal v pěti krocích. Nárůst teploty mezi jednotlivými kroky byl 40°C a změna teploty byla provedena v co nejmenším časovém intervalu (cca. 5 min), který je zanedbatelný ve srovnání s celkovou dobou jednoho kroku. V každém kroku byl vzorek držen při konstantní teplotě 2 hodiny a pak bylo sejmuto spektrum. V průběhu experimentů byla doladována metodika měření, a proto jsou některé experimenty měřeny do 280°C a jiné až do 320°C. U většiny vzorků je teplota 280°C dostatečná pro aktivaci a tak navýšení teploty nemá vliv na interpretaci měření.
- V závěru některých aktivačních cyklů byla na aktivovaný povrch provedena adsorpce CO nebo O₂ simulující čerpání. Pro některé adsorpce byl pořizován průběžný záznam SSIMS. Závěrem byl výsledný stav vrstvy ověřen sejmutím spektra.
- V některých měřeních bylo zkoumáno i hloubkové složení povrchové vrstvy pomocí měření DSIMS.

V průběhu měření SSIMS spektra byla zachována konstantní teplota vzorku odpovídající danému tepotnímu kroku. Zchlazení vzorku pro měření by mohlo značně ovlivnit kritickou fází počátku aktivace, kde by při nižší teplotě již docházelo k čerpání zbytkové atmosféry vakuového systému. Časový průběh teploty a rozvrh měření je vyneseno v grafu 7.1.

7.2 Sledování časového vývoje aktivace getru při konstantní teplotě

Vývoj getrové vrstvy při její aktivaci byl také sledován v podmínkách blízkých tradičnímu odplyňovacímu cyklu. Pro lepší srovnatelnost počátečních podmínek byl vzorek odplyněn při 120°C / 4 hod. jako v experimentech s postupným ohřevem vzorku. Teplota 240°C byla nastavena v krátkém čase a byl zkoumán vývoj povrchu v průběhu času obr. 7.2.



Obrázek 7.2: Graf časového vývoje teploty při sledování průběžné aktivace NEG. V grafu je zanesen vývoj teploty na čase, doba jednotlivých měření kroužkem a šrafovaná plocha zobrazuje oblast kontinuálního snímání spektra při ohřevu vzorku.

- Po vložení vzorku s vrstvou NEG do vakuového systému bylo změřeno spektrum SSIMS z povrchové vrstvy neaktivovaného getru. Následným odplyněním vzorku při teplotě 120°C po dobu 4 hodiny, byl vzorek připraven k aktivaci. Počáteční stav odplyněné vrstvy byl zaznamenán změřením spektra SSIMS.
- Aktivační cyklus začal ohřátím vzorku na 240°C. Změny povrchu v průběhu ohřevu ze 120°C na 240°C a v průběhu následujících cca 120 minutách byl sledován a zaznamenán pomocí měření SIMS.
- Další vývoj povrchové vrstvy byl v několikahodinových intervalech kontrolován sejmutím několika spekter.
- V závěru aktivačních cyklů byla na aktivovaný povrch provedena adsorpce CO nebo O₂ simulující čerpání. Závěrem byl výsledný stav vrstvy ověřen sejmutím spektra.

- V některých měřeních bylo zkoumáno o hloubkové složení povrchové vrstvy pomocí DSIMS měření.

7.3 Další typy měření

V některých experimentech byly navíc sledovány vlastnosti aktivovaného getru pomocí adsorpce CO na povrch getru.

Dalším doplňkovým měřením na některých z posledních vzorků byly hloubkové profily povrchových vrstev getru pro zjištění stavu podpovrchové vrstvy a také jako srovnávací experiment pro měření provedená na synchrotronu Elettra v Terstu [38].

U některých vzorků byl sledován vývoj vlastností vrstvy mezi první a druhou aktivací, kdy byl vzorek vystaven působení atmosféry a tím simulováno standardní zavzdušnění vakuového systému.

Konkrétní provedení toho kterého experimentu bude uvedeno u popisu výsledků příslušného měření.

Část III

Výsledky a diskuse

Presentované výsledky zahrnují experimenty provedené na Katedře EVF v letech 2001 - 2004. Všechny experimenty byly provedené s použitím hmotového spektrometru Perkin Elmer. Experimentální systém procházel úpravami a vylepšeními, které měly pozitivní vliv na kvalitu presentovaných měření a nebo se jednalo o změny, které se netýkali mých měření. Pokud byla některá úprava důležitá pro získání presentovaných výsledků, bude uvedena na příslušném místě v textu.

Hlavní úpravy systému spočívaly ve výměně iontového děla, modernizaci řídicího systému SIMSu a výměně RF generátoru pro kvadrupólový hmotový filtr. Tyto úpravy proběhly na konci roku 2001 a tedy většina měření proběhla s novým experimentálním uspořádáním. Výsledky z úvodní série měření vzorků čistých kovů Ti, Zr a V a slitin připravených v CERN jsou provedeny s původním vybavením. Jelikož jsou vyhodnocovány poměry signálů jsou výsledky ze všech experimentálních uspořádání plně srovnatelné (nezávislé na aktuální konfiguraci experimentu).

Kapitola 8

Vyhodnocení a interpretace měření

Vyhodnocování výsledků naměřených pomocí metody SIMS je z kvalitativního hlediska poměrně jednoduché. Byla pozorována velmi dobrá shoda naměřeného spektra a reálného složení vzorku [26, 27, 28]. V některých případech mohou nastat potíže u sloučenin a prvků, které se, díky jejich izotopickému složení, nacházejí na stejné hmotě. Slabší signály pak mohou být překryty silnějšími a obtížně se dekomponují. Izotopické složení zkoumaných materiálů je uvedeno v tabulce 8.1.

Z	A	1	2		12	13	14	15	16	17	18				
1	H	100	0												
6	C				99	1.1									
8	O								100	0	0.2				
Z	A	46	47	48	49	50	51		90	91	92	93	94	95	96
22	Ti	8	7.3	74	5.5	5.4									
23	V					0.3	100								
40	Zr								51	11	17		17		2.8

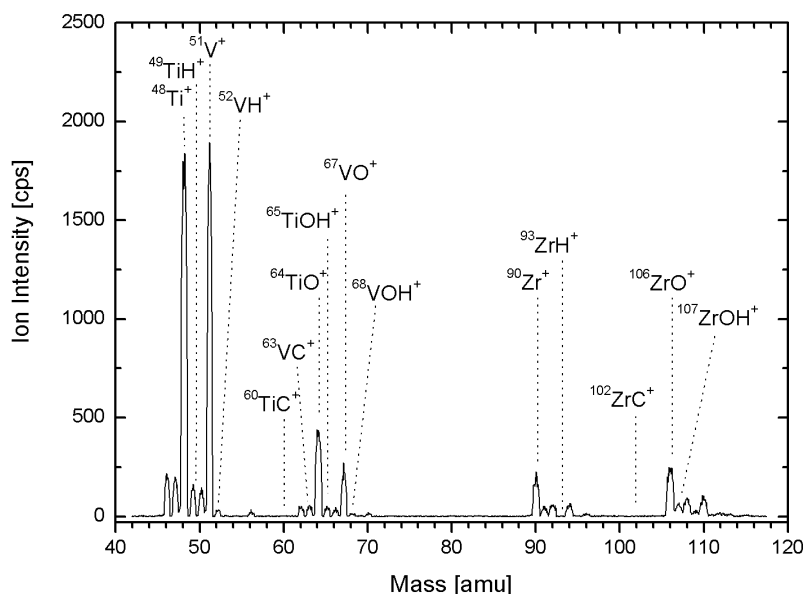
Tabulka 8.1: Tabulka přírodního izotopického složení prvků, které byly sledovány ve zkoumaných vzorcích. Údaje v procentech. Zdroj [39, 40].

Na druhé straně kvantitativní analýza měření SIMS je velmi složitá. Toto vyplývá hlavně ze složitosti procesu odprašování a následné ionizace [26]. Pro kalibraci intenzit se používá vzorků o známém složení - normálů, ale i tak je výsledek často zatížen vysokou chybou. Probíhající ionizace je silně závislá na stavu povrchu (lokální výstupní práci), který je ale v průběhu měření měněn dopadajícími ionty i adsorpcí z objemu. V případě srovnávání množství odprašených neutrálních fragmentů je situace značně zjednodušena. V případě následné ionizace ve volném prostoru (např. laserem či elektronovým dopadem) je její proces poměrně dobře popsitelný a stabilní a tak lze získávat podstatně kvalitnější kvantitativní informaci. Díky vysoké technické náročnosti následné ionizace využívají běžné systémy SIMS pro analýzu sekundárních iontů a pro zjišťování

kvantitativních informací jiné postupy.

Na mnoha případech byl ukázán lineární vztah mezi poměrem iontových signálů MX^+/M^+ a pokrytím X a nezávislost tohoto poměru na lokální výstupní práci [41, 42, 43, 44, 45]. M je kovový prvek a X je prvek či klastr např. C, H, OH, CO, O, ... Při změně struktury povrchové fáze ale může být linearita vztahu významně porušena [46].

V textu popisujícím výsledky měření (kap. 9) budu používat zjednodušení v podobě slova "poměr" pro označení poměru intenzity signálu sloučeniny a intenzity signálu příslušného kovu.



Obrázek 8.1: Typické spektrum sejmuté po odplynění vzorku NEG Ti-Zr-V. V grafu jsou označeny píky které se dále používají k vyhodnocování měření.

Na typickém spektru getru TiZrV (8.1) je vidět několik skupin píků, které odpovídají příslušným kovům a jejich sloučeninám. Pro vyhodnocení byly použity píky vhodných hmot vzhledem k jejich intenzitě i překryvům v rámci izotopického složení. Ve všech vyhodnoceních byla intenzita počítána jako integrál píku příslušné hmoty. Integrací získáme výsledek s nižší fluktuací než při vyhodnocování maxima píku či hodnoty ve středu píku. Tento postup nabývá na důležitosti se snižováním intenzity, které nastává při aktivaci vzorků. Tento pokles souvisí s úbytkem povrchového kyslíku na vzorku a tedy nižšího výtěžku.

Pro vyhodnocování stavu povrchu byly zvoleny následující poměry intenzit:

Titan : $^{49}(\text{TiH}^+)/^{48}\text{Ti}^+$, $^{64}(\text{TiO}^+)/^{48}\text{Ti}^+$, $^{65}(\text{TiOH}^+)/^{48}\text{Ti}^+$, $^{60}(\text{TiC}^+)/^{48}\text{Ti}^+$

Zirkon : $^{93}(\text{ZrH}^+)/^{90}\text{Zr}^+$, $^{106}(\text{ZrO}^+)/^{90}\text{Zr}^+$, $^{107}(\text{ZrOH}^+)/^{90}\text{Zr}^+$, $^{104}(\text{ZrC}^+)/^{90}\text{Zr}^+$

Vanad : $^{52}(\text{VH}^+)/^{51}\text{V}^+$, $^{67}(\text{VO}^+)/^{51}\text{V}^+$, $^{68}(\text{VOH}^+)/^{51}\text{V}^+$, $^{63}(\text{VC}^+)/^{51}\text{V}^+$

Díky bohatým izotopickým složením Ti a Zr, se v signálu z některých hmot vyskytují příspěvky od různých fragmentů (izotopů). V některých případech je pro vyhodnocení lepší zvolit, místo nejsilněji zastoupeného izotopu, vhodnější hmotu nezatíženou izotopickým překryvem. Pokud takovou hmotu nelze nalézt a nebo je signál na takové hmotě příliš slabý je nutné naměřenou intenzitu píku rozklíčovat pomocí izotopického složení příslušných prvků a do výpočtů zahrnout pouze příslušející část intenzity píku.

Původní zdlouhavé vyhodnocení výsledků ze starého řídicího systému v sobě zahrnovalo nejen přesun dat mezi již dávno nepoužívaným počítačovým systémem a moderními počítači, ale i transformaci z proprietárního datového formátu. Po nahrazení starého řízení moderním systémem se vyhodnocení dat značně zrychlilo a dalším velkým přínosem bylo použití transformačního programu kol. Sedláčka.

K vlastním výpočtům integrálů i poměrů signálů jsem používal soustavu tabulek a maker v OpenOffice, které mi vyhovovali svojí přehledností a jednoduchostí. Ke zobrazování dat do grafů a případným dalším výpočtům jsem použil programů Microcal Origin 6.0 a Igor Pro 4.0.

Kapitola 9

Výsledky experimentů a jejich diskuse

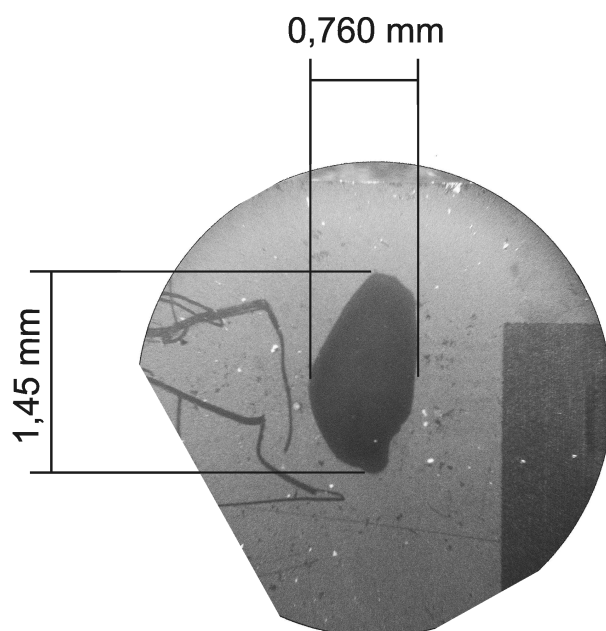
Měření probíhalo v průběhu 4 let na KEVF. Zdroje vzorků byly jak z laboratoře Dr. Benvenutiho z CERN tak i připravené Doc. Maškem na KEVF. Přehled měřených vzorků je uveden v tab. 9.1.

číslo vzorku	složení(%)	substrát	měření	zdroj
220A	Zr (100)	Cu	postupná aktivace	CERN
221A	Ti (100)	Cu	postupná aktivace	CERN
222A	V (100)	Cu	postupná aktivace	CERN
223A	TiZrV (30:30:40)	Cu	2x postupná aktivace	CERN
224A	ZrV (50:50)	Cu	postupná aktivace	CERN
225A	TiZr (50:50)	Cu	postupná aktivace	CERN
ZrV_03	ZrV (44:56)	nerez	postupná aktivace	KEVF
PN01_02	ZrV (64:36)	nerez	průběžná aktivace	KEVF
PN04_03	TiZrV (25:50:25)	nerez	postupná i průběžná aktivace	KEVF

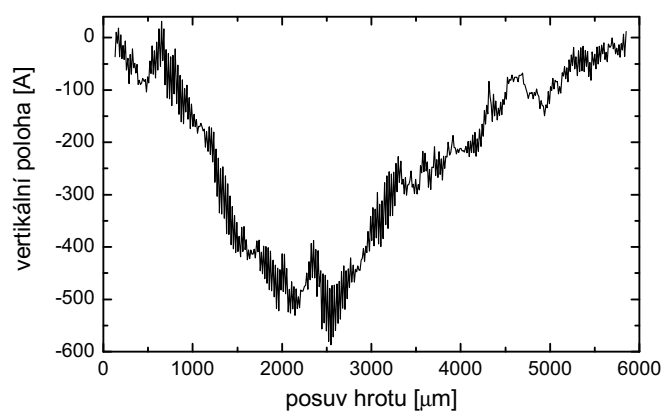
Tabulka 9.1: Přehled značení a složení vzorků pro měření.

9.1 Zjištění velikosti stopy iontového svazku a kalibrace hloubkového profilu

Pro kalibraci velikosti stopy iontového svazku při nastavení používaném při měření bylo provedeno měření na několikavrstevném materiálu Sn-In-Pd, který vykazoval, po odprášení svrchní vrstvy cínu, vysoký kontrast stopy (na rozdíl od měření na Ta₂O₅). Pomocí měření kalibrovaným optickým mikroskopem byla změřena velikost stopy 0,76 x 1,45 mm. Tvar stopy je dobře vidět na obr. 9.1. Protáhlý tvar stopy vyplývá z geometrického uspořádání v aparatuře kdy osa iontového děla svírá s kolmicí na vzorek úhel 45°.



Obrázek 9.1: Fotografie stopy Ar děla při nastavení pro DSIMS. Měření proběhla na mnohovrstevném materiálu Sn-In-Pd.



Obrázek 9.2: Hloubkový profil kráteru po měření DSIMS získaný pomocí profilometru Alpha-step 500. Vzorek ZrV byl odprašován 150 minut, svazkem s parametry $E_p=3\text{keV}$, $I_p=0,5\mu\text{A cm}^2$.

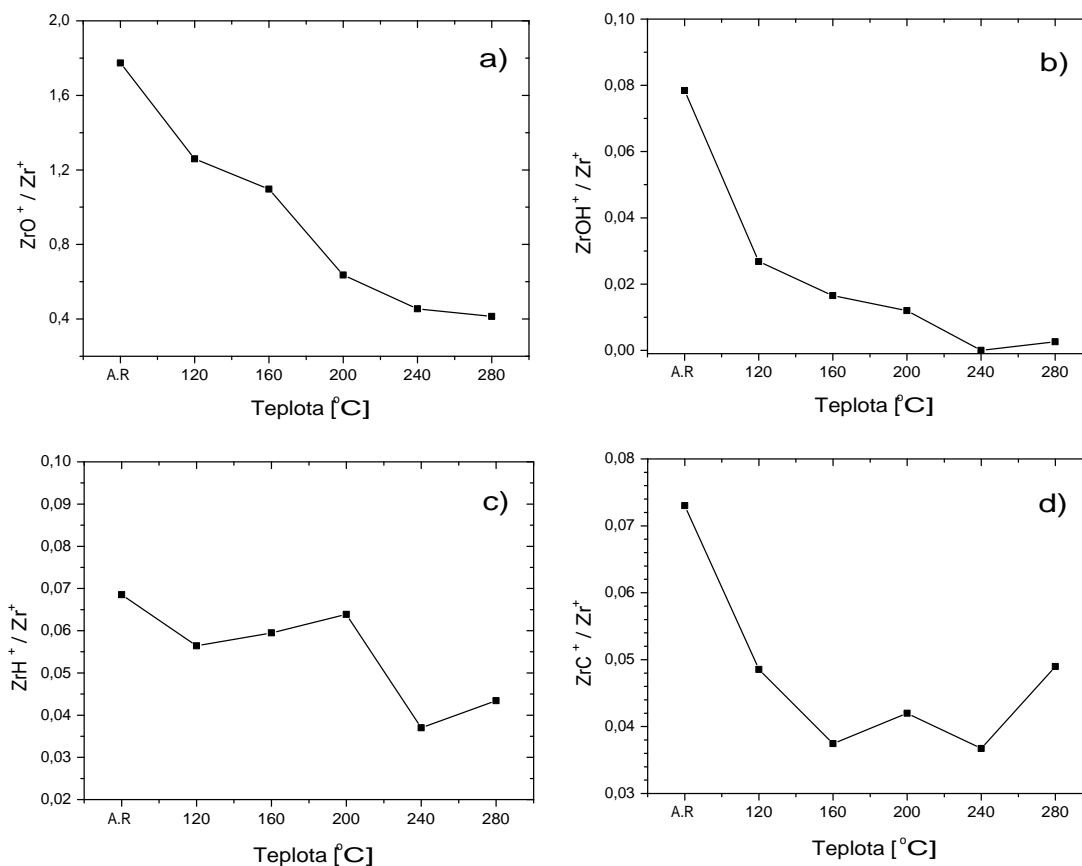
Pro určení hloubkového profilu stopy byl použit vzorek getru TiZrV naprášený na podložce z nerezavějící oceli ve stejném procesu jako vzorky použité pro zkoumání aktivace. Typický kráter byl vytvořen se stejným nastavením iontového děla jaké bylo použito pro ostatní experimenty. Hloubkový profil stopy byl měřen pomocí přístroje Alpha-step 500.

Odprašovací rychlost byla změřena pomocí odprašení kráteru na jednom ze vzorků ZrV. Pro měření bylo použito nastavení primárního svazku $E_p=3\text{keV}$, $I_p=0,5\mu\text{A cm}^2$. Celková doba odprašování byla 150 min. Hloubkový profil změřený na profilometru Alpha-step 500 je zobrazen na grafu 9.2.

Při přípravě vzorků byly používány substráty mechanicky oddělované z tabule nerezového plechu a tak byla jejich rovinnost narušena stříhem. Mírná deformace vzorku, neovlivňovala měření při aktivačních experimentech, ale způsobila značné komplikace při měření hloubkového profilu kráteru. Hloubková měření je proto třeba brát pouze jako orientační. Na druhou stranu tyto výsledky dobře korelují s experimenty srovnávací měření metodami SRPES a SIMS [37, 47].

Z naměřených výsledků a z dalších měření byla zjištěna odprašovací rychlost svazku s parametry $E_p=3\text{keV}$, $I_p=0,5\mu\text{A cm}^2$ na cca $0,3\text{ nm / min}$.

9.2 Čisté kovy



Obrázek 9.3: Souhrn průběhů jednotlivých poměrů při aktivaci vzorku zirkonu č. 220A.

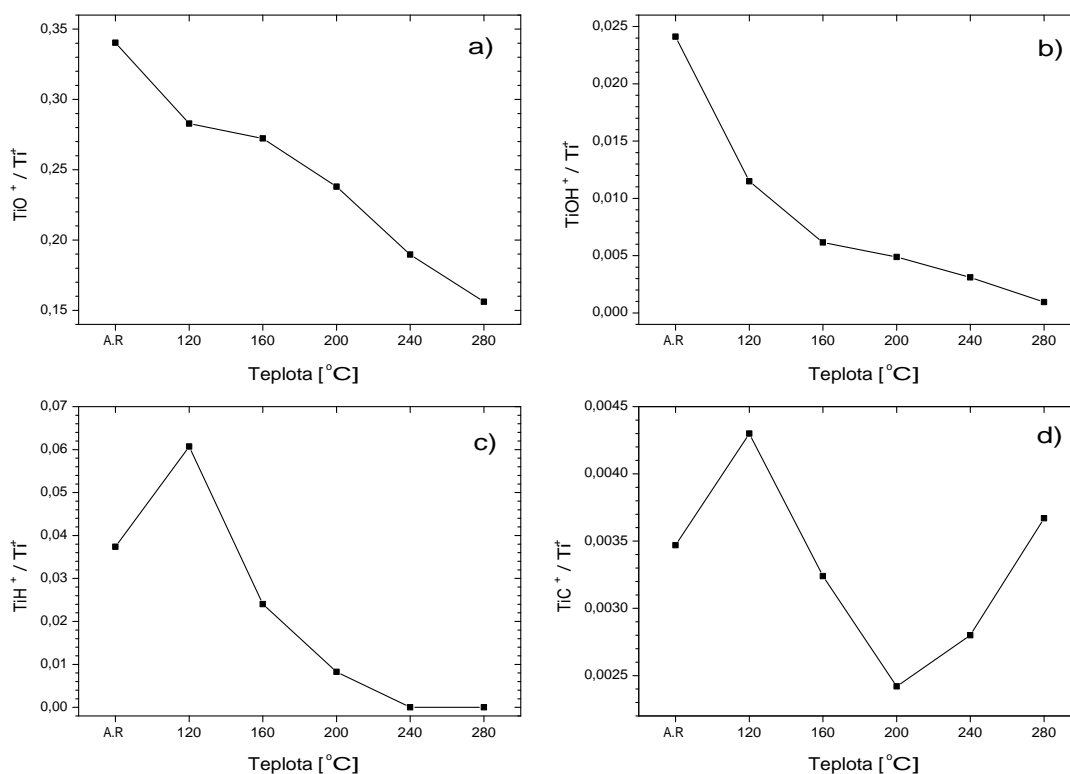
Úvodní měření vzorků materiálů NEG probíhalo na vzorcích vyrobených při jejich vývoji v CERN [33, 19, 16]. Pro srovnání chování slitin v průběhu aktivace byla vyrobena série vzorků čistých kovů, na kterých se také zkoumaly jejich povrchové vlastnosti při ohřevu. Vzorky titanu, zirkonu a vanadu byly naprášeny na měděné podložce. Přehled vzorků je v tabulce 9.1.

Vzorky Ti, Zr a V byly měřeny při postupné aktivaci. Průběh ohřevu je popsán v kap. 7.1. Tyto experimenty byly provedeny v původním experimentálním uspořádání. Iontové dělo jednoduché konstrukce produkuje široký nerozmítaný svazek o energii 500eV nebo 1000eV. Proudová hustota použitá pro měření byla menší než 5 nA cm^{-2} , aby byly zachovány statické podmínky měření, a primární energie nastavena na 1000eV [48].

Při ohřevu vzorků byly sledovány poměry oxidů, hydridů, karbidů a hydroxidů příslušných kovů. Výsledky měření jsou shrnuty do skupin grafů pro jednotlivé kovy. Jedná

se o graf 9.3 pro vzorek Zr 220a, graf 9.4 pro vzorek Ti 221a a graf 9.5 pro vzorek V 222a.

Poměry příslušných sloučenin vykazují podobné tendence pro všechny vzorky.



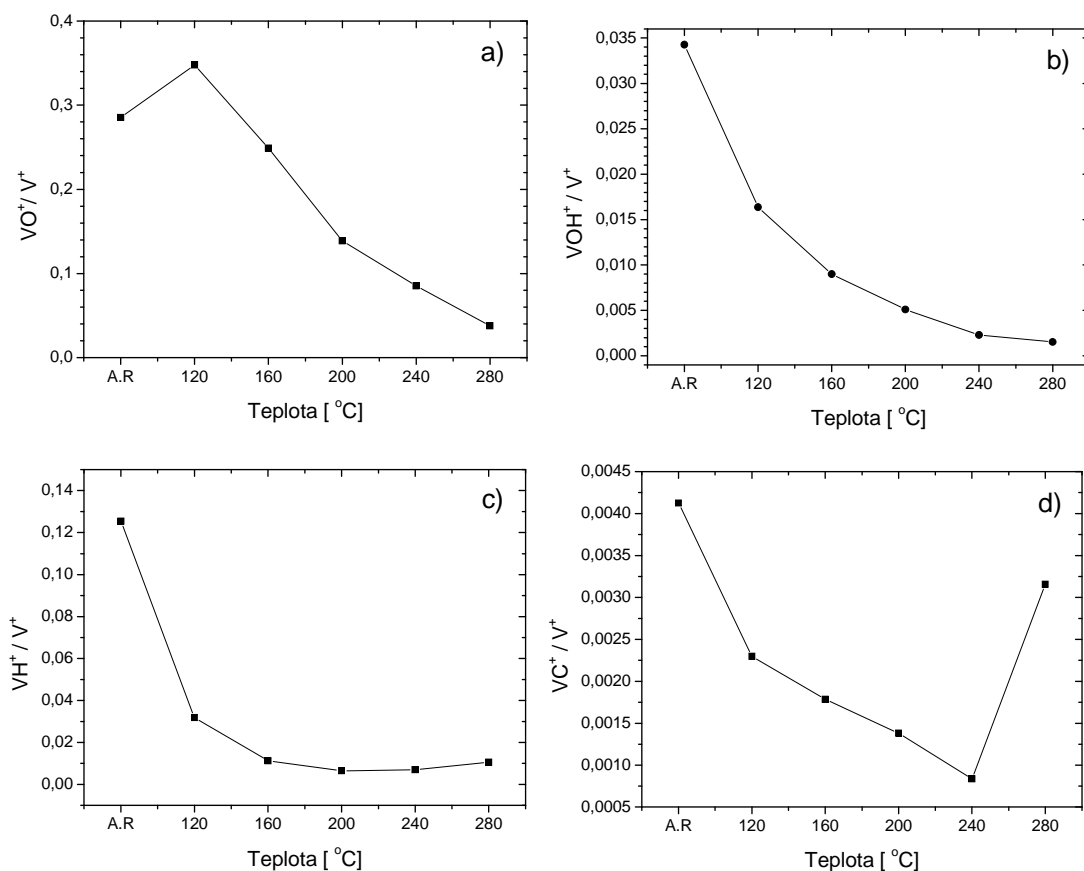
Obrázek 9.4: Souhrn průběhů jednotlivých poměrů při aktivaci vzorku titanu č. 221A.

V odplyňovacím cyklu ohřevu vzorku při 120°C je možné pozorovat větší odchylky průběhů u jednotlivých vzorků, které jsou způsobeny odlišnostmi ve složení adsorbované vrstvy. Pro studium aktivace je vhodné uvažovat vývoj poměrů již odplyněného vzorku.

Při srovnání průběhů oxidických poměrů (grafy 9.3a, 9.4a, 9.5a) je vidět pokles, který nevykazuje saturaci. U žádného ze vzorků nebylo dosaženo limitní redukce povrchové vrstvy a tedy aktivace vzorku.

V případě poměrů hydridů (grafy 9.3c, 9.4c, 9.5c) je vidět klesající tendence u všech vzorků. Poměr ZrH/Zr vykazuje lokální nárůst, který je pravděpodobně zaviněn chybou měření při nízké úrovni signálu.

Signály karbidů, hlavně v měření při vyšších teplotách, jsou také negativně ovlivněny nízkými absolutními hodnotami signálu, která vnáší do výsledků znatelný rozptyl. Nárůst poměrů karbidů (grafy 9.3d, 9.4d, 9.5d) při teplotách nad 240°C je zapříčiněna tvorbou karbidů kovů VC, ZrC a TiC na horkých površích. Zdrojem uhlíku pro tvorbu



Obrázek 9.5: Souhrn průběhů jednotlivých poměrů při aktivaci vzorku vanadu č. 222A.

karbidů jsou zbytky uhlíkatých adsorbátů, ze kterých je povrch vzorku kontaminován uhlíkem. Tento mechanismus byl zkoumán pomocí metod PS a SRPES v článku [49]. Jednotlivé kovy mají různé tendence k tvorbě karbidů a proto se i jednotlivé teplotní průběhy karbidů liší.

Z měření čistých kovů při ohřevch do 280°C je zřejmé, že nedochází k aktivaci vrstvy tak, aby vykazovala čerpací aktivitu. Tyto výsledky korespondují s měřeními AES, XPS a XRD provedenými v CERN na čistých kovech v rámci proměřování vlastností slitin TiZrV různého složení [15, 16, 17, 33, 34]. Výsledky experimentů ohřevu vzorků čistých kovů jsou srovnány s výsledky při aktivaci getru TiZrV 223a v článku [48] přiloženém v závěru této práce.

9.3 Binární slitiny

Při zkoumání binárních slitin byla zkoumána trojice vzorků s různými kompozicemi slitin Zr a V a jeden vzorek TiZr (viz. tab. 9.1).

vzorek 224a (ZrV)

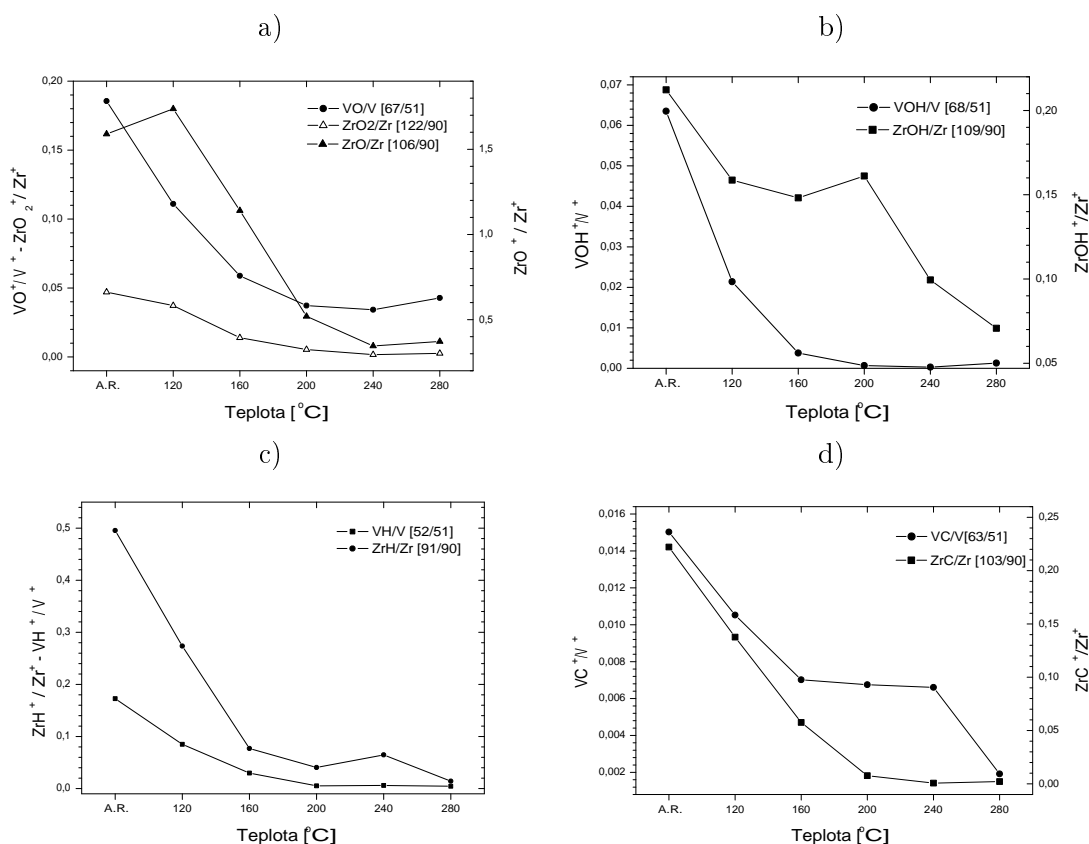
Prvním zkoumaným binárním vzorkem byla slitina ZrV_224a (50:50) deponovaná na mědi. Měření proběhlo za standardních podmínek pro postupnou aktivaci (kap. 7.1) při dodržení statických podmínek měření ($I_p < 5 \text{ nA cm}^{-2}$, $E_p = 1 \text{ keV}$).

V grafu 9.6a jsou vývoje oxidů VO, ZrO a ZrO₂ v průběhu ohřevu. Všechny křivky vykazují dosažení minima v rozsahu teplot 200°C - 240°C, který lze označit za teplotu aktivace. Z tvaru křivek lze očekávat, že aktivace V proběhla dříve než aktivace Zr. Toto chování koresponduje s měřením provedeným pomocí XPS [50, 51], kdy dochází k transformaci oxidů V₂O₅ na V₂O a kovový V. Následný mírný nárůst poměru může být spojen s čerpáním zbytkové atmosféry již aktivovaným povrchem, kdy je kyslík ze zbytkové atmosféry adsorbován na povrchu a dále pak rozpouštěn v objemu. Tvorba vrstvy s reziduálním oxidem (předně ZrO) byla prokázána pomocí měření XPS v kombinaci s iontovým odprašováním [50]. Tvorba povrchové vrstvy reziduálního oxidu byla prokázána i měřením SRPES v článku [38]. Metoda SRPES umožňuje měnit informační hloubku měření pomocí změny energie primárních fotonů. Ve vhodném nastavení tak získává informaci z posledních vrstev vzorku, stejně jako metoda SSIMS.

Poměry hydridů ZrH a VH (graf 9.6c), hydroxyků ZrOH a VOH (graf 9.6b) a karbidů ZrC a VC (graf 9.6d) vykazují celkový pokles související s pokračujícím odplyněním a redukcí povrchu. Je vidět že v tomto případě nedochází k tvorbě karbidů za vyšších teplot což nevylučuje jejich tvorbu při dalším aktivačním cyklu.

Mírný nárůst poměru ZrH/Zr (graf 9.6c) může souviset s počátkem aktivace getru a zvýšením povrchové koncentrace vodíku, který pochází ze zbytkové atmosféry ve vakuovém systému jejímž dominantním plynem je vodík. Zvýšení koeficientu ulpění pro vodík při teplotách nad 180°C je prokázán měřením v článku [16]. Měření bylo provedeno pro vrstvu TiZrV, ale lze předpokládat obdobné chování i pro vrstvu ZrV (která svým složením spadá do kvalitativně dobrých getrů, viz obr. 3.2). Posun průběhu do mírně odlišného teplotního rozsahu souvisí s jiným složením vzorku.

Průběh ZrOH/Zr (graf 9.6b) dosahuje lokální maximum při teplotě 200°C, které vykazuje podobné rysy jako vývoj ZrOH/Zr na vzorku ZrV_03 při druhé aktivaci (graf 9.9a). Lokální nárůst ZrOH/Zr může být způsoben reakcí zbytkového kyslíku s H₂.



Obrázek 9.6: Souhrn průběhů jednotlivých poměrů při aktivaci vzorku č. 224A ZrV (50/50).

TiZr_225a

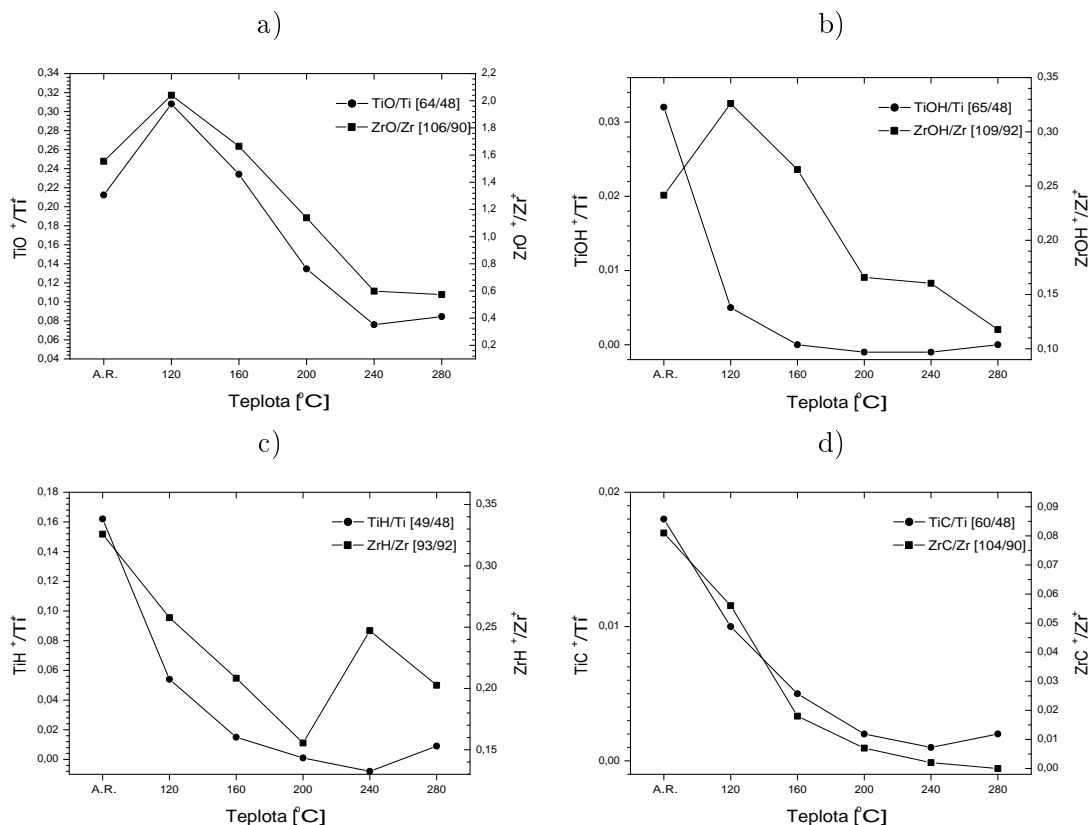
Dalším binárním vzorkem ze série připravené v CERN je vzorek TiZr_225a (50:50). Měření proběhlo za standardních podmínek pro postupnou aktivaci (kap. 7.1) při dodržení statických podmínek měření ($I_p < 5 \text{ nA cm}^{-2}$, $E_p = 1 \text{ keV}$). Výsledky měření jsou zobrazeny v grafu 9.7.

Z tvaru průběhu oxidových poměrů v grafu 9.7a lze usuzovat, že se vzorek aktivoval až při teplotě nad 240°C. Na této teplotě dochází k výraznému zlomu na vývoji, poměr TiO/Ti prochází nevýrazným minimem a poměr ZrO/Zr stagnuje v minimu. Vzhledem k tomu, že tato kompozice nespadá do skupiny getrů dobře aktivovaných při 200°C obr. 3.2 z [17, 15, 33, 34, 16] je vyšší aktivační teplota očekávaná. Z tvaru křivek lze usuzovat, že k aktivaci došlo přibližně při stejné teplotě v intervalu 240°C - 280°C.

Po odplynění vykazuje většina poměrů s rostoucí teplotou postupný pokles. Výjimkou je poměr ZrH/Zr (graf 9.7c) který při teplotě 200°C nabývá lokálního minima. Nárůst poměru hydridů za vyšších teplot je možné spojit se zvýšením koeficientu ulpění pro vodík [35, 19] a vyšší tvorbě hydridů z adsorbovaného vodíku.

Tvorba karbidů je nízká a mírný nárůst je možné pozorovat až při teplotě 280°C na

poměru TiC/Ti (graf 9.7d).



Obrázek 9.7: Souhrn průběhů jednotlivých poměrů při aktivaci vzorku č. 225A TiZr (50/50).

ZrV_03

Další z binárních vzorků ZrV_03 v poměru 44:56 (KEVF) byl proměřen pomocí postupné aktivace (kap. 7.1) při dodržení statických podmínek měření ($I_p < 5 \text{ nA cm}^{-2}$, $E_p = 1 \text{ keV}$).

Při měření byla zkoumána nejen první aktivace vzorku po jeho naprášení, ale i další aktivace po dokončeném aktivačně-čerpacím cyklu. Po první aktivaci byl vzorek rychle (cca 1 min) ochlazen na pokojovou teplotu a exponován CO. Pro simulaci reálného provozu byl vzorek následně vyndán mimo experimentální systém na běžnou atmosféru, kde byl uložen v suchém prostoru (s mírně sníženým tlakem na cca 1000 Pa). Následná aktivace proběhla až po několika týdnech.

Základní grafy oxidových a hydridových poměrů jsou vyneseny do grafu 9.8 a doplňková měření hydroxylů a karbidů v grafu 9.9.

Srovnáním průběhu oxidových poměrů při první a při druhé aktivaci (graf 9.8a) je

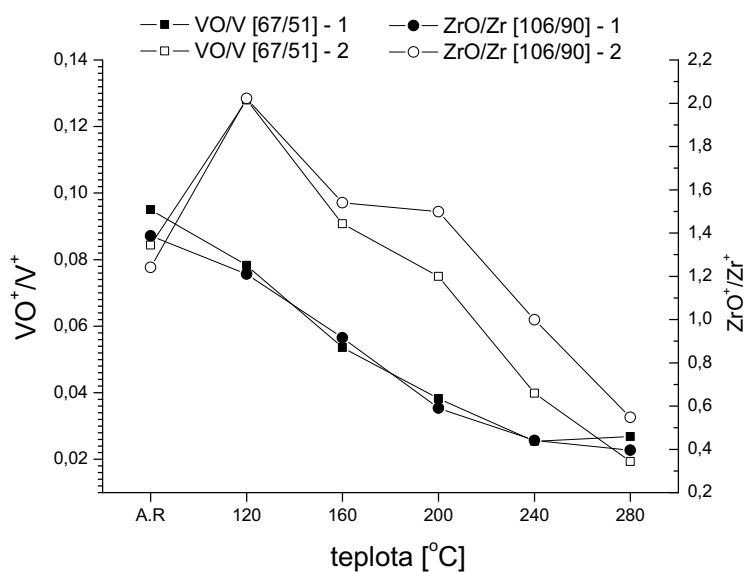
vidět souhlasná tendence k redukci povrchu u všech průběhů, která je při první aktivaci zakončena minimem při 240°C. V průběhu druhé aktivace nebylo dosaženo průkazného minima což odpovídá očekávanému zvyšování aktivační teploty pro zachování parametrů čerpání při opakování aktivačně-čerpacích cyklů [15]. Rozdílné chování naprášené vrstvy v průběhu první a druhé aktivace může souviset i se strukturálními změnami v průběhu první aktivace. Po naprášení nemusí být vrstva ve strukturální rovnováze a ve vyšších teplotách dojde k relaxaci do rovnovážného stavu.

V průběhu první aktivace je V aktivován dříve než Zr, což vyplývá z tvaru křivky v grafu 9.8a, kdy je pro VO/V dosaženo minima, ale poměr ZrO/Zr vykazuje stagnaci. Toto pozorování koresponduje s měřením XPS na tomto vzorku uvedeném v [36]. Signály nedosahují nulových hodnot, protože na povrchu jsou i při vyšších teplotách přítomny, kromě kovových V a Zr, i zbytkové suboxydy ZrO a VO. Dalším zkoumáním bylo zjištěno [38, 50], že zbytkové oxidy jsou přítomny předně v několika svrchních vrstvách.

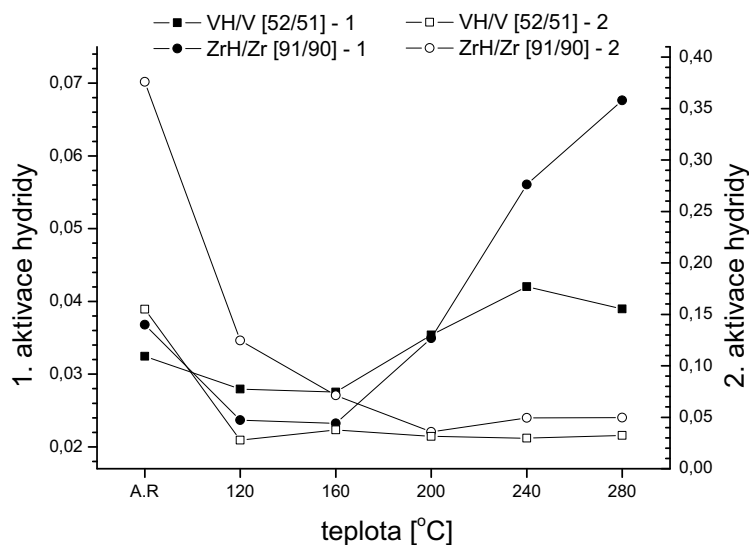
Výrazná odlišnost průběhů křivek 1. a 2. aktivace je vidět v případě sledování poměrů hydridů (graf 9.8b). Při první aktivaci dochází k strmému nárůstu od teploty 200°C což by mohlo odpovídat nárůstu koeficientu ulpění pro vodík. Nárůst koeficientu ulpění pro vodík bylo sledováno v [16] na ternární slitině TiZrV, která patří do skupiny dobře aktivovatelných getrů jako vzorek ZrV_03. Při dalších aktivačně-čerpacích cyklech dochází, při stejné teplotě, k poklesu koeficientu ulpění vodíku [15], které je pak možné vyvážit zvýšením aktivační teploty. Na druhou stranu je rozdíl v průběhu první a druhé aktivace neočekávaně velký. Do průběhu poměru se promítly i další vlivy spojené se změnami v povrchové vrstvě (např. difuze zbytkového objemového vodíku z přípravy vrstvy). Velkou roli pravděpodobně hrají strukturální změny vyvolané ohřevem. V absolutních hodnotách poměrů se oba aktivační cykly dostávají na srovnatelné hodnoty při teplotě 280°C.

Na průbězích poměrů hydroxylových skupin (graf 9.9a) je možné sledovat vývoj vazeb pocházejících předně z adsorpce vody na povrchu. V grafech je patrná selektivita vazby MOH při vyšších teplotách kdy poměr VOH/V je prakticky nulový, ale při stejné teplotě je vazba ZrOH na povrchu stále přítomna. Zvláště markantní je rozdílná tepelná závislost vazby MOH v průběhu druhé aktivace.

Formování karbidů na povrchu getru při aktivaci je nevýrazné jak pro VC tak i pro ZrC (graf 9.9a). V průběhu první aktivace nevykazuje poměr karbidů významnější vývoj s teplotou. V průběhu druhé aktivace je markantní odlišnost v průběhu odplyňovacího cyklu, kde dochází pravděpodobně k uvolňování zbytkového CO z čerpacího cyklu mezi aktivacemi. Nižší poměr karbidů i menší závislost na teplotě může souviset s nižším obsahem karbidů v poslední vrstvě a naopak karbidově bohatší subpovrchovou oblastí [50]. Při teplotách nad 200°C je shoda vývoje při aktivacích podpořena i shodou v absolutních hodnotách poměrů. Z měření není patrná akumulace stabilních karbidů



a)

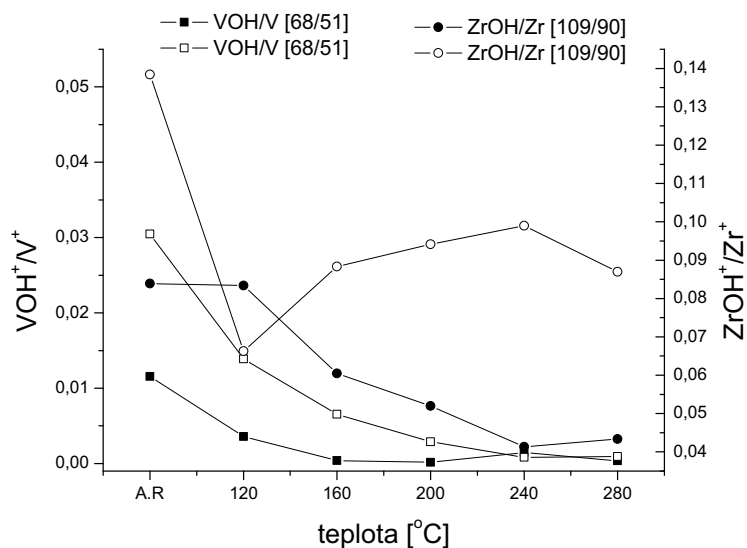


b)

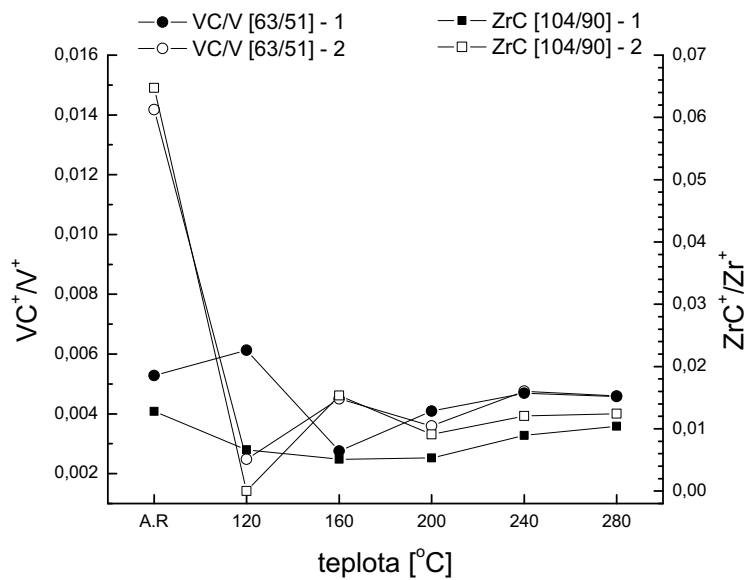
Obrázek 9.8: Souhrn průběhů oxidických a hydridových poměrů při aktivaci vzorku ZrV_03 (44/56). V Grafech jsou zobrazeny průběhy dvou aktivací. Plné symboly označují průběh první aktivace a prázdné zobrazují vývoj aktivace druhé.

prokázána při jiných měřeních [37], která ale může být průkaznější až při větším počtu aktivace-sorpčních cyklů.

Další informace z první aktivace vzorku ZrV_03, předně detailní analýzu výsledků XPS a srovnání výsledků XPS a SIMS, jsou uvedeny v článku [36], který je přiložen.



a)



b)

Obrázek 9.9: Souhrn průběhů hydroxylových a karbidových poměrů při aktivaci vzorku ZrV_03 (44/56). V Grafech jsou zobrazeny průběhy dvou aktivací. Plné symboly označují průběh první aktivace a prázdné zobrazují vývoj aktivace druhé.

ZrV_05

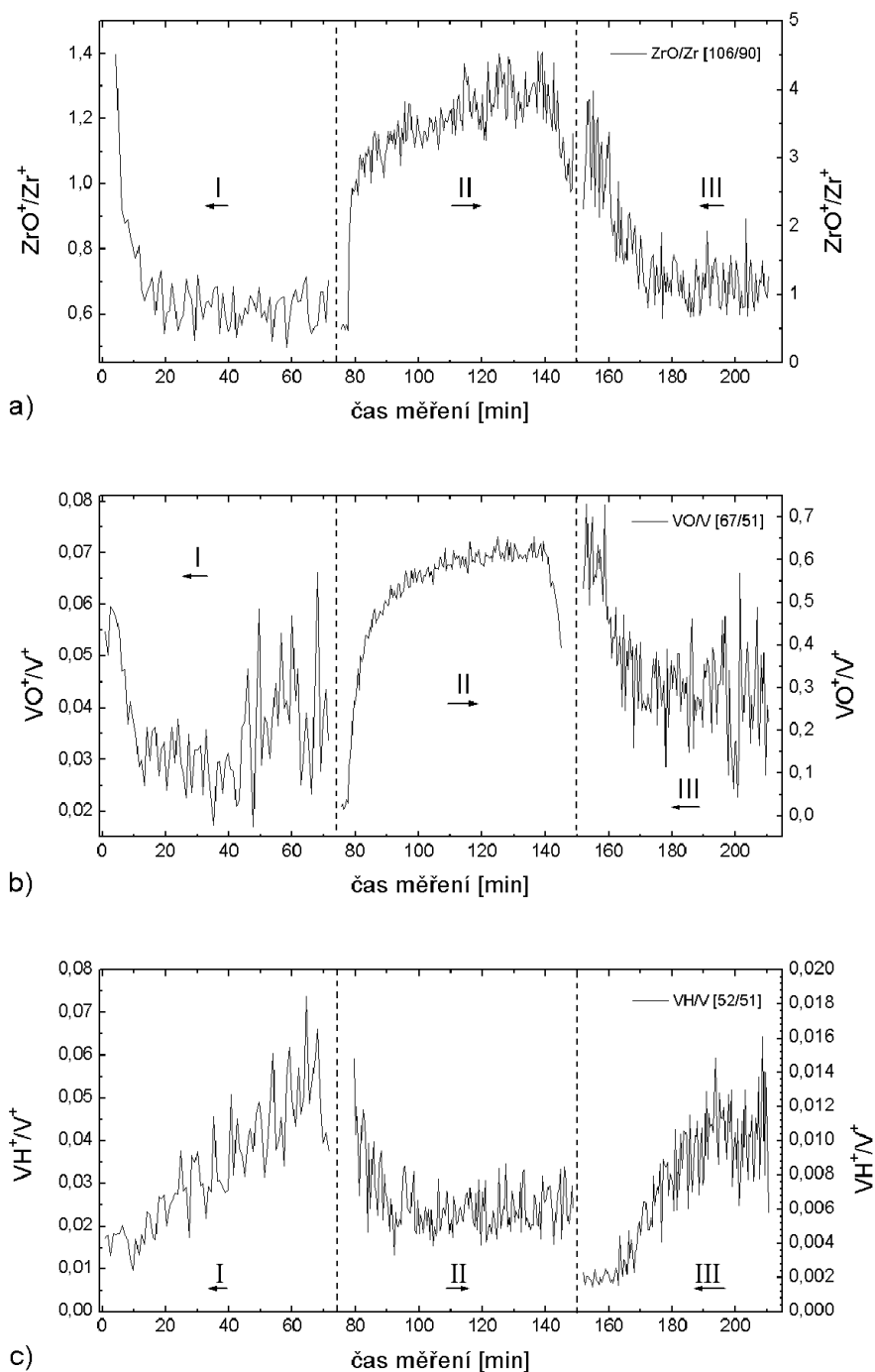
Další z binárních vzorků ZrV_05 v poměru 65:35 (KEVF) byl proměřen pomocí dvou průběžných aktivací (kap. 7.2) s vloženým čerpacím cyklem kyslíku. V průběhu měření byly dodrženy statické podmínky měření ($I_p < 5 \text{ nA cm}^{-2}$, $E_p = 1 \text{ keV}$). Výsledky měření jsou uvedeny v grafu 9.10.

Graf 9.10 je rozdělen do tří částí odpovídajících dvou aktivačním cyklům s vloženým čerpacím cyklem. Jelikož byl pro test čerpání getru použit čistý kyslík jsou signály, aktivačního a čerpacího cyklu, značně odlišné intenzity (kap. 4). Části I a III (aktivační) přísluší levé ose a část II (čerpací) je vynesena v ose pravé. Zvýšená fluktuace záznamu je zaviněna zkrácením načítání jednoho bodu, oproti měření při postupné aktivaci, na polovinu (50ms/bod). Tato hodnota byla zvolena tak, aby bylo možné zachytit dynamický vývoj povrchu vzorku.

V průběhu první aktivace je vidět strmý pokles oxidových poměrů (graf 9.10a,b) v průběhu cca 20 minut. Po 20 minutách je povrchová vrstva již aktivována a začíná čerpat zbytkovou atmosféru jak je vidět na vývoji poměru VO/V. Poměr VH/V (graf 9.10c) vykazuje nárůst signálu tj. zvýšení koeficientu ulpění vodíku a s tím spojené čerpání již po cca 15 minutách ohřevu. Poměr VO/V (graf 9.10b), na rozdíl od poměru ZrO/Zr (graf 9.10a), vykazuje nárůst po cca 40 minutách aktivace. Nárůst poměru může být způsoben nárůstem povrchové koncentrace kyslíku, jako přechodového stavu při difuzi kyslíku do objemu vrstvy v důsledku aktivace vrstvy. Z grafu je vidět, že vanad je dříve aktivovaný prvek což koresponduje s předchozím měřením, kdy u binárních vrstev ZrV je vanad aktivován při nižších teplotách než zirkon [36, 51]. V povrchové vrstvě se vyskytuje spíše Zr a to jak v kovové formě, tak i ve formě reziduálního oxidu. Naproti tomu je na vanad bohatší podpovrchová vrstva [38].

Po rychlém ochlazení byl vzorek exponován kyslíkem při parciálním tlaku $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ po dobu 65 minut. Vývoj poměrů ZrO/Zr, VO/V a VH/V je uveden v části II grafu 9.10. U poměrů oxidů je patrný rozdílný vývoj poměrů ZrO/Zr a VO/V kdy poměr ZrO/Zr vzroste téměř skokově s počátkem aktivace a dále mírně roste po celou dobu aktivace. Poměr VO/V má pozvolnější nárůst, který končí dosažením saturace po cca 40 minutách expozice (čerpání). Poklesy oxidických poměrů na konci části II souvisí s vypnutím zdroje kyslíku a s jeho dočerpáváním z efuzního systému a z objemu měřicí aparatury. V této době se zmenšuje koncentrace povrchového oxidu a tím i dramaticky výtěžek SIMS. Pokles poměru VH/V odpovídá sycení povrchu kyslíkem kdy je snižována aktivita povrchu a tím klesá i koeficient ulpění pro vodík. Poměr VH/V dosahuje stabilní hodnoty již po 10 minutách expozice kyslíkem.

Následná aktivace probíhá bezprostředně po oxidaci vzorku kyslíkem a kopíruje podmínky aktivace první. Na poměru ZrO/Zr je patrný mírně rozdílný průběh kdy redukce nastává pozvolněji a stabilizace signálu je mírně zpožděna (cca 25 min). Redukce



Obrázek 9.10: Souhrn průběhů poměrů při aktivaci vzorku ZrV₅ (64/36). V každém grafu jsou zobrazeny příslušné průběhy tří navazujících měření. V části I je průběh postupné aktivace při teplotě 240C. Následuje záznam průběhu expozice aktivovaného vzorku kyslíkem - část II a v poslední části (III) je průběh další průběžné aktivace zoxidovaného vzorku při teplotě 240C.

povrchu také nedospěla do takové fáze, jako při první aktivaci, což je patrné z velikosti poměrů jak ZrO/Zr , tak i VO/V . Rychlost redukce VO je podobná v první i druhé aktivaci, ale v průběhu druhé aktivace nedochází k dosažení výrazného minima po 40 minutách ohřevu, ale v té době je poměr VO/V jen stabilizován.

Průběh poměru VH/V , mezi krajními polohami vykazujícími velmi podobné absolutní hodnoty, je mírně odlišný. Při první aktivaci je vývoj poměru VH/V téměř lineární od počátku ohřevu, ale při aktivaci druhé je vidět výraznější nárůst v čase +15 - +40 minut následovaný dosažením saturace. Toto chování může souviset se strukturními změnami na povrchu, protože koeficient ulpění souvisí se strukturou povrchu [52, 17] a tedy i jeho teplotní vývoj může být odlišný za jiných strukturních podmínek.

Vzhledem k rychlosti měření jednotlivých cyklů nebylo možné získat dostatečné signály pro ZrH , hydroxily a karbidy.

9.4 Ternární slitiny

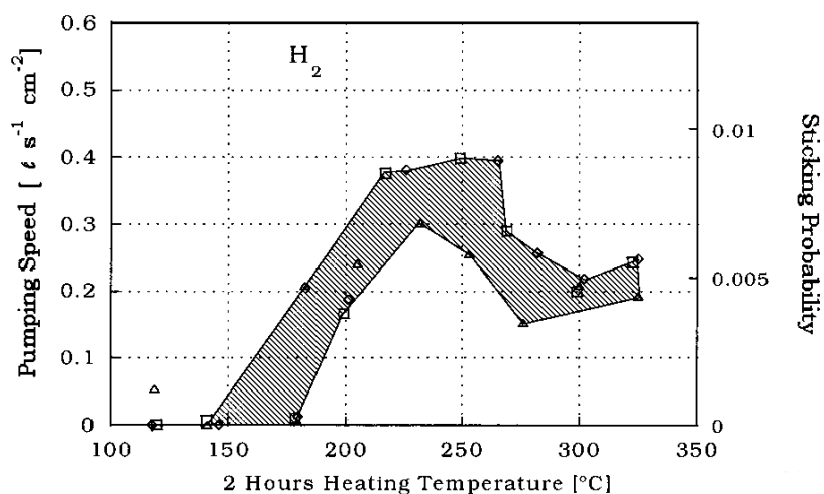
TiZrV_03

Vzorek TiZrV_03 byl připraven na KEVF magnetronovým naprašováním a vykazuje stechiometrii 25:50:25. Na dvou vzorcích z téže série, tj. s totožným složením. Byla provedena série experimentů. Jeden vzorek byl aktivován postupným ohřevem (viz. kap. 7.1) a druhý byl aktivován ohřevem průběžným (viz. kap. 7.2) a vývoj aktivace sledován metodou SSIMS. Na začátku a na konci aktivace bylo provedeno hloubkové profilování povrchu metodou DSIMS. Měření bylo koncipováno jako srovnávací pro různé metody aktivace a publikováno v článku [47], který je příložen.

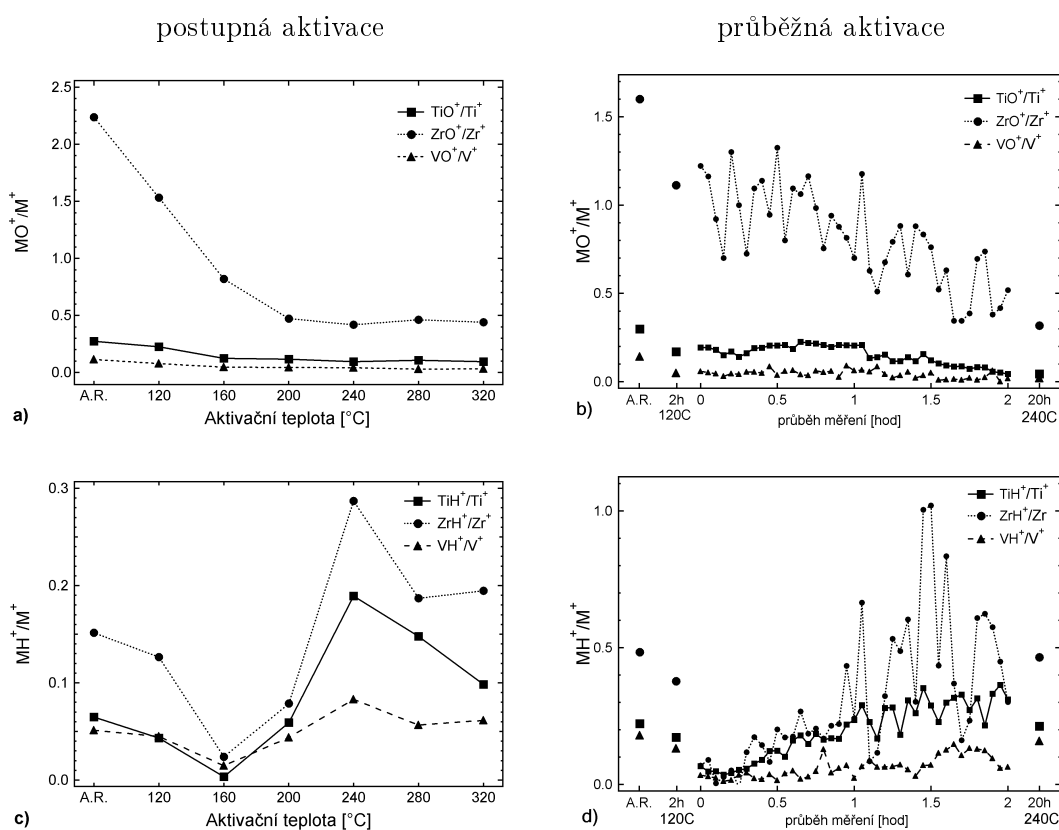
V grafu 9.12 jsou ukázány průběhy poměrů oxidů a hydridů pro postupnou aktivaci a) a c) a pro aktivaci průběžnou b) a d). Z průběhu poměrů oxidů je vidět, že aktivace getru nastává již při teplotě $200^{\circ}C$, kdy nastává ukončení redukce povrchové vrstvy. Obdobná situace nastává po cca 2 hodinách ohřevu při průběžné aktivaci, kdy je velikost poměrů oxidů stejná jako po 20 hodinách ohřevu.

Průběhy poměrů hydridů, při postupné aktivaci, vykazují očekávaný průběh zobrazující, v první fázi, odplynění vzorku a v druhé nárůst povrchové vrstvy způsobené zvýšením koeficientu ulpění pro vodík viz obr. 9.11 a [16]. Nárůst koeficientu ulpění souvisí s redukcí povrchové oxidické vrstvy viz. grafy 9.12a a 9.12c. Pokles poměrů v důsledku odplynování je zřetelný i na úvodních měřeních průběžné aktivace (graf 9.12d). Po cca 15 minutách od ohřevu dosahují hydridové poměry minima a se zvyšující se redukcí povrchu narůstá aktivita povrchu a tím i povrchová koncentrace hydridů [17]. V průběhu prvních dvou hodin aktivace nebylo dosaženo saturace povrchu, která nastala až při pokračování ohřevu, celkem po dobu 20 hodin.

Poměry hydroxilů $TiOH/Ti$, VOH/V a $ZrOH/Zr$ (graf 9.13a) vykazují po úvodním



Obrázek 9.11: Teplotní závislost koeficientu ulpění vodíku na teplotě v průběhu aktivace vzorku $\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{16}\text{V}_{52}$. Převzato z [16]



Obrázek 9.12: Souhrn průběhů oxidických a hydridových poměrů při aktivaci vzorku Ti-ZrV_03 (25:50:25). V grafech a) a c) (v levém sloupci) je zobrazen vývoj poměrů při postupné aktivaci a v grafech b) a d) (v pravém sloupci) jsou výsledky z aktivace průběžné.

poklesu, v důsledku pokračujícího odplynění, fluktuace blízko nulové hodnoty. Takto nízké signály jsou zatíženy příliš vysokou chybou než aby bylo možné z nich dedukovat relevantní závěry.

Z průběhu poměrů karbidů (graf 9.13b) je vidět, že v tomto vzorku, byl titan podstatně méně aktivní ve vytváření karbidů než zirkon a vanad. Tvorba TiC byla aktivována až při teplotě 280°C což je o více než 100°C více než u Zr a V. Z jiných měření [49] je známé, že vanad vytváří karbidy více než zirkon. Minimum při 160°C koresponduje s minimem hydridových poměrů. Postupné zvyšování signálu z karbidů společně s teplotou souvisí s aktivitou getru a transformací uhlíkatých adsorbátů do metalických vazeb za vyšších teplot [36]. Závěrečný pokles poměru ZrC/Zr (nad 280°C) potvrzuje difuzi ZrC do podpovrchových vrstev [49].

V grafu 9.14 jsou vyneseny průběhy intenzit signálu při analýze profilu několika povrchových vrstev metodou DSIMS. Parametry primárního svazku byly upraveny pro vyšší odprašování na $I_p = 500 \text{ nA cm}^{-2}$, $E_p = 3 \text{ keV}$. Plocha stopy byla cca 2 mm². Za těchto parametrů byla odprašovací rychlost cca 0,3 nm / min. Graf 9.14 ukazuje průběhy signálu při odprašování do hloubky cca 6 nm.

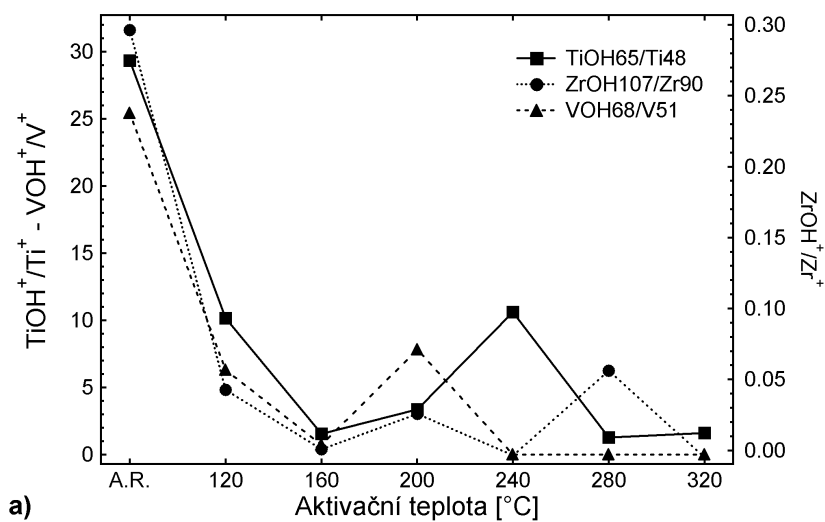
Je vidět, že vývoj signálů oxidů koresponduje s vývojem signálu kovů i když v jiných absolutních hodnotách. Přítomnost kyslíku na povrchu totiž značně zvyšuje pravděpodobnost přípovrchové ionizace a tak uvedený vývoj signálu kovu vlastně nezobrazuje změny koncentrace daného kovu, ale hlavně vypovídá o množství přítomného kyslíku.

Neaktivované vzorky vykazují vysokou koncentraci povrchového oxidu, která s hloubkou rapidně klesá (Graf 9.14a,b).

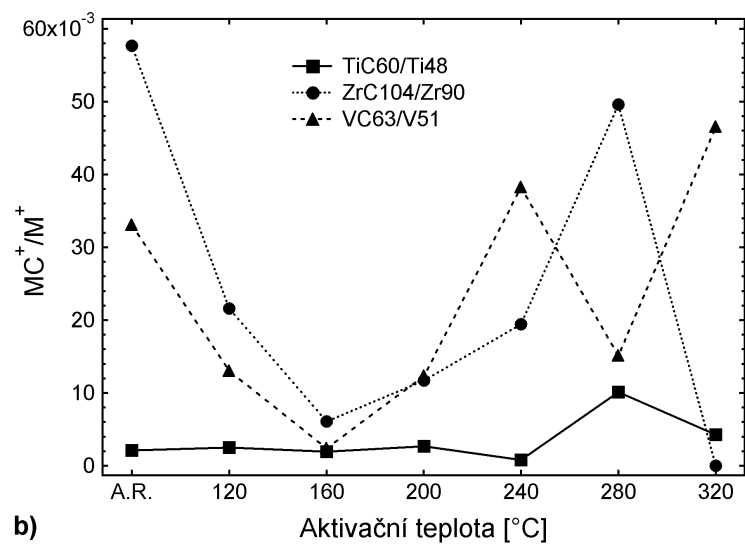
Vzorek aktivovaný postupným ohřevem vykazuje přítomnost povrchové vrstvy oxidu i po plné aktivaci (Graf 9.14c,d). Tato vrstva je podstatně tenčí než u neaktivovaného vzorku a její přítomnost byla potvrzena i měřeními metodami XPS a SRPES [50, 38]. V grafu 9.14c je vidět, že pokles intenzity je zaznamenán předně u signálu ZrO, který vykazuje vyšší tvorbu reziduálních oxidů. Signál VO je v celém profilu více méně stabilní. Graf 9.14d ukazuje že úvodní pokles signálů kovů souvisí hlavně s úbytkem kyslíku, který rapidně zvyšuje výtěžky.

Vzorek aktivovaný průběžnou aktivací má v okolí povrchu nižší koncentraci kyslíku než v hlubších vrstvách. Na grafu 9.14c,d jsou vidět nárůsty všech signálů s hloubkou vrstvy. V grafu 9.14c je znatelný úvodní pokles u signálu TiO a ZrO, který ukazuje na možnou přítomnost jedné, mírně oxidované vrstvy atomů, kterou ovšem nebylo možné při daných podmínkách detailněji zachytit. Jelikož byl celkový signál z průběžně aktivovaného vzorku více než 10x nižší než v předchozích měřeních je možné že se jedná pouze o fluktuaci.

Výsledky z měření provedených na vzorku TiZrV_03 byla publikována v článku [47], který je přiložen v části 9.6.

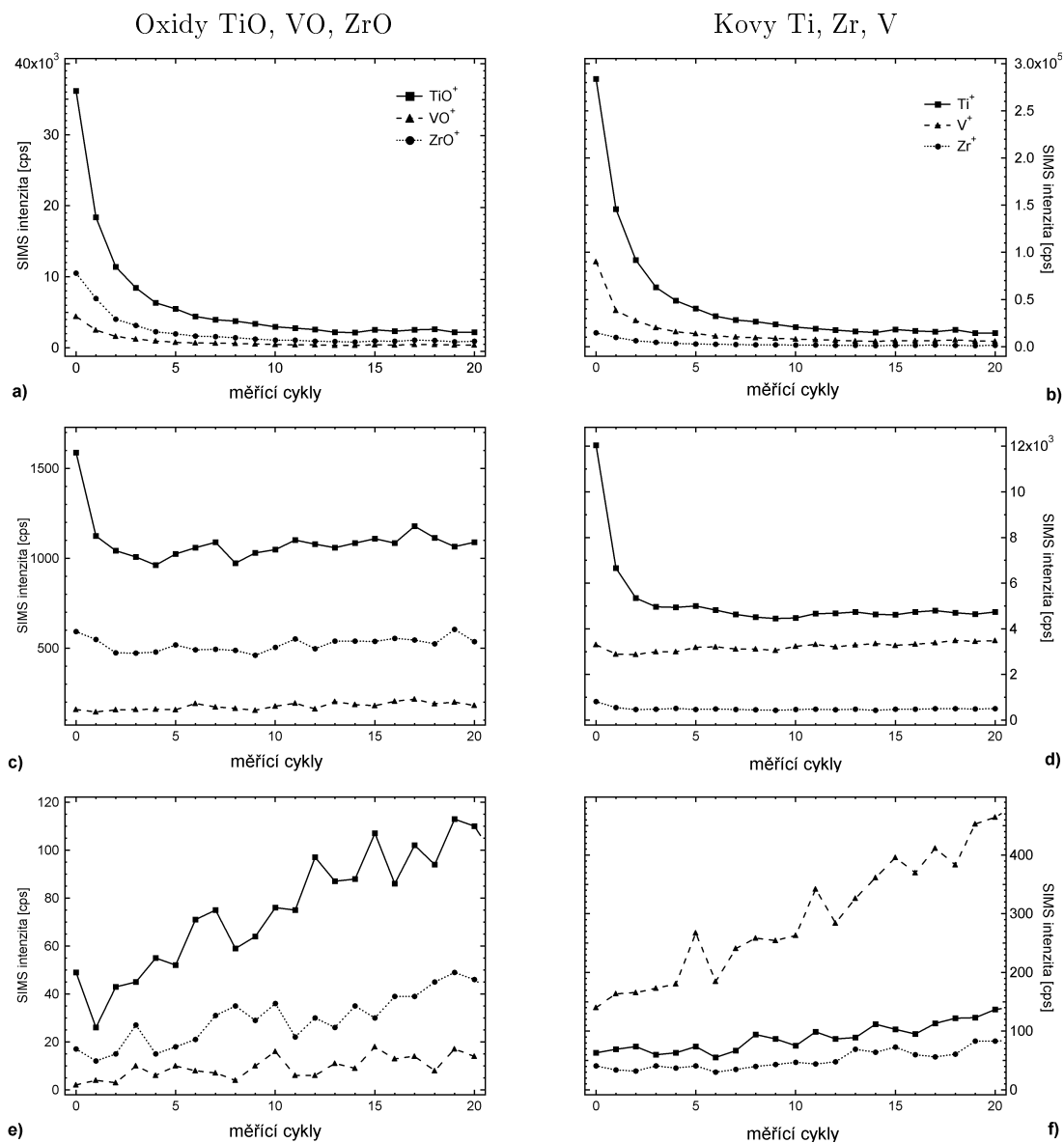


a)



b)

Obrázek 9.13: Souhrn průběhů hydroxylových a karbidových poměrů při postupné aktivaci vzorku TiZrV_03 (25:50:25).



Obrázek 9.14: Souhrn průběhů intenzit při zkoumání hloubkového profilu vzorku TiZrV_03 (25:50:25) metodou DSIMS. Signály jsou vyneseny v závislosti na měřicích cyklech. Grafy a) a b) zobrazují profil neaktivovaného getru při pokojové teplotě, c) a d) jsou profily postupně aktivovaného vzorku a grafy e) a f) ukazují průběh pro vzorky aktivované průběžným ohřevem.

TiZrV_223a

Posledním vzorkem uvedeným v této práci je vzorek getru TiZrV_223a připraveném na Cu substrátu v CERN. Na vzorku byly provedeny dvě postupné aktivace s větším časovým odstupem.

Graf 9.15a zobrazuje průběh poměrů oxidů a srovnává výsledky obou aktivací. Na vývojích v grafu je patrné, že v průběhu první aktivace je dosaženo minima v průběhu kroku 160°C pro TiO/Ti a VO/V a v kroku 200°C i pro ZrO/Zr. Při dalším zvyšování teploty dochází k nárůstu poměru v důsledku čerpací aktivity getru. V průběhu druhé aktivace jsou minima posunuta k vyšším teplotám o cca 20 - 40 °C. Stárnutí getru a s tím spojený posun teplot pro dosažení daných parametrů getru (úroveň aktivace, čerpací rychlost, koeficient ulpění a pod.) je zkoumána a potvrzena v článku [15] a [37]. Podobný vývoj nastal i u vzorku ZrV_03, který je sice binární, ale patří svým složením do skupiny getrů s nízkou aktivační teplotou viz. obr.3.2 .

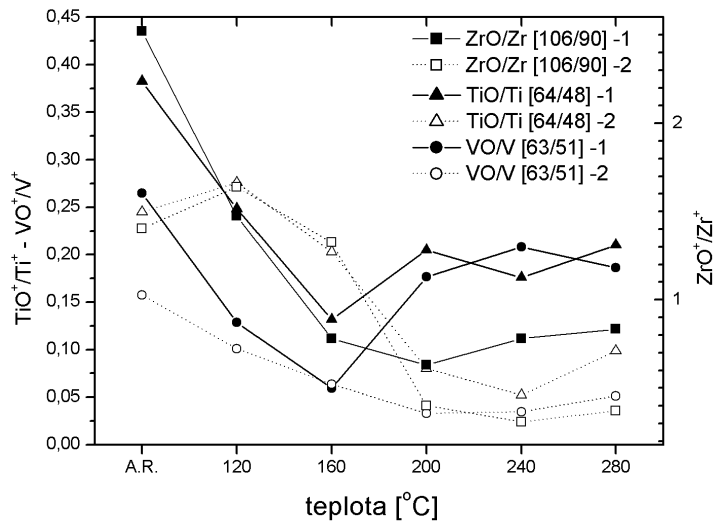
Snížení aktivity getru při vyšších teplotách v druhé aktivaci odráží i průběh hydridových poměrů (graf 9.15b) kde již není vidět výrazné zvýšení poměrů při dosažení teplot nad 160°C. Mírné zvýšení, znamenající mírnou aktivitu, je vidět u TiH/Ti kde je minimum posunuto na 200°C. Vývoj poměrů hydridů lze spojovat s aktivací a aktivitou vrstvy. Při měření koeficientu ulpění vodíku [15] byla prokázána jeho teplotní závislost spojená s redukcí povrchu, která koresponduje s vývojem poměrů hydridů na vzorku TiZrV_223a.

Vývoj karbidových poměrů je pro obě aktivace vyneseno do grafu 9.15a kde jsou vidět velké rozdíly mezi jednotlivými aktivacemi. V průběhu první aktivace je s narůstající teplotou vytvářeno větší množství karbidických vazeb MC které zvyšují karbidový signál. Zdrojem uhlíku jsou zbytky uhlíkatých adsorbátů [49]. V průběhu druhé aktivace již dochází pouze k poklesu poměrů v průběhu ohřevu do 200°C následovaném stagnací v rámci fluktuace nízkého signálu. Je pravděpodobné, že pro tuto stechiometrii vzorku se očekávaný posun karbidů do subpovrchové vrstvy odehraje až za vyšších teplot a proto není ve vývoji patrný. Určitým náznakem může být pokles poměru VC/V při teplotě 280°C, který je, ale srovnatelný s fluktuací signálu.

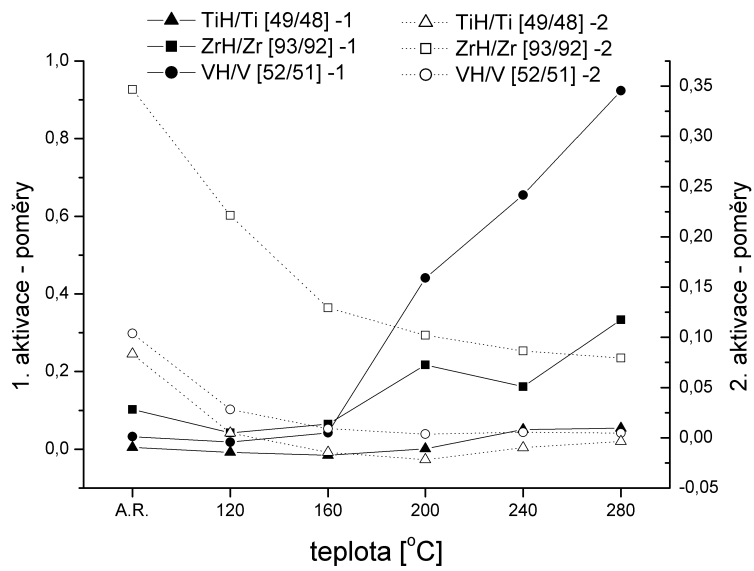
Poměry hydroxilů (graf 9.15b) vykazují podobně odlišné průběhy při porovnání první a druhé aktivace. Nárůsty poměrů na konci první aktivace souvisí s aktivitou getru po jeho aktivaci a naopak poklesy všech poměrů v průběhu druhé aktivace ukazují, že povrchová vrstva není aktivní.

U průběhů všech poměrů je vidět, že poměry získané před započítáním druhé aktivace jsou vyšší, než odpovídající poměry ze vzorků před první aktivací. Toto chování pravděpodobně souvisí s relaxací vrstvy do rovnovážného stavu.

Měření provedená na ternárním vzorku TiZrV_223 v průběhu první aktivace jsou srovnávána s průběhy poměrů při ohřevu jednotlivých čistých kovů (kapitola 9.2). Vý-



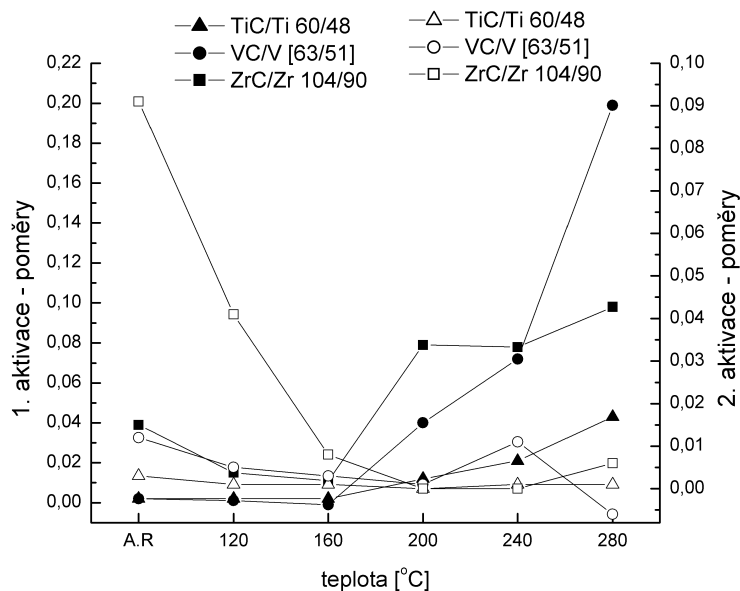
a)



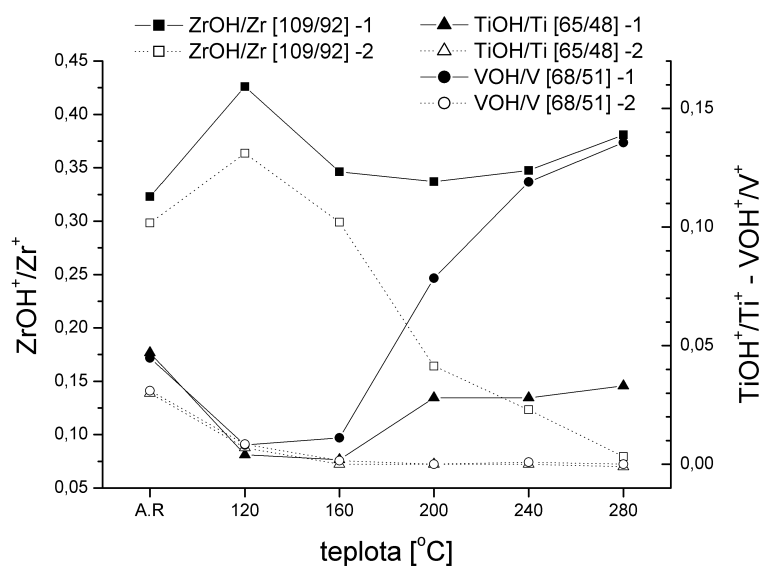
b)

Obrázek 9.15: Souhrn průběhů oxidických a hydridových poměrů při aktivaci vzorku Ti-ZrV_223a (30:30:40).

sledky měření a srovnání průběhů jsou publikovány ve článku [48], který je přiložen k této práci v kapitole 9.6.



a)



b)

Obrázek 9.16: Souhrn průběhů hydroxylových a karbidových poměrů při aktivaci vzorku TiZrV_223a (30:30:40).

Část IV

Závěr

V provedených experimentech bylo zkoumáno 9 vzorků nevypařovaných getrů na bázi Ti, Zr a V metodou SIMS. Získané výsledky byly porovnávány mezi sebou a také s dalšími měřeními provedenými kolegy z KEVF i výsledky dostupnými z literatury. Srovnávací měření byla provedena většinou metodami XPS, SRPES, AES, LEIS a pod.

Vzorky byly připraveny magnetronovým naprašováním v CERN (planární magnetron) a na KEVF (koaxiální magnetron) na substrátech z OFHC (CERN) a nerezové oceli (KEVF) viz kap. 6. Stechiometrie vzorků byla zjišťována pomocí XPS.

Pro jednotlivá měření bylo použito jedno ze dvou schémat průběhu aktivace - postupná (kap. 7.1) nebo průběžná (kap. 7.2). Vzorek TiZrV_03 byl aktivován a sledován podle obou schémat.

Presentované výsledky byly z velké části publikovány ve čtyřech člancích přiložených v závěru této práce kapitole 9.6.

Bylo prokázáno, že metoda SIMS je vhodná ke zkoumání průběhu aktivace nevypařovaných getrů. Při porovnávání poměrů signálů sloučeniny a příslušného kovu můžeme zjišťovat vývoj signálu nezávisle na změně lokální výstupní práce. Je tedy možné srovnávat výsledky pro jednotlivé kovy a měření.

Většina zkoumání proběhla za podmínek statického měření metodou SIMS - SSIMS, kdy je hustota a energie primárních iontů tak malá, že ovlivňuje povrchovou vrstvu v zanedbatelné míře. Měření tak poskytují extrémně povrchovou informaci pouze z poslední atomární vrstvy. Na rozdíl od většiny elektronových a fotonových spektroskopí běžně používaných pro zkoumání aktivace getrů, měření SSIMS poskytuje povrchovou informaci pouze o vývoji složení rozhraní, které ovšem z velké části určuje aktivitu getru. Hloubkovou informaci o stavu podpovrchových vrstev, které ovlivňují celkové chování getrové vrstvy, lze získat pomocí metody DSIMS. Použitím vyšších proudových hustot i energií primárního svazku v metodě DSIMS je vzorek znatelně odprašován a v průběhu času se detekují částice pocházející z hlubších vrstev vzorku.

Výsledky měření SIMS lze velmi dobře srovnat s výsledky z metody SRPES, která pomocí změny energie primárních fotonů může upravovat informační hloubku a tedy profilovat vrstvu NEG.

Sledováním vývoje poměrů oxidů v závislosti na teplotě je možné sledovat redukci povrchové vrstvy, která vypovídá o aktivitě getru. Za teplotu aktivace se považuje dosažení minima příslušného poměru. Měření SIMS umožňuje separovat teplotní vývoje jednotlivých kovů a rozeznat rozdíly v teplotě aktivace jednotlivých komponent NEG. Při měření binárních getrů ZrV 9.3 bylo např. pozorováno, že vanad je aktivován při nižší teplotě než zirkon což je v souladu s experimenty provedenými pomocí XPS a SRPES. Měření aktivace metodou SIMS také prokázala přítomnost zbytkových oxidů v povrchové vrstvě aktivovaného getru i při teplotě 280°C, kdy jsou již NEG vrstvy aktivované a aktivně čerpají plyn. Zbytkové oxidy jsou přítomny předně v posledních

povrchových vrstvách, což bylo prokázáno při profilování aktivované vrstvy TiZrV metodou DSIMS.

Poměry signálů hydridů (MH/M) informují o aktivitě povrchové vrstvy. Nárůst poměrů hydridů koresponduje s úbytkem povrchových oxidů a tím i s čerpáním zbytkové atmosféry. Měření metodou SIMS koresponduje jak s měřeními teplotní závislosti koeficientu ulpění pro vodík tak s měřením teplotní závislosti čerpací rychlosti pro vodík provedených v CERN [16].

Při proměňování vývoje karbidových poměrů byl zjištěn prudký nárůst při teplotě nad 160 - 200°C. Tento nárůst je zapříčiněn tvorbou karbidů kovů při reakci kovů se zbytkovým uhlíkem pocházejícím z uhlíkatých adsorbátů přítomných na povrchu na začátku ohřevu. Z literatury je popsána jak tvorba karbidů tak i jejich koncentrace v podpovrchové vrstvě, kde významně nedegradují čerpací vlastnosti getrové vrstvy.

Bylo provedeno také několik srovnávacích měření vývoje při první a druhé aktivaci. Z naměřených průběhů příslušných poměrů jsou vidět odlišnosti v chování vrstvy. Většinou byl potvrzen teplotní posuv jednotlivých dějů souvisejících s aktivací k vyšší teplotě. Pro dosažení stejných parametrů aktivované vrstvy je třeba dosáhnout vyšší teploty, což souhlasí s měřeními uveřejněnými v článku [15]. Některé odlišnosti v průbězích jsou pravděpodobně zapříčiněné změnami vrstvy souvisejícími s relaxací naprášené vrstvy v průběhu prvního aktivačně-desorpčního cyklu. Sledování vývoje parametrů vrstvy v závislosti na počtu cyklů je velmi významné pro zjištění mezí použitelnosti getru v systémech z občasným zavzdušněním.

Provedenými měřeními metodou SIMS a jejich srovnáním s měřeními provedenými jinými autory bylo zjištěno, že metoda SIMS, jak ve statické (SSIMS) tak i dynamické variantě (DSIMS), je velmi vhodnou metodou pro studium aktivace vrstev nevypařovaných getrů. S výsledky z elektronových a fotonových spektroskopií poskytuje ucelený obraz o průběhu celého aktivačně - čerpacího cyklu a tak umožňuje získat dostatek informací pro další vývoj vhodných slitin vrstev NEG.

Část V

Literatura

Literatura

- [1] Ponec V., Knor Z., Černý S. *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, Praha, 1968.
- [2] Redhead P.A. *Vacuum*, 53:137, 1999.
- [3] Jr. Yates J.T. *Experimental Innovations in Surface Science*. Springer - Verlag, New York, 1998.
- [4] Pirani M. and Yarwood J. *Principles of Vacuum Engineering*. Chapman and Hall, London, 1963.
- [5] James M. Lafferty. *Foundations of Vacuum Science and Technology*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998.
- [6] Groszkowski J. *Technika vysokého vakua*. SNTL, Praha, 1981.
- [7] Pátý L. *Fyzika nízkých tlaků*. ACADEMIA, Praha, 1968.
- [8] Gröbner O. *Vacuum*, 43:27, 1992.
- [9] Lukáč P. and Morva I. *Zpravodaj ČVS*, 12:7, (2004).
- [10] Benvenuti C. *CERN internal report*, page 200, 1998.
- [11] Benvenuti C. *Nucl. Instr. Meth.*, 205:391, 1983.
- [12] C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta and L. Rosai. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18:1117, 1981.
- [13] Benvenuti C. and Chiggiato P. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14:3278, 1996.
- [14] Benvenuti C., Escudeiro Santana A., Ruzinov V. *Vacuum*, 60:279–284, 2001.
- [15] Benvenuti C., Chiggiato P., Costa Pinto P., Escudeiro Santana A., Hedley T., Mongelluzzo A., Ruzinov V., Wevers I. *Vacuum*, 60:57, 2001.

- [16] , Ruzinov V., Scheuelrein C. , Tadorelli M. Benvenuti C., Chiggiato P., Mongelluzzo A. ,Prodromides A. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19:2925, 2001.
- [17] Benvenuti C., Chiggiato P., Costa Pinto P., Prodromides A., Ruzinov V., Wevers I. *Vacuum*, 71:307–315, 2003.
- [18] M. Ferris. Neg pumps: Magic in the vacuum chamber? *Vacuum Technology and Coating*, 3:52–59, 2002.
- [19] Benvenuti C., Chiggiato P., Cicoira F., Ruzinov V. *Vacuum*, 50:57, 1998.
- [20] della Porta P. *Vacuum*, 47:771, 1996.
- [21] Caloi R.M. and Carreti C. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 16(3):1991, 1998.
- [22] Mazza Francesco. *SAES information materials*, 2002.
- [23] J. Jarvis et al. *Semiconductor International*, 20:305, 1997.
- [24] D. Sparks,S. Massoud-Ansari, N. Najafi. *IEEE transactions on Advanced Packaging*, 26, 2003.
- [25] D. Sparks,R. Smith,M. Straayer, J. Cripe, R. Schneider, S. Massoud-Ansari, N. Najafi. *Proceedings of The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, June 8-12, 2003*, page 300, 2003.
- [26] Briggs D. and Seah M. P. *Practical Surface Analysis*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1992.
- [27] Rivière J. C. and Myhra S. *Handbook of Surface and Interface Analysis*. Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [28] Rabalais J.W. *Low Energy Ion-Surface Interactions*. Wiley, Chichester, 1994.
- [29] Smith D. *Thin-film Deposition. Principles and Practice*. McGraw-Hill, Inc., New York, 1995.
- [30] Peter Sigmund. *Physical Review*, 184:383, 1969.
- [31] Technical Team. *Users Guide QMS 200 Prisma*, 1999.
- [32] Physical Electronics Division. *MODEL 06-600 Spherical Capacitor Analyzer - Technical manual*. Perkin Elmer, 1988.
- [33] Alexandra Prodromides. *Doctoral Thesis*. EPFL, Lausanne, 2002.

- [34] Prodromides A., Scheuerelein C., Taborelli M. *Vacuum*, 60:35, 2001.
- [35] Benvenuti C., J.M. Cazeneuve, Chiggiato P., Cicoira F., A. Escudero Santana, Johánek V., Ruzinov V., Fraxedas J. *Vacuum*, 51:219, 1999.
- [36] Mašek K., Šutara F., Skála T., Drbohlav J., Veltruská K., Matolín V. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 21:797, 2003.
- [37] Matolín V., Mašek K., Matolínová I., Skála T., Veltruská K. *Applied Surface Science*, 235:202–206, 2005.
- [38] Matolín V., Dudr V., Fabík S., Cháb V., Mašek K., Matolínová I., Prince K. C., Skála T., Šutara F., Tsud N., Veltruská K. *Applied Surface Science*, 234:106–112, 2005.
- [39] Winter M. Webelements.com, the periodic table on the www, 2007. <http://www.webelements.com/>, [Online; accessed 10-April-2007].
- [40] Wikipedia Team. Wikipedia, the free encyclopedia, 2007. <http://www.wikipedia.org/>, [Online; accessed 10-April-2007].
- [41] Matolín V., Rebholz M., Kruse N. *Surface Science*, 245:233–243, 1991.
- [42] Matolín V., Gillet E. *Surface Science*, 238:75, 1990.
- [43] Brown A., Vickerman J.C. *Surface Science*, 124:267, 1983.
- [44] Brown A., Vickerman J.C. *Surface Science*, 151:319, 1985.
- [45] Henderson M.A. *Surface Science Letters*, 343:L1156, 1995.
- [46] Hardeveld R.M., Santen R.A., Niemantsverdriet J. W. *Surface Science*, 369:23–35, 1996.
- [47] Mašek K., Drbohlav J., Matolínová I. and Matolín V. *Vacuum*, 80:47, 2005.
- [48] Drbohlav J. and Matolín V. *Vacuum*, 71:323, 2003.
- [49] Fabík S., Cháb V., Dudr V., Mašek K., Prince K.C., Šutara F., Veltruská K., Tsud N., Vondráček M., Matolín V. *Surface Science*, 566-568:1246, 2004.
- [50] Šutara F., Matolínová I., Skála T., Mašek K., Matolín V. *Vacuum*, 74:305, 2004.
- [51] Matolín V., Drbohlav J., Mašek K. *Vacuum*, 71:317, 2003.
- [52] Benvenuti C., Francia F. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 6:2528, 1998.

Část VI

Přílohy a dodatky

9.5 Zkratky

SIMS	- spektroskopie sekundárních iontů (Secondary Ion Mass Spectrometry)
SEM	- skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
OFHC	- bezkyslíkatá měď (oxygen free high conductivity copper)
EDX	- energy dispersive X-ray spectroscopy
XPS	- rentgenovská fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
CSEM	- calotest - test tloušťky vrstvy
SRPES	- synchrotronová fotoelektronová spektroskopie (Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy)
LEIS	- rozptyl pomalých iontů (Low Energy Ion Spectroscopy)
RGA	- analyzátor zbytkové atmosféry (Residual Gas Analyser)
LN ₂	- tekutý dusík
NEG	- nevypařovaný geter (Non Evaporable Getter)
AES	- Augerova elektronová spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy)
CERN	- Evropská laboratoř částicové fyziky (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire)
LHC	- Velký hadronový urychlovač (Large Hadron Collider)
LEP	- Velký elektronově - pozitronový urychlovač (Large Electron - Positron collider)
UHV	- Velmi vysoké vakuum (Ultra high vacuum)
XHV	- Extrémně vysoké vakuum (Extreme high vacuum)
QMS	- Kvadrupólový hmotový spektrometr (Quadrupole mass spectrometer)
XRD	- Rozptyl rentgenovského záření (X-Ray Diffraction)
PVD	- Physical Vapour Deposition
IR	- Infra-červené světlo (Infra Red)
TDS	- Termodesorpční spektroskopie (Thermo Desorption Spectroscopy)
AMU	- Atomová hmotnostní jednotka (Atomic Mass Unit)
A.R.	- prvotní stav vzorku (As Received)
M	- kov
MX	- fragment kovové sloučeniny

9.6 Přiložené publikace

Součástí disertační práce jsou následující přiložené publikace:

1. K. Mašek, F. Šutara, J. Drbohlav, T. Skála, K. Veltruská and V. Matolín: XPS and Static SIMS study of activation mechanism of Zr-V low activation temperature non-evaporable getter films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, 797 (2003)
2. J. Drbohlav, V. Matolín: Static SIMS study of Ti, Zr, V and Ti-Zr-V NEG activation, *Vacuum* 2003, 71, 323
3. V. Matolín, J. Drbohlav, K. Mašek: Mechanism of non-evaporable getter activation XPS and static SIMS study of Zr44V56 alloy, *Vacuum* 2003, 71, 317
4. J. Drbohlav, I. Matolínová, K. Mašek and V. Matolín: SIMS study of Ti-Zr-V NEG thermal activation process, *Vacuum* 2005, 80, 47