621.521(023)

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГО ВАКУУМА *)

Т. Том

Объединяя магниторазрядные и геттерные насосы и переводя в вакуумной камере газ в твердую фазу, можно легко получать высокий вакуум порядка 10^{-11} *тор.*

Все больше и больше областей науки и техники испытывают нужду в высоком вакууме. В ускорителях высокой энергии посторонние молекулы замедляют пучок ускоряемых частиц. В масс-спектрометрах атмосферные газы маскируют свойства исследуемого образца. Примеси изменяют электрические свойства пленок, получаемых в вакуумных установках.

---

*) Theodor Tom, Pumping by Chemical Means, Phys. Today 25(8), 32 (1972). Перевод Н. И. Гинзбург.

Теодор Том — сотрудник «Vceco Instruments Inc.» в Саннивейл, Калифорния (США).

Аналогичные помехи возникают при моделировании космоса, в физике поверхностей, при термоядерных исследованиях, при определении и контроле загрязнения атмосферы, в аналитической аппаратуре и во многих других областях.

Вакуум можно получать двумя способами. Первый способ —«физическое» удаление газа из камеры. Это достигается с помощью механических насосов, производящих откачку от атмосферного давления до 10^{-3} *тор* и ниже, и с помощью насосов, работающих на принципе передачи импульса, таких, как турбомолекулярные насосы. Второй способ — химический, при котором газ внутри камеры переводится в твердое состояние. Такое изменение фазы достигают с помощью магниторазрядных (ионно-сорбционных) и геттерных насосов. Эти насосы относительно новые и незнакомые и мы обсудим некоторые процессы, с помощью которых производится откачка как магниторазрядными, так и геттерными насосами, и остановимся на их преимуществах.

Часто магниторазрядные и геттерные насосы используют одновременно, так как способность первых откачивать инертные газы дополняется быстрой откачкой активных газов последними. Оба типа насосов особенно эффективны на последней стадии откачки — при работе с низкими давлениями. Диффузионные масляные насосы и турбомолекулярные насосы нужно использовать при длительной работе с высоким давлением (выше 10^{-5} *тор*). Насосы, основанные на использовании химических реакций с переводом газа в твердую фазу, просты в эксплуатации, поскольку не имеют подвижных частей, не производят шума и поддерживают вакуум даже при перерыве в подаче энергии, если, конечно, в вакуумной камере нет течи. Каждый из этих насосов представляет собой по существу черный ящик с выключателем: после щелчка выключателя требуемый вакуум достигается за сравнительно короткое время. Возникающие при работе трудности можно свести к минимуму, выбирая соответствующую конструкцию и правильный режим работы. И последнее преимущество насоса этого типа — обеспечение чистого вакуума, свободного от миграции масла и углеводородов в рабочий объем.

РАЗРЯД ПЕННИНГА

В основе магниторазрядных насосов лежит откачное действие разряда Пеннинга при холодном катоде (рис. 1). Между двумя плоскими катодами располагается анодная конфигурация. Когда при давлениях порядка 10^{-3} *тор* на анод подается высокое напряжение, электроны, образуемые космическими лучами или появляющиеся в силу каких-либо других случайных обстоятельств, немедленно перемещаются к аноду. На своем пути они при столкновении с молекулами газа ионизуют последние. С понижением давления разряд гаснет, поскольку число возникающих при соударениях электронов зависит от частоты соударений. Тогда количество собирающихся у анода электронов начинает превышать число образующихся электронов, и разряд затухает. Если, однако, приложить аксиальное магнитное поле (см. рис. 1), то возникающая при этом радиальная сила не дает электронам скапливаться у анода. Находясь в магнитном поле, электроны движутся по винтовой линии и, осциллируя между двумя катодами, увеличивают число ионизующих соударений, приводящих к образованию электронов. В результате быстро возникает пространственный заряд с электронной концентрацией, достигающей 10^{10} *см*$^{-3}$. Такую концентрацию можно получить даже при очень низких давлениях [1]. Проводя исследования в нашей лаборатории, мы обнаружили, что разряд Пеннинга не исчезает даже при давлениях ниже 10^{-12} *тор*.

Разряд Пеннинга вызывает целый ряд процессов, которые можно использовать для удаления частиц газа из газообразной фазы (см. четыре стадии, изображенные на рис. 1). Сначала молекулы газа ионизуются (рис. 1, *а*). Возникающие ионы ускоряются электрическим полем и бомбардируют один из катодов. В обычном ионном насосе эти катоды делаются из титана. Когда ускоренный ион сталкивается с катодом, он «выбывает» из него атом титана (рис. 1, *б*). Число атомов титана, распыляемых под углом θ к нормали пропорционально cos θ, поэтому большая часть атомов достигает противоположного катода. Затем эти частицы вновь распыляются и в конце-концов оседают на поверхности анода, образуя непрерывно пополняемую тонкую пленку. Если пленка состоит из вещества, легко вступающего в реакции, каковым и является титан, то происходит хемисорбция вступающих с ним в контакт молекул активного газа (рис. 1, *в*). Однако инертные газы не вступают в реакции, и их откачка происходит в основном в результате «замуровывания» или внедрения в катод (этот процесс будет описан ниже; рис. 1, *г*).

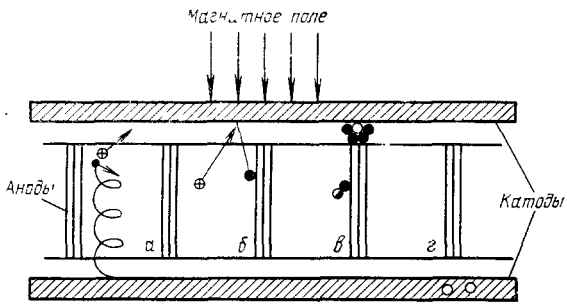

Рис. 1. Разряд Пеннинга при холодном катоде — основной механизм откачки в магниторазрядном насосе.

а) Электроны (маленький темный кружок) движутся по винтовой линии в магнитном поле и ионизуют молекулы газа; *б*) ионы (+) выбивают атомы титана (темные кружки) из катода; *в*) титан образует пленку на аноде и соединяется с молекулами газа (полузалитый кружок); *г*) атомы инертного газа (светлые кружки) откачиваются в результате процесса «замуровывания» ионов.

Большинство газов земной атмосферы химически активно. К этим газам относятся азот, кислород, окись углерода, углекислый газ, водяные пары, водород и легкие углеводороды. Бо́льшая их часть легко вступает в реакцию с тонкой титановой пленкой, образуя окиси, нитриды и карбиды титана, которые не разлагаются до очень высоких температур. Нитрид титана, например, устойчив до 3000 °С. Таким образом, откачка таких активных газов постоянна и необратима. Молекулы газа, не вступающие легко в реакции с титаном, такие, как углеводороды, и более тяжелые сложные молекулы в результате сильного разряда диссоциируют на мелкие фрагменты («раскалываются»). Затем эти фрагменты с легкостью хемисорбируются тонкой пленкой.

Единственный газ, вызывающий трудности,— водород, но эти трудности возникают, когда производится откачка только одного водорода. Водород плохо распыляет электроды, поскольку его масса очень мала. Если в процессе распыления не участвуют более тяжелые молекулы, то водород в большом количестве хемисорбироваться не может. Однако молекулы водорода столь малы, что они легко диффундируют в твердый катод. Инжекция молекул с последующей их диффузией в твердое тело — основной механизм откачки водорода. Этот метод весьма эффективен, хотя и не лишен некоторых недостатков. Одна из трудностей возникает, когда скорость инжекции превышает скорость диффузии; в этом случае процесс откачки становится неуправляемым. Обычно непрерывную откачку чистого водорода при давлениях, превышающих 10^{-5} *тор*, в течение длительного времени производить не рекомендуется. При длительной откачке водорода может возникнуть и другая трудность. Внедрение водорода в титан приводит к неоднородному расширению катода. В некоторых случаях катод

столь сильно коробится, что возникает его замыкание с анодом. Эту трудность можно преодолеть, выбирая соответствующую конфигурацию катодов и анодов. Обычно при откачке водорода магниторазрядный насос очень эффективен, если заранее известны пределы его применимости. Можно, например, непрерывно откачивать поступающий водород при давлении 10^{-6} *тор* в течение 50 000 часов, пока скорость откачки не упадет до 60% от своего начального значения. После этого катоды насоса обезгаживают с помощью нагрева. В процессе обезгаживания выделяющийся водород нужно откачивать дополнительным насосом.

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Для откачки инертных газов, таких, как аргон, гелий, неон, криптон и ксенон, используют совсем другие процессы. В данном случае титан непригоден и хемисорбция инертных газов на поверхности анода происходить не может. Они также не вступают в реакцию с катодом. Инертные газы откачиваются главным образом в результате их инжекции в катод с последующей окклюзией тонкой пленкой, наносимой в процессе откачки. Этот процесс называют внедрением или «замуровыванием» ионов.

Рассмотрим пучок ионов, приближающийся к катоду. Ионы с энергией, достаточной для проникновения в катод, но недостаточной для его распыления, застревают в катоде. Однако в процессе непрерывного распыления поверхностные слои катода снимаются и в конце-концов возникает реэмиссия застрявших там ионов. На первый взгляд кажется, что инертные газы откачать невозможно. К счастью, ионный пучок в камере Пеннинга столь хорошо фокусируется, что ионам, отклоняющимся в сторону от оси камеры, просто не хватает энергии, чтобы вызвать распыление. Примерно от 10 до 20% поверхности катода не участвует в процессе распыления. На эту поверхность непрерывно будет наноситься вещество, распыляющееся с противоположного катода. Именно эти части поверхности катодов необратимо поглощают большую часть инертных газов [2]. Некоторые инертные газы откачиваются также анодом. Откачка анодом имеет, возможно, место для нейтральных частиц с высокой энергией и происходит в результате соударения и окклюзии с напылением тонкой пленки. Нейтральные частицы с высокой энергией могут возникнуть в процессах с переносом заряда (т. е. с перезарядкой) или при обратном рассеянии падающих на катод ионов. Такая откачка анодом предлагается как основной механизм откачки инертных газов с помощью магниторазрядных насосов [3].

Скорость откачки инертных газов существенно ниже скорости откачки активных газов. Например, скорость откачки аргона составляет около 1% скорости откачки воздуха. Но эта скорость в большинстве случаев вполне адэкватна, поскольку в атмосфере содержится только 1% аргона. С другой стороны, когда нужно откачивать большие количества инертных газов или когда откачивают непрерывно поступающие инертные газы, в обычном ионном насосе возникает неустойчивость (так называемая «аргонная неустойчивость»). Начинаются большие колебания давления, возникающие в результате реэмиссии инертных газов. Эти колебания по природе своей периодичны, их период и амплитуда зависят от уровня рабочего давления. Колебания могут возникнуть даже при откачке натекающего воздуха, содержащего 1% аргона.

За последние несколько лет делалось много попыток решить проблему откачки инертных газов. Среди них — ионный насос триодного типа [4], изображенный на рис. 2. Здесь обычный титановый массивный катод заменен на полупрозрачную титановую сетку. Кроме того, на катоды подается

обычно высокое отрицательное напряжение, а анод и корпус насоса заземляются. В силу полупрозрачной структуры катода непрерывный поток ионов движется к стенкам насоса. Проходя мимо катода, эти ионы замедляются и достигают стенки с очень небольшой или нулевой энергией. Следовательно, они либо совсем не вызывают распыления, либо вызывают его в незначительной степени. Однако ионы, сталкивающиеся с сеточным катодом, вызывают сильное распыление, поскольку падают под большими углами. Они выбивают большое количество атомов титана, которые оседают в виде пленки на стенке насоса, покрывая попавшие туда ионы инертного газа. Трехэлектродный насос стабилизирует откачку инертных газов (если откачка не ведется слишком долго) и существенно увеличивает относительную скорость их откачки. Например, скорость откачки аргона может составлять от 25 до 30% скорости откачки воздуха.

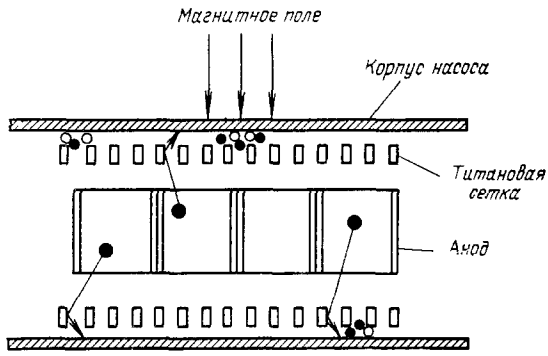

Рис. 2. В трехэлектродном насосе титановый массивный катод заменен на титановую сетку. Скорость распыления увеличивается в результате углового соударения молекул газа с сеткой. Ионы инертного газа (темные кружки) и атомы титана (светлые кружки) внедряются в стенку насоса.

Другой способ — дифференциальный ионный насос [5], в котором один из титановых катодов (см. рис. 2) заменяется танталовым. Тантал обладает весьма полезными свойствами: когда его поверхность подвергается бомбардировке падающими под углом ионами, его распыление быстро растет. В результате на всех поверхностях катода тонкая пленка образуется быстрее и значительно эффективнее покрывает внедрившиеся в катод ионы с недостаточной энергией. Такой насос стабильно откачивает инертные газы до тех пор, пока не выходит из строя. Скорость откачки инертных газов повышается и достигает 25—30% скорости откачки воздуха. Оба эти ионных насоса — и дифференциальный и трехэлектродный — широко используются в технике.

Работа любого магниторазрядного насоса зависит от скорости распыления: чем быстрее наносится пленка, тем быстрее эта пленка сорбируется или откачивает газ. Скорость распыления зависит от числа образующихся ионов и от их энергии. Однако энергетический спектр ионов полностью определяется подводимой мощностью, поэтому скорость распыления зависит лишь от скорости образования ионов. К сожалению, с понижением давления уменьшается число ионизованных молекул газа, и производительность насоса падает. Этот недостаток был недавно устранен с помощью вспомогательного аксиально расположенного источника ионов [6]. Этот ионный источник, заменяющий один из катодов на рис. 1, содержит в своем составе легко испаряющийся металл [6]. При разряде происходит локальный нагрев катода, приводящий к появлению большого числа атомов металла в парообразной фазе. Эти атомы ионизуются электронным пространственным зарядом и, ускоряясь, бомбардируют катоды. Дополнительные ионы ускоряют распыление, а следовательно, и откачку газа. Для увеличения распыления катод конструируется таким образом, чтобы бомбардируемые поверхности располагались под углом к падающим ионам. При этом откачка инертных газов улучшается в такой же степени, как и их откачка с помощью дифференциальных и трехэлектродных насосов.

ТОКИ УТЕЧКИ

Все описанные устройства весьма эффективны для создания вакуума и не требуют большого ухода. Но время от времени после длительного их использования возникают некоторые осложнения. Одно из них — ток утечки. Этот ток возникает, когда образуется пленка на керамических изоляторах. Это случается редко, поскольку в большинстве случаев изоляторы в ионных насосах экранируются с помощью канавок, которые препятствуют образованию проводящей пленки. Если же такая пленка возникает, изоляторы нужно сменить. Более распространенная утечка тока возникает в результате автоэлектронной эмиссии. Электрическое поле увеличивается или в результате роста «усов» (whiskers), возникновение которых характерно для разряда Пеннинга, или в связи с неоднородностями поверхности, образующимися при непрерывной бомбардировке электродов ионами. Иногда электрическое поле возрастает на два порядка. Наличие сильного поля снижает поверхностный потенциальный барьер, что приводит к туннелированию электронов.

Утечку тока можно определить с помощью графика Фаулера — Нордгейма. Прямая линия зависимости напряжения от тока на этом графике указывает на появление тока утечки, связанного с автоэлектронной эмиссией. Более простой способ обнаружения автоэлектронной эмиссии — изменение полярности элементов анода и катода, в результате чего ток, связанный с автоэлектронной эмиссией, должен исчезнуть, а омический ток утечки от полярности не зависит. Обычно от автоэлектронной эмиссии можно избавиться, увеличивая напряжение выше рабочего. Это высокое напряжение сжигает выступающие неровности. Другой способ — работать с магниторазрядным насосом в области тлеющего разряда при давлении около 10^{-3} *тор*. Этот разряд также уничтожает острые выступы на поверхности электродов. Время жизни насоса составляет от 20 000 до 50 000 часов непрерывной работы при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ *тор*. Особенно хороши ионные насосы для работы в области низких давлений, они тогда работают годами, не вызывая существенных осложнений. Ионные насосы оказались, например, пригодными в аналитических устройствах и в ускорителях высоких энергий.

Кроме магниторазрядных насосов, работающих на принципе распыления катода, существуют и другие типы ионных насосов, в основе которых лежит не распыление, а испарение (ионно-геттерные насосы). Один из них —«Орбитрон» [7], в котором электроны инжектируются в цилиндрическое электростатическое поле и собираются на аноде, изготовленном из титана и расположенном в центре цилиндра. Ударяясь об анод, электроны нагревают его до температуры испарения. Испаренный титан оседает на стенках цилиндра, образуя активную геттерную поверхность. Другое устройство — электро-ионный насос [8], в котором электроны, вращаясь вокруг четырех цилиндрических сеток, ионизуют молекулы газа. Чтобы вызвать испарение титана для создания геттерной поверхности, применяют контактный нагрев [9]. Однако ни одно из этих устройств не создает столь высокой ионизации, как при разряде в магнитном поле; поэтому в этих насосах ионная откачка малопроизводительна по сравнению с геттерной.

ГЕТТЕРНЫЕ НАСОСЫ

Для создания хорошей системы откачки ионные насосы часто объединяют с геттерными. Геттерная откачка возникает, когда в результате нагрева химически активного металла, каким является титан, до температуры испарения образуется геттерная пленка. Испаряющийся титан создает постоянно обновляемую тонкую пленку, которая при охлаждении до ком-

натных температур или ниже производит откачку в результате хемисорбции. Для нанесения тонкой пленки можно использовать различные способы испарения. Один из наиболее экономичных способов — омический нагрев. Обычно источником служит нить, изготовленная из активного металла или сплава [10]. Если на нить подать несколько сот ватт, то источник испаряется со скоростью от 0 до 250 *мг/час*. При таких скоростях наносится пленка, которая может обеспечить откачку наиболее активных газов со скоростью порядка тысячи литров в сек. Большинство изготовляемых промышленностью нагреваемых током испарителей содержат 1—2 *г* полезного титана. В зависимости от скорости испарения каждая нить работает от нескольких часов до нескольких недель.

Были предприняты попытки увеличить срок работы испарителей. В результате появились устройства, в которых испарение происходит в результате электронной бомбардировки. Нить из вольфрама располагается рядом с титановой мишенью. Если к мишени приложить напряжение в несколько тысяч вольт, на ней будут скапливаться электроны, испускаемые нитью. В зависимости от размера мишени и от приложенной мощности скорость испарения может достигать 1 *г/час*. Это соответствует скорости откачки, равной нескольким сотням тысяч литров газа в секунду. Испарители для электронной бомбардировки могут содержать до 100 *г* полезного титана. В зависимости от скорости испарения срок работы этих испарителей может длиться годами, что значительно превышает срок работы испарителей, нагреваемых током.

В других устройствах для получения тонкой пленки используется контактный нагрев и нагрев излучением [11]. Эти методы, однако, не очень эффективны, и следовательно, при одной и той же скорости испарения потребляют значительно больше мощности, чем испарители, нагреваемые током или электронной бомбардировкой.

Испаренная тонкая титановая пленка обладает большой скоростью сорбции для большинства химически активных газов, как азот, кислород, водород, окись углерода, углекислый газ и водяные пары. В большинстве случаев откачка этих газов стабильна и необратима; исключение представляет лишь водород. Откачка водорода необратима только в том случае, когда температура поверхности не растет, ибо в противном случае сорбированный при более низких температурах водород диффундирует наружу. При данной скорости испарения скорость сорбции зависит непосредственно от площади поверхности нанесенной пленки. Поэтому легче говорить о скорости откачки на единицу поверхности. Скорость откачки азота, например, изменяется примерно от 15 литров в секунду на кв. дюйм поверхности геттера при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ *тор* до 77 *л/сек·дюйм*^{2} при давлении $1 \cdot 10^{-10}$ *тор* и ниже. Скорость сорбции зависит от давления, так как наличие «откачивающих» точек (атомов титана) на поверхности изменяется с давлением. При низких давлениях молекулы газа, попадая на поверхность, встречаются по существу с монослоем атомов титана, каждый из которых пригоден для откачки. Таким образом, вероятность прилипания молекул велика. При более высоких давлениях молекулы газа сталкиваются на высоких скоростях. Поверхность насыщается быстрее, поэтому в каждое данное мгновение частицы газа могут использовать лишь часть монослоя титана.

Можно вывести уравнение, связывающее скорость насыщения вакантных мест (атомов титана), скорость пополнения вакантных мест (скорость испарения титана) и скорость столкновения с поверхностью молекул газа (она является функцией давления). Уравнение дает возможность установить скорость испарения для наиболее эффективного использования титана в заданных условиях. При давлениях ниже 10^{-7} *тор* в непрерывном испа-

рении нет необходимости. Большинство испарителей оборудуется включающими и выключающими счетчиками циклов. Время испарения подбирается таким образом, чтобы успевал образоваться монослой атомов титана, а за время, когда испаритель выключен, насыщается примерно половина монослоя. При таком режиме титан используется оптимально в течение длительного времени.

Другой способ повышения эффективности титана — охлаждение поверхности геттера до низких температур. Чем ниже температура поверхности, тем выше вероятность прилипания к ней молекул газа. Например, скорость внутренней откачки можно увеличить в десять раз, если охладить поверхность геттера от комнатной температуры до температуры жидкого азота (77 °К). Однако в случае откачки водорода скорость откачки не может превысить 77 *л/сек* на 1 дюйм^2 поверхности геттера, поскольку эта скорость соответствует максимальной скорости поступления газа на поверхность.

Геттерные насосы эффективно удаляют большинство химически активных газов, но совсем непригодны для откачки инертных газов и газов со сложной структурой молекул, какими являются углеводороды. С другой стороны, магниторазрядные насосы не очень эффективны при откачке больших объемов химически активных газов (поскольку распыление катода не является дешевым способом нанесения пленки и этим процессом нелегко управлять), но они эффективны для откачки инертных газов и углеводородов. Естественно поэтому объединять эти два способа откачки. Такая комбинированная система может производить откачку со скоростью сотен тысяч литров в секунду с достижением конечного вакуума ниже 10^{-12} *тор*. Задача ионного насоса — удаление инертных газов и разрушение сложных молекул. После этого продукты диссоциации легко хемисорбируются испаренной тонкой пленкой. Эта комбинация столь эффективна, что система со скоростью откачки в несколько тысяч литров в секунду легко откачивает 200-литровый объем от атмосферного давления до 10^{-7}*тор* за время, меньшее 5 минут (откачка до давления 10^{-3} *тор* обычно производится с помощью криосорбции, механических форвакуумных насосов или их комбинации). Конечный вакуум, равный 10^{-11} *тор* в термостойких системах, достигается без особых трудностей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Lange, J. Vac. Sci. Technol. 7, 228 (1970).
2. K. Kawasaki, T. Sugita, I. Kohno, J. Watanabe, N. Hayashi, J. Appl. Phys. 35, 479 (1964).
3. R. L. Jersen, Proc. of the 4th Intern. Vacuum Congress, 1968, p. 317.
4. W. M. Brubaker, Trans. of the 6th American Vacuum Society Symposium, L., Pergamon, 1960, p. 302.
5. T. Tom, B. D. James, J. Vac. Sci. Technol. 6, 304 (1969).
6. T. Tom, ibid. 9, 383 (1972).
7. R. A. Douglas, J. Zabritski, R. G. Herb, Rev. Sci. Instr. 36, 1 (1965) (см. перевод: Приб. научн. иссл. 36 (1) 1 (1965)).
8. D. R. Denison, D. G. Bills, Abstracts of the 13th American Vacuum Society Symposium, Pittsburg, Herbick and Held, 1966, p. 15.
9. K. A. Warren, D. R. Denison, D. G. Bills, ibid., p. 17.
10. C. F. Brothers, T. Tom, D. F. Munro, Trans. of the 10th American Vacuum Society Symposium, N. Y., Macmillan, 1963, p. 202.
11. D. J. Harri, T. W. Snouse, J. Vac. Sci. Technol. 9, 552 (1972).
12*. Ю. А. Карпов, Е. И. Контор, О. Н. Таленский, ПТЭ, № 2, 5 (1964) *).
13*. А. С. Назаров, Г. Ф. Ивановский, М. В. Кузнецов, ПТЭ, № 2, 102 (1966).

*) Литература, помеченная звездочкой, добавлена при переводе. (*Прим. ред.*)