



TECHNISCHE HOCHSCHULE MITTELHESSEN

**THM**

**CAMPUS  
FRIEDBERG**

**MND**

Mathematik, Naturwissenschaften  
und Datenverarbeitung

# Anwendung der Transmissionsmethode zur *in situ* Charakterisierung einer Ti-Zr-V NEG-Schicht

## Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur (FH)

von

**Denis Nordmann**

vorgelegt dem  
Fachbereich Mathematik, Naturwissenschaften und Datenverarbeitung der  
Technischen Hochschule Mittelhessen  
Studiengang Physikalische Technik

Diese Arbeit wurde durchgeführt am  
GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, Darmstadt

Referent der Arbeit: Prof. Dr. Hans-Justus Eifert  
Korreferentin der Arbeit: Dr. Maria Cristina Bellachioma

Friedberg, Oktober 2014

# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die eingereichte Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Friedberg, 28. Oktober 2014

Denis Nordmann

## Abstract

The Facility for Antiproton and Ion Research (FAIR) is a new accelerator complex for the research with antiprotons and ions, currently under construction at the Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt, Germany. The existing accelerator facility will be used as particle injector to the new SIS100/SIS300 synchrotron rings. In order to improve the beam lifetime and intensity of  $U^{28+}$  ions, ultra-high vacuum (UHV) base pressures in the range of  $p \approx 5 \cdot 10^{-12}$  mbar are foreseen.

In the context of the FAIR project, various upgrades of the existing SIS18 synchrotron vacuum system have been performed during the past shutdowns. The upgrades, which have been completed in 2009, included coatings of dipole and quadrupole magnet chambers with non evaporable getters (NEG). NEG bind reactive gas molecules on their surface either by chemical reaction or by allowing the gas molecules to diffuse into the bulk. Since the number of adsorption sites for gas molecules on the surface is limited, the pumping ability is reduced as the surface coverage increases. In order to restore the pumping, the NEG has to be heated in vacuum to dissolve the passivated layer into the bulk (activation process). The very low space requirements, the ability to pump reactive gases such as  $N_2$  or CO, low maintenance and low photon-, electron- and ion stimulated desorption are huge advantages of NEG coated chambers compared to the standard pumping concept in conductance limited vacuum systems.

The present thesis is aimed to study the behaviour of Ti-Zr-V NEG coated vacuum chambers for applications in the lower UHV regime. Three chambers, each 1 m long, were coated consecutively with Ti-Zr-V using the magnetron sputtering technique. During the sputtering process, small stainless steel samples were placed inside the chamber, close to the flanges, to be then analyzed *ex situ* using scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The coated vacuum chambers were assembled in a different setup, which allowed bakeout up to 300 °C, total and partial pressure measurements and gas injection through known conductances. The calibration of the instruments has been performed with the gas species which were used in the experiments, namely  $H_2$ , CO and  $N_2$ .

The Transmission Factor Method has been used to evaluate *in situ* sorption properties of the NEG coating. A Monte Carlo simulation was employed to obtain a correlation between the sticking coefficients and the pressure ratios at the gas inlet and a gauge at the end of the NEG chamber. The sticking coefficient of the NEG coating was then determined by extrapolating the measured pressure ratios to the simulation results. The pressure ratios were measured for each gas independently at room temperature after activation. The activation was done by heating the NEG coating stepwise from 200 °C to 300 °C for 24 h.

Additionally, a constant gas flow  $q_{CO}$  of CO was injected into the NEG chamber in order to saturate the film. During the injection, a slow progression of a pressure gradient in the axial direction of the NEG chamber has been observed.

## Zusammenfassung

Zur Zeit entsteht am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt ein neuer Beschleunigerkomplex, an dem mit Protonen, Antiprotonen und Ionen geforscht werden soll. Die bestehende Anlage der GSI soll dabei als Teilcheninjektor für die neue Beschleunigeranlage dienen. Um die Lebensdauer und Intensität von  $U^{28+}$ -Ionenstrahlen zu erhöhen werden in den beiden neuen Synchrotronringen SIS100/SIS300 Ultrahochvakua (UHV) im Bereich von  $p \approx 5 \cdot 10^{-12}$  mbar benötigt.

Während der Betriebsunterbrechungen in den Jahren 2006 bis 2009 wurden im Rahmen des Facility for Antiproton and Ion Research-Projekts (FAIR) die Vakuumsysteme der GSI-Beschleunigeranlage erneuert, wobei u. a. die ausheizbaren Vakuumkammern des SIS18 Synchrotronrings mit einem nicht verdampfenden Getter (non evaporable getter, NEG) beschichtet wurden. NEG binden reaktive Gasmoleküle an ihre Oberfläche und verringern somit die Teilchenanzahldichte im Rezipienten. Dies erfolgt entweder durch Chemisorption oder durch Physisorption, wobei im Falle der Physisorption die Gasteilchen in das darunterliegende Material (Bulk) diffundieren. Da die Anzahl der an der Oberfläche zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze begrenzt ist, nimmt die Getterfähigkeit mit dem Bedeckungsgrad ab. Eine Wiederherstellung der Getterfähigkeit wird durch thermisches Ausheizen im Vakuum (sog. Aktivierung) nahezu vollständig erreicht, wobei die an der Oberfläche gebundenen Moleküle in das Bulk diffundieren und Adsorptionsplätze freigeben.

NEG-beschichtete Vakuumkammern bieten zahlreiche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Pumpkonzepten in leitwertbegrenzten Vakuumsystemen. Neben dem geringen Platzbedarf besitzt eine NEG-Schicht gute bis sehr gute Pumpeigenschaften für reaktive Gase wie  $N_2$  oder  $CO$ , ist wartungsfrei und verringert die photonen-, elektronen- und ionenstimulierte Desorption bei Wechselwirkung von Strahlung und Materie mit den Vakuumkammerwänden.

Die folgende Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und *in situ* Charakterisierung einer Ti-Zr-V NEG-Schicht im Bereich des UHV. Hierzu wurden die Wände von drei 1 m langen Rohren im Gleichstrom-Magnetronsputtering-Verfahren mit einer ternären Komposition aus Titan, Zirkonium und Vanadium in Serie beschichtet. Die Qualität des neu erzeugten Ti-Zr-V Films wurde anhand von mitbeschichteten Proben *ex situ* nach verschiedenen oberflächenanalytischen Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

Die beschichteten Rohre wurden in einem Vakuumteststand installiert, welcher ausheizbar bis 300 °C war, Total- und Partialdruckmessungen sowie einen Gaseinlass durch Blenden mit einem bekannten Leitwert erlaubte. Die Kalibrierungen der verwendeten Ionisationsvakuummeter und des Quadrupol-Massenspektrometers wurden mit  $H_2$ ,  $CO$  und  $N_2$  durchgeführt.

Die *in situ* Charakterisierung der NEG-Schicht erfolgte mithilfe der Transmissionmethode. Anhand einer Monte-Carlo-Simulation wurde der Zusammenhang zwischen der Haftwahrscheinlichkeit der Schicht und dem Verhältnis der Drücke am Gaseinlass sowie am Rohrende in Form einer Kalibrierkurve hergestellt. Mithilfe dieser Kalibrierkurve sowie der experimentell ermittelten Druckverhältnisse wurde die Haftwahrscheinlichkeit für

---

das jeweilige Testgas ( $H_2$ , CO und  $N_2$ ) bei Raumtemperatur nach einem Aktivierungsvorgang bestimmt. In diesem Experiment wurden fünf Aktivierungen im Bereich von 200 °C bis 300 °C jeweils über eine Dauer von 24 Stunden durchgeführt.

Im Anschluss an die Transmissionsmessungen wurde ein zeitlich konstanter CO-Gasstrom  $q_{CO}$  in den Rezipienten eingelassen, um das Sättigungsverhalten der Ti-Zr-V Schicht zu studieren. Es konnte beobachtet werden, dass sich ein Druckgradient ausprägte, welcher sich in axialer Richtung durch das beschichtete Rohrsystem fortbewegte.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	NEG-Entwicklung in der Beschleunigertechnik . . . . .	1
1.2	Motivation und Aufgabenstellung . . . . .	3
1.3	Gliederung der Arbeit . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Vakuumphysikalische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1	Begriffe aus der kinetischen Gastheorie . . . . .	5
2.1.2	Begriffe der $pV$ -Stromstärke und des Leitwerts . . . . .	9
2.1.3	Molekulare Strömung durch Rohre und Blenden . . . . .	11
2.2	Vakuumerzeugung und -messung . . . . .	12
2.2.1	Pumpkonzept . . . . .	12
2.2.2	Druckmessung im Hoch- und Ultrahochvakuum . . . . .	13
2.3	Getter . . . . .	16
2.3.1	Wechselwirkungen an Oberflächen . . . . .	16
2.3.2	Gettermaterialien und -eigenschaften . . . . .	17
2.4	Nicht verdampfbare Getter . . . . .	18
2.4.1	NEG-Pumpmechanismus nach Benvenuti . . . . .	19
2.4.2	Vakuumeigenschaften von Ti-Zr-V NEG-Schichten . . . . .	21
2.5	NEG-Beschichtung . . . . .	25
2.5.1	Motivation . . . . .	25
2.5.2	Gleichstromsputtern . . . . .	25
2.5.3	Zylindrisches Magnetron . . . . .	27
2.5.4	NEG-Sputterparameter . . . . .	28
2.5.5	Einfluss der Sputterparameter auf die Morphologie . . . . .	28
2.6	Oberflächenanalytik . . . . .	30
2.6.1	Das Rasterelektronenmikroskop . . . . .	30
2.6.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	32
2.6.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Berechnungsmethoden und Simulationswerkzeuge</b>	<b>35</b>
3.1	Die Monte-Carlo-Methode . . . . .	36
3.1.1	MolFlow+ . . . . .	37
3.1.2	Die Transmissionsmethode . . . . .	38
3.1.3	Modellannahmen . . . . .	38
3.1.4	Simulationsergebnisse . . . . .	39

---

<b>4</b>	<b>Experimentelle Vorbereitung: Ti-Zr-V-Beschichtung und Oberflächenanalyse</b>	<b>40</b>
4.1	Rohrgeometrie und Reinigungsprozedur . . . . .	41
4.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	42
4.3	DC-Magnetronsputtering . . . . .	43
4.3.1	Beschichtung . . . . .	45
4.4	Oberflächenanalyse der NEG-Schicht . . . . .	47
4.4.1	Schichtdicke und Morphologie . . . . .	48
4.4.2	Elementare Zusammensetzung der Schicht . . . . .	51
4.4.3	Aktivierungsverhalten . . . . .	53
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	57
<b>5</b>	<b><i>In situ</i> Charakterisierung der Ti-Zr-V NEG-Schicht nach der Transmissionsmethode</b>	<b>58</b>
5.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	59
5.1.1	Vakuumerzeugung und Leitwertbegrenzung . . . . .	59
5.1.2	Gaseinlasssystem . . . . .	59
5.1.3	Heizkreis und Temperaturregelung . . . . .	60
5.1.4	Messelektronik und Datenerfassung . . . . .	60
5.2	Abschätzung der Messfehler . . . . .	61
5.3	Vorbereitungen . . . . .	62
5.3.1	Ausheizen mit partieller Aktivierung . . . . .	62
5.3.2	Kalibrierung des RGA . . . . .	63
5.3.3	Aktivierung der NEG-Schicht . . . . .	65
5.4	Transmissionsmessungen mit H <sub>2</sub> , CO und N <sub>2</sub> . . . . .	66
5.4.1	Experimentelle Prozedur . . . . .	66
5.4.2	Methodik der Berechnungen und Annahmen . . . . .	67
5.4.3	Ergebnisse der Transmissionsmessungen . . . . .	68
5.4.4	Abweichungen von der experimentellen Prozedur . . . . .	71
5.5	Sättigungsverhalten der NEG-Schicht . . . . .	72
5.5.1	Bestimmung der Getterkapazität . . . . .	72
5.5.2	Sättigungsverlauf innerhalb des NEG-Rohres . . . . .	74
5.6	Langzeiteffekte . . . . .	78
5.6.1	Massenspektrum . . . . .	78
5.6.2	Erreichbare Enddrücke . . . . .	79
5.6.3	Zeitlicher Verlauf des Methan-Signals . . . . .	80
5.7	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	81
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>82</b>
<b>A</b>	<b>NEG-Beschichtung und Oberflächenanalytik</b>	<b>85</b>
A.1	Bezeichnung der Heizkreise . . . . .	85
A.2	Einstellparameter des Rasterelektronenmikroskops . . . . .	86
A.3	XP-Spektren von Ti, Zr, V, C und O . . . . .	87
A.4	Ternäres Phasendiagramm . . . . .	90
<b>B</b>	<b>Tabellen mit Messdaten</b>	<b>91</b>
<b>C</b>	<b>LabVIEW Frontpanel und Blockdiagramm</b>	<b>95</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiele für die unterschiedlichen Möglichkeiten zum Pumpen von Beschleunigervakuumkammern. Abbildung nach [3]. . . . .	1
1.2	Aufbau der geplanten Beschleunigeranlage FAIR, die an die existierenden GSI-Beschleuniger angeschlossen wird [16]. Die Basisdrücke der jeweiligen Experimentiereinrichtungen sind aus [14] entnommen worden. . . . .	3
2.1	Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Stickstoff bei 296 K. Abbildung nach [23].	7
2.2	In Bild (a) ist das Modell der harten Kugeln dargestellt. In Bildern (b) und (c) wird das Konzept zur mittleren freien Weglänge veranschaulicht, wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung, die Pfeillängen die Geschwindigkeit der Gasteilchen andeuten. . . . .	8
2.3	Schematische Darstellung eines Vakuumsystems zur Erläuterung der Begriffe des Saugvermögens und des Leitwerts [24]. . . . .	9
2.4	Bild (a) zeigt die Winkelverteilung von ausströmenden Teilchen für Blenden unterschiedlicher Dicke. In Bild (b) ist die Molekularströmung eines Gasteilchens durch ein Kreisrohr mit $l \gg d$ dargestellt. Abbildung nach [27].	11
2.5	Saugvermögen $S_{SP}$ der Scrollpumpe (Typ Edwards XDS10) [28] und Turbomolekularpumpe $S_{TMP}$ (Typ Pfeiffer Vacuum HiPace 80) [29] für verschiedene Gase und Druckbereiche. Für die $S_{SP}$ -Kurve gilt die Skalierung auf der rechten Ordinate, für $S_{TMP}$ die linke Ordinate. . . . .	12
2.6	Prinzip eines Ionisationsvakuummeters mit Glühkathode [24]. A: Anode, K: Glühkathode mit Heizspannung $U_H$ , C: Kollektor, AMP: Verstärker. . .	13
2.7	Schematische Darstellung eines Extraktor-Ionisationsvakuummeters nach Redhead [27]. . . . .	14
2.8	Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers [24]. A: Anode, K: Glühkathode, F: Fokus, $U_H$ : Heizspannung, SEV: Sekundärelektronenvervielfacher. . . . .	15
2.9	Schematische Darstellung der Wechselwirkungsarten von Gasteilchen an einer Oberfläche. Abbildung nach [27]. . . . .	16
2.10	Schematische Darstellung des Gettermechanismus eines (a) verdampfbar und (b) nicht verdampfbar Getters [3]. . . . .	17
2.11	Qualitativer Verlauf des Saugvermögens von chemisorbierten Gasen (a) und von Wasserstoff (b) bei verschiedenen Temperaturen [27]. . . . .	18
2.12	Übersicht der Auswahl an verschiedenen Gettermaterialien [9, 27]. . . . .	19
2.13	(a) Schematische Darstellung des Schnitts durch einen St101 Getterstreifen. Bild (b) zeigt eine Modellvereinfachung der Getterschicht aus Bild (a). In (c) ist das Modell einer Pore aus Bild (b) dargestellt [3]. . . . .	20

2.14	Verlauf des Saugvermögens $S$ für CO in Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge $Q$ je Längeneinheit des St101 Getterstreifens [4]. . . . .	21
2.15	Vergleich zwischen gemessenen und berechneten $S(Q)$ -Kurven von $N_2$ [4]. Messwerte sind mit + gekennzeichnet, durchgezogene Linien sind Ergebnisse von Berechnungen. . . . .	21
2.16	Saugvermögen einer Ti-Zr-V NEG-Schicht in Abhängigkeit der sorbierten Gasmenge für $H_2$ , CO und $N_2$ [10]. Die Sorptionscharakteristik ist bezogen auf eine NEG-Beschichtung mit einer Substrattemperatur von 100 °C. . . .	22
2.17	Ternäres Diagramm der Ti-Zr-V Kompositionen mit unterschiedlich großen Kristallstrukturen [9]. Innerhalb des umrandeten Bereichs ist die mittlere Größe der Kristallite kleiner als 5 nm, außerhalb größer als 100 nm. . . . .	22
2.18	Performance-Vergleich zwischen Ti-Zr und Ti-Zr-V NEG [1]. . . . .	23
2.19	Änderung des $H_2$ -Sticking-Koeffizienten in Abhängigkeit der Belüftungszyklen [8]. Damit die Abnahme des Sticking-Koeffizienten kompensiert wird, muss die Aktivierungstemperatur stets erhöht werden. . . . .	24
2.20	Einfluss der Belüftungszyklen auf das Saugvermögen und die Getterkapazität von CO [9]. Die Kurve „I“ zeigt den $S(Q_{CO})$ -Verlauf vor dem Belüften, die mit „II“ gekennzeichneten Kurven wurden nach dem Belüften und nach einer entsprechenden Aktivierung (2 h) aufgenommen. . . . .	25
2.21	Prinzipiskizze eines planaren, diodenförmigen Sputtersystems. Abbildung nach [35]. Erklärungen der Abkürzungen im Text. . . . .	26
2.22	Schematische Darstellung einer Magnetron-Anordnung [35]. . . . .	28
2.23	Thornton-Modell des Einflusses zweier Sputterparameter auf die Morphologie der Schicht [35]. Der Pfeil zeigt auf die Struktur-Zone mit den in Abschnitt 4.3.1 verwendeten NEG-Beschichtungsparametern. . . . .	29
2.24	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops nach [26, 41]. . . .	30
2.25	Schematische Anordnung eines EDX-Spektrometers [40]. . . . .	32
2.26	Schematischer Aufbau einer XPS-Anlage [43]. . . . .	33
3.1	Prozedur des Monte-Carlos-Algorithmus veranschaulicht an einem Rohrmodell. . . . .	37
3.2	Berechnete Durchlaufwahrscheinlichkeiten für kreisrunde Rohre der Länge $L$ und Radius $R$ für verschiedene Haftwahrscheinlichkeiten $\alpha$ [47]. . . . .	37
3.3	CAD-Modell der in MolFlow+ verwendeten Vakuumkammer. . . . .	38
3.4	Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation. . . . .	39
4.1	Maße der Rohre zur Ti-Zr-V NEG Beschichtung. . . . .	41
4.2	Schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage. . . . .	42
4.3	Abbildung (a) zeigt die Position der Temperaturmessstellen der Beschichtungsanlage. In Abbildung (b) ist der Temperaturverlauf beim Beschichtungsvorgang von Rohr#3 dargestellt. Die Temperaturkurven in Abbildung (b) sind der Übersichtlichkeit halber in zwei Diagrammen dargestellt. . . .	44
4.4	Vergleich der Massenspektren vor und nach dem Ausheizen von Rohr#3. . .	45
4.5	Zeitlicher Verlauf des Drucks $p_{\text{sys}}$ in der Systemkammer und der RGA-Ionenströme $I$ von Krypton während eines Beschichtungsprozesses von Rohr#1. . . . .	46
4.6	Übersichtsbild der NEG-Schicht von R2S1. Der mit einem Rechteck markierte Bereich wird vergrößert und untersucht. ( $U = 18$ kV, Mag: $\times 450$ , Marker: 50 $\mu\text{m}$ , Spot Size: 36, WD: 16, Signal: SEI) . . . . .	49

4.7	Schichtdickenbestimmung der Ti-Zr-V-Schicht an einem der Risse. Die Schicht ist an dieser Stelle etwa 2 $\mu\text{m}$ dick. ( $U = 18 \text{ kV}$ , Mag: $\times 5500$ , Marker: 2 $\mu\text{m}$ , Spot Size: 36, WD: 16, Signal: SEI) . . . . .	49
4.8	Ergebnis der REM-Untersuchung zur Morphologie. In (a) und (c) sind die untersuchten Bereiche in Überblicksbildern dargestellt, die vergrößerten Bereiche sind markiert und in (b) und (d) sichtbar. . . . .	50
4.9	Qualitative Analyse der EDX-Spektren der Proben Rohr#1, Sample2 (oben), Rohr#2, Sample1 (mitte) und Rohr#3, Sample1 (unten). Im Bereich von 8 keV bis 20 keV sind keine weiteren Peaks zu finden. . . . .	51
4.10	Ergebnis der quantitativen EDX-Analyse. Die mittlere Zusammensetzung der NEG-Schicht ist $\text{Ti}_{31}\text{-Zr}_{26}\text{-V}_{43}$ (at.%). . . . .	52
4.11	Lage der Messpunkte von beschichteten Proben im ternären Diagramm, angegeben in at.%. Im markierten Bereich werden gute Gettereigenschaften und niedrige Aktivierungstemperaturen erwartet. . . . .	53
4.12	Vergleich der Überblicksspektren der Probe R1S1 vor der Aktivierung bei Raumtemperatur (RT) sowie nach der Aktivierung bei 250 $^{\circ}\text{C}$ (1 h). . . . .	54
4.13	Temperaturabhängiges Aktivierungsverhalten der Probe R1S1 für C und O. . . . .	55
4.14	Arrhenius-Plot der Aktivierungskurve. Die Unsicherheiten der Fitparameter sind in $\pm 1\sigma$ angegeben. . . . .	55
4.15	XPS-Analysenergebnis zur Oberflächenzusammensetzung der NEG-Schicht. . . . .	56
5.1	Schematischer Aufbau des Pumpstands zur Transmissionsmessung. . . . .	59
5.2	Schematische Darstellung der Messtechnik. . . . .	60
5.3	Bild (a) zeigt die schematische Darstellung der Belegung der Heizkreise. In Bild (b) ist das Temperaturprogramm der verschiedenen Heizzonen schematisch dargestellt. . . . .	63
5.4	Beispiel einer Kalibrierprozedur mit Stickstoff bei Raumtemperatur. An der linken Ordinate wird $p_{\text{EX4}}$ abgelesen, an der rechten Ordinate die Ionenströme $I_{14}$ und $I_{28}$ . . . . .	64
5.5	Ermittlung der Empfindlichkeiten für $\text{N}_2$ , CO und $\text{H}_2$ . . . . .	64
5.6	Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs für verschiedene Aktivierungszyklen ① bis ⑤. . . . .	65
5.7	Beispiel einer Transmissionsmessung mit $\text{H}_2$ . . . . .	67
5.8	Vergleich von Druckverhältnissen $R_p$ mit der Monte-Carlo-Simulation eines 3 m langen NEG-Rohres. Durch Projektion der $R_p$ -Werte auf die Kurve lassen sich die Sticking-Koeffizienten $\alpha$ ermitteln. In beiden Grafiken sind Maxima von $R_p$ aufgeführt. . . . .	68
5.9	Spezifisches Saugvermögen als Funktion der Aktivierungstemperatur (24 h) von $\text{H}_2$ . . . . .	69
5.10	Spezifisches Saugvermögen als Funktion der Aktivierungstemperatur (24 h) von $\text{N}_2$ . . . . .	70
5.11	Spezifisches Saugvermögen als Funktion der Aktivierungstemperatur (24 h) von CO. . . . .	70
5.12	Verlauf der Sättigungsmessung mit CO ( $T_{\text{act}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bei Raumtemperatur (296 K). Die Sättigung der NEG-Schicht ist anhand des Druckanstiegs von $p_{\text{RGA}}$ im Intervall III deutlich sichtbar. . . . .	72

5.13	Druckverhältnis $R_p$ als Funktion der sorbierten Gasmenge $Q_{CO}$ zur Abschätzung der Getterkapazität. Die Messung wurde bei Raumtemperatur (296 K) nach einer 24-stündigen Aktivierung bei $T_{act} = 300$ °C durchgeführt.	73
5.14	Zeitlicher Druckverlauf des Sättigungsexperiments im Intervall III und IV.	74
5.15	In Bild (a) ist eine Übersicht des zeit- und ortsabhängigen Druckverlaufs sichtbar, wobei die Druckmesswerte ( $N_2$ äq. bei 296 K) zur Darstellung auf einer linearen Skala logarithmiert worden sind. In Bild (b) wird die Druck-Zeit-Ebene aus Bild (a) senkrecht betrachtet. Die Schrittweite zwischen zwei benachbarten Konturlinien beträgt 0,2 m. . . . .	75
5.16	In Bild (a) ist das Druckprofil entlang der NEG-Kammer dargestellt. Die Schrittweite zwischen zwei benachbarten Konturlinien beträgt 0,2 h. In Bild (b) stellen die Konturlinien logarithmierte Druckmesswerte dar ( $N_2$ äq. bei 296 K), welche in Schritten von 0,2 gewählt worden sind. Mit dem wellenförmigen diagonalen Verlauf ist eine Druckfront angedeutet, welche über die Dauer von etwa 6 Stunden einen Weg von 3 m innerhalb der NEG-Kammer zurücklegt. . . . .	76
5.17	Vergleich der ermittelten Massenspektren bei Raumtemperatur innerhalb der NEG-Kammer für ein nicht ausgeheiztes, ein ausgeheiztes und ein NEG-aktiviertes System. . . . .	78
5.18	Gemessene Enddrücke in der Vorkammer ( $p_{VK}$ ) und in der NEG-Kammer ( $p_{NEG}$ ). . . . .	79
5.19	Qualitativer Verlauf der Ionenströme von $CH_4$ während der durchgeführten Experimente. U: nicht ausgeheizt, B: ausgeheizt, TR01 bis TR05: Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie dient der Augenführung. . . . .	80
A.1	XPS-Referenzspektren für Kohlenstoff und Sauerstoff. Einige Merkmale wie Photo-, Auger-, Energieverlustlinien und wie Röntgensatelliten sind angedeutet. Spektren entnommen aus [43]. . . . .	87
A.2	Überblicksspektren von Titan, Zirkonium und Vanadium in ihrer Reinform. Spektren entnommen aus [43]. . . . .	89
A.3	Beispiel zum Auslesen der Messpunkte in einem ternären Phasendiagramm.	90
C.1	LabVIEW-Frontpanel während einer Messung. . . . .	96
C.2	LabVIEW-Blockdiagramm des Programms zur PC-gestützten Aufnahme der Messwerte. . . . .	97

# Tabellenverzeichnis

2.1	Sputterausbeute für verschiedene Elemente bei 500 eV [35]. . . . .	27
4.1	Probenbeschriftung und durchgeführte Untersuchungen. . . . .	47
4.2	Ergebnisse der EDX-Analyse. . . . .	52
4.3	Ergebnis der quantitativen chemischen XPS-Analyse. . . . .	56
5.1	Angaben der relativen Messfehler für kommerziell erhältliche Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter [44]. . . . .	62
5.2	Berechnete Empfindlichkeiten für verschiedene Gase aus Kalibriermessungen. Die Unsicherheiten sind in $\pm 1\sigma$ angegeben. . . . .	65
5.3	Ergebnisse der Transmissionsmessungen für verschiedene Aktivierungstemperaturen (24 h) mit Angabe der Minima und Maxima der ermittelten Sticking-Koeffizienten. . . . .	69
A.1	Bezeichnung der Heizkreise mit Angaben zu Temperatur-Sollwerten für den Ausheiz- und Beschichtungsvorgang. Die Temperaturregelung wird von zwei Reglern vom Typ Feller CR10+ übernommen. Kanälen (1) bis (8) ist Regler Nr. 2 (Prozesskammer) zugewiesen, Kanäle (9) bis (16) sind am Regler Nr. 1 (Systemkammer) angeschlossen. . . . .	85
A.2	Übersicht der Bindungsenergien von Photolinien mit der höchsten Intensität. Werte entnommen aus [43]. . . . .	89
B.1	Numerische Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation aus Abschnitt 3.1.3 . .	91
B.2	Messdaten aus Transmissionsmessungen von H <sub>2</sub> . . . . .	92
B.3	Messdaten aus Transmissionsmessungen von CO. . . . .	93
B.4	Messdaten aus Transmissionsmessungen von N <sub>2</sub> . . . . .	94

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Absorptionswahrscheinlichkeit (Abschnitt 3)
$\alpha$	Sticking-Koeffizient, Haftwahrscheinlichkeit
$\alpha_f$	Haftwahrscheinlichkeit der flachen Oberfläche (Abschnitt 2.4.1)
$\alpha_v$	Haftwahrscheinlichkeit der zylinderförmigen Pore (Abschnitt 2.4.1)
$\beta$	Wahrscheinlichkeit der diffusen Reflexion
$\nabla n$	Gradient von $n$ , Nabla-Operator $\nabla$
$B$	Magnetische Flussdichte in T
$E$	Elektrisches Feld in V m <sup>-1</sup>
$j$	Teilchenstromdichte in m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
$\Delta E$	Intervall der kinetischen Energie in eV
$\Delta I_{+,abs}, \Delta I_{+,rel}$	Messfehler des Ionenstroms (absolut und relativ) in A
$\Delta p$	Druckdifferenz in mbar oder Pa
at.%	Atomanteil bzw. <i>atomic concentration</i> , Angabe in %
Kn	Knudsen-Zahl
wt.%	Massenanteil bzw. <i>weight concentration</i> , Angabe in %
$\nu$	Stoffmenge in mol
$\omega$	Kreisfrequenz in s <sup>-1</sup>
$\bar{l}$	Mittlere freie Weglänge in m oder cm
$\bar{v}$	Mittlere Geschwindigkeit in m s <sup>-1</sup>
$\phi$	Austrittsarbeit des Spektrometers in eV
$\sigma$	Stoß- oder Wirkungsquerschnitt in m <sup>2</sup> , Standardabweichung
$\sqrt{\overline{v^2}}$	Effektive Geschwindigkeit in m s <sup>-1</sup>
$\tau$	Verweilzeit in s
$p$	Exponent zur Indizierung von benachbarten Adsorptionsplätzen (Abschnitt 2.4.1)
$\theta$	Bedeckungsgrad einer Oberfläche
$A$	Flächeninhalt in m <sup>2</sup> oder cm <sup>2</sup>
$a, b$	Konstante Parameter (Sievertssches Gesetz, vgl. Abschnitt 2.3.2)
$A_f$	Flächeninhalt der flachen Oberfläche in cm <sup>2</sup> (Abschnitt 2.4.1)
$A_v$	Flächeninhalt einer zylinderförmigen Pore in cm <sup>2</sup> (Abschnitt 2.4.1)
$C$	Leitwert einer Blende in $\ell$ s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> (Abschnitt 2.4.1)
$C_B$	Leitwert einer Blende in $\ell$ s <sup>-1</sup>
$C_{ges}, C$	(Gesamt-)Leitwert in m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> oder $\ell$ s <sup>-1</sup>
$c_X$	Konzentration an dissoziiertem Gas $X$ im Bulk, häufig angegeben in Torr $\ell$ g <sup>-1</sup>
$d, D$	Abstand, Durchmesser, Abmessung eines Gegenstands in m
$D, D_0$	Diffusionskoeffizient in m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> (vgl. Abschnitt 2.1.1)
$D_{inj}$	Anzahl von desorbierten Teilchen an der Gaseinlassfacette
$E$	Photonenenergie in eV

$e^-$	Elektron
$E_{\text{act}}$	Aktivierungsenergie in $\text{J mol}^{-1}$
$E_{\text{B}}$	Bindungsenergie in eV
$F$	Kraft in N
$H$	Anzahl der Treffer an einer Facette
$H_{\text{inj}}$	Anzahl der Treffer an der Gaseinlassfacette
$H_{\text{RGA}}$	Anzahl der Treffer an der RGA-Facette
$I_+, I_-$	Ionen- bzw. Elektronenstrom in A
$I_{\text{Coil}}$	Strom der Zylinderspule in A
$I_{\text{C}}$	Kollektorstrom
$I_{\text{Kath}}$	Gasentladungsstrom in A
$I_i$	RGA-Ionenstrom einer Gasart bzw. des betrachteten $m/z$ -Verhältnisses in A
$I_r$	Ein Reststrom in A (vgl. Abschnitt 2.2.2)
$I_{i,0}$	Untergrundstrom einer Gasart bzw. des betrachteten $m/z$ -Verhältnisses in A
$j_N$	Flächenstoßrate in $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$K$	Vakuummeterkonstante, Angabe in $\text{mbar}^{-1}$
$k$	Boltzmann-Konstante, $k = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$l, L$	Ein Abstand oder eine Längenangabe in m
$L, R$	Länge und Radius eines zylindrischen Rohres
$L/R$	Verhältnis der Rohrlänge zum Radius
$M$	Molare Masse in $\text{kg mol}^{-1}$ oder $\text{g mol}^{-1}$
$m$	Masse in kg
$m/z$	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
$N$	Anzahl von generierten Partikel in einer MC-Simulation (Abschnitt 3)
$N$	Eine diskrete Anzahl von Teilchen (Moleküle, Elektronen, Ionen)
$n$	Teilchenanzahldichte in $\text{m}^{-3}$
$n^2$	Porendichte pro $\text{cm}^2$ NEG-Oberfläche (Abschnitt 2.4.1)
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante, $N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$N_e$	Eintreffende Elektronen pro Zeiteinheit, Angabe in $\text{s}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 2.2.2)
$N_i$	Anzahl von generierten Teilchen, welche an der Quelle $i$ desorbieren
$P$	Durchlaufwahrscheinlichkeit
$p$	Druck in Torr, mbar oder Pa
$P_1, P_2, P_3$	Komponenten der Haftwahrscheinlichkeit
$p_{\text{end}}$	Erreichbarer Enddruck in mbar
$p_{\text{inj}}$	Druck am Gaseinlass in mbar
$P_{\text{K}}$	Durchlaufwahrscheinlichkeit für ein Kreisrohr
$p_{\text{RGA}}$	Druck am Rohrende bzw. am Restgasanalysegerät in mbar
$p_{\text{Sys}}$	Druck in der Systemkammer in mbar
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$ in mbar oder Pa
$P_{i \rightarrow j}$	Durchlaufwahrscheinlichkeit von der Quelle $i$ zur Senke $j$
$p_{i,0}$	Untergrunddruck der Komponente $i$ in mbar
$p_{X_2}$	Partialdruck eines zweiatomigen Moleküls (z. B. $\text{H}_2$ ), Angabe in Pa oder mbar
$Q$	Sorbierte Gasmenge in Torr $\ell \text{ m}^{-1}$ (Abschnitt 2.4.1)
$Q$	Sorptionskapazität in mbar $\ell$

$q$	Stromstärke als eine Menge (z. B. kg oder mol) pro Zeiteinheit
$Q_0$	Gasmenge, welche zur Sättigung eines porenfreien, 1 m langen NEG-Streifens benötigt wird in Torr $\ell \text{ m}^{-1}$ (Abschnitt 2.4.1)
$q_{\text{Des}}$	Desorptionsrate in mbar $\ell \text{ s}^{-1}$
$Q_e$	Elektrische Ladung in A s (Coulomb) (vgl. Abschnitt 2.2.2)
$Q_v$	Gasmenge, welche zur Sättigung einer Pore benötigt wird in Torr $\ell \text{ m}^{-1}$ (Abschnitt 2.4.1)
$q_{pV}$	$pV$ -Durchfluss in mbar $\ell \text{ s}^{-1}$ oder Torr $\ell \text{ s}^{-1}$
$R$	Radius eines Rohres (Abschnitt 3)
$R$	Universelle Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$r_1, r_2$	Radien der Kugeln im Harte-Kugel-Modell (vgl. Abschnitt 2.1.1)
$R_p$	Druckverhältnis aus $p_{\text{inj}}/p_{\text{RGA}}$
$S$	Saugvermögen bzw. Sorptionsgeschwindigkeit in $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ oder $\ell \text{ s}^{-1}$
$S_{\text{eff}}$	Effektives Saugvermögen in $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ oder $\ell \text{ s}^{-1}$
$S_{\text{SP}}$	Saugvermögen der Scrollpumpe
$S_{\text{TMP}}$	Saugvermögen der Turbomolekularpumpe
$S_A$	Flächenspezifische Sorptionsgeschwindigkeit in $\ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
$S_f$	Saugvermögen an der Oberfläche $A_f$ in $\ell \text{ s}^{-1}$ (Abschnitt 2.4.1)
$S_i$	Empfindlichkeit ( <i>sensitivity</i> ) eines Ionisationsvakuummeters für die Gasart $i$ in $\text{A mbar}^{-1}$
$S_v$	Saugvermögen der zylinderförmigen Pore (Abschnitt 2.4.1)
$T$	Temperatur in K
$t$	Zeit in s
$T_{\text{act}}$	Aktivierungstemperatur in $^{\circ}\text{C}$
$T_m$	Schmelztemperatur in K
$U$	Gleichspannung in V
$u$	Wechselspannung in V
$U_{\text{Coil}}$	Spannung der Zylinderspule in V
$U_{\text{H}}$	Heizspannung
$U_{\text{Kath}}$	Kathodenspannung in V
$v_{\text{max}}$	Wahrscheinlichste Geschwindigkeit in $\text{m s}^{-1}$
$x, y, z$	Raumkoordinaten
$Z$	Ordnungszahl
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
<b>FAIR</b>	Facility for Antiproton and Ion Research
<b>NEG</b>	Nicht verdampfbarer Getter, <i>non evaporable getter</i>
<b>QMS</b>	Quadrupol-Massenspektrometer
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RGA</b>	Restgasanalysegerät, <i>residual gas analyzer</i>
<b>SEV</b>	Sekundärelektronenvervielfacher
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

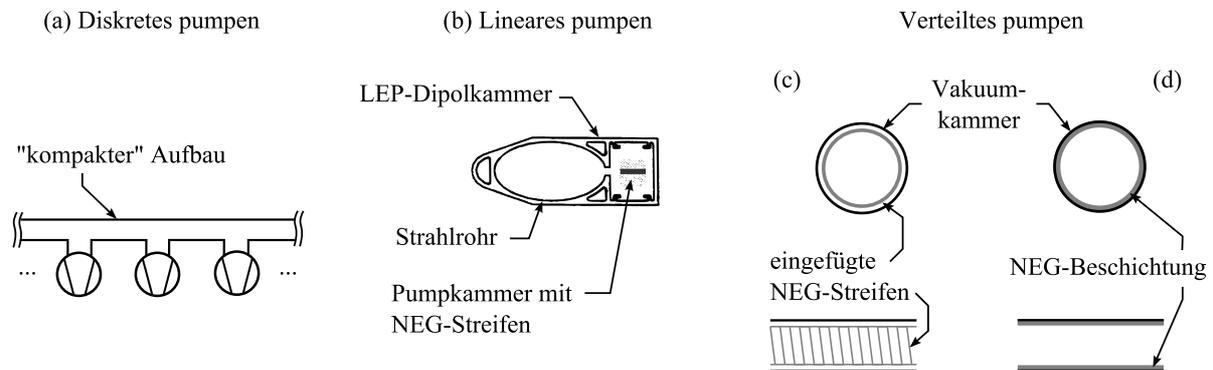
# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 NEG-Entwicklung in der Beschleunigertechnik

Ein Vakuumsystem besteht in seiner einfachsten Form aus einer Vakuumkammer, welche mit einer oder mehreren Vakuumpumpen verbunden ist. Vakuumsysteme von Teilchenbeschleunigern konnten anhand dieser Anordnung bis in die 1970er Jahre realisiert werden. Die Entwicklung zu immer höheren Teilchenstrahlenergien hatte zur Folge, dass die Abmessungen der tubulären Vakuumkammer kleiner und die Länge bzw. der Umfang des Teilchenbeschleunigers größer wurde [1].

Durch die Verringerung des Rohrquerschnitts sind zur Vakuumerzeugung einerseits sehr viele Pumpen in kurzen Abständen notwendig, andererseits ist der für Vakuumkomponenten zur Verfügung stehende Platz durch andere wichtige Komponenten wie z. B. Magnete zur Strahlformung begrenzt. Solch ein „kompakter“ Aufbau – angedeutet in Abbildung 1.1(a) – hat sowohl technische als auch ökonomische Nachteile zur Folge [2].



**Abbildung 1.1:** Beispiele für die unterschiedlichen Möglichkeiten zum Pumpen von Beschleunigervakuumkammern. Abbildung nach [3].

Mit dem Bau des Large Electron Positron (LEP) Collider am CERN in den 1980er Jahren wurde das Konzept der „linearen NEG-Pumpe“ verwendet. Dieser Aufbau sah eine Pumpkammer mit nicht verdampfenden Getter (non evaporable getter, NEG) vor, welche parallel zum Strahlrohr verlief (Abbildung 1.1(b)). Der von der Firma SAES entwickelte NEG unter dem Namen St101 bestand aus einer  $Zr_{84}-Al_{16}$ -Legierung<sup>1</sup>, welche als 100  $\mu\text{m}$  dicke Pulverschicht auf einem Konstantanstreifen gepresst worden war. Mittels elektrischer Heizung wurde der Getter im Ultrahochvakuum auf 740  $^{\circ}\text{C}$  über eine Dauer von

<sup>1</sup>Angabe in wt.% bzw. als Massenanteil in %.

45 min erhitzt, damit chemisorbierte Gasteilchen an der Getteroberfläche in das darunterliegende Material diffundieren können (sog. Aktivierung). NEG können nur reaktive Gase wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  etc. binden. Chemisch inerte Gase werden nicht gepumpt. Hierzu zählen Edelgase sowie Methan, welcher aufgrund der hohen Dissoziationsenergie als chemisch inert betrachtet wird. Durch eine Kombination aus Ionenzerstäuberpumpe mit St101 wurde für  $\text{H}_2$  – bezogen auf eine Länge von 1 m NEG-Streifen – ein Saugvermögen von  $2000 \ell \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  erreicht bei einem Enddruck von  $2 \cdot 10^{-12}$  Torr [1, 4].

Trotz der erfolgreichen Anwendung von St101 im LEP stellte die notwendige elektrische Heizung zur Aktivierung des NEG eine Einschränkung dar, da der zusätzliche Platzbedarf nicht in Vereinbarung mit dem Trend zu kleiner werdenden Rohrquerschnitten war. Durch die Entwicklung eines Dreikomponenten-NEG unter dem Markennamen St707<sup>2</sup> konnte die Aktivierungstemperatur auf etwa  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziert werden. Das Saugvermögen von  $\text{H}_2$  betrug dabei etwa  $1000 \ell \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  [5].

In einem weiteren Pumpkonzept wurden St707 NEG-Streifen auf ein Edelstahlgerüst gewickelt und in ein 3 m langes Rohr eingesetzt (Abbildung 1.1 (c)). Drücke im Bereich von  $10^{-14}$  Torr konnten in Kombination aus St707, Ionenzerstäuberpumpe und Titansublimationspumpe erreicht werden [6]. Im Temperaturbereich um  $T \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$  wäre bereits eine Aktivierung während des Ausheizvorgangs von Vakuumsystemen aus Edelstahl möglich, die Notwendigkeit einer elektrischen Heizung würde entfallen.

Mitte der 1990er Jahre wurde am CERN mit Ti-, Zr- und Hf-basierenden NEG sowie binären Kombinationen aus diesen geforscht, wobei die Innenwände der Vakuumkammer mit einer etwa  $1 \mu\text{m}$  dicken Schicht mithilfe des Magnetron-Sputterprozesses beschichtet wurden. Durch die NEG-Beschichtung und anschließende Aktivierung wird die Wand der Vakuumkammer in eine „verteilte Pumpe“ verändert (Abbildung 1.1(d)).

Die Aktivierungstemperatur einer Ti-Zr-Legierung konnte bereits auf  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziert werden [7]. Niedrige Aktivierungstemperaturen sind von Interesse, damit die Verwendung von Vakuumkammern aus nicht wärmebeständigen Materialien möglich wird. Hierzu zählen Aluminium oder Kupfer, welche z. B. eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Edelstahl besitzen, jedoch nicht oberhalb von etwa  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt werden können [3].

In den folgenden Jahren wurde intensiv an binären und ternären Getterkombinationen geforscht [8], welche die gewünschten Eigenschaften besitzen: eine niedrige Aktivierungstemperatur, eine hohe chemische Affinität für reaktive Gase ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), eine geringe thermisch-, ionisch-, elektronisch- oder strahlungsbedingt induzierte Ausgasrate, eine hohe Löslichkeit und Diffusivität von  $\text{O}_2$  sowie ein möglichst langsames Alterungsverhalten der Schicht bei einer Vielzahl von Belüftungs- und Aktivierungszyklen.

Die niedrigste Aktivierungstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  nach 24-stündigem Ausheizen wurde bei einer NEG-Komposition aus  $\text{Ti}_{30}\text{-Zr}_{20}\text{-V}_{50}$ <sup>3</sup> gefunden [8]. Eine umfangreiche Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den Beschichtungsparametern, der Oberflächen- und Schichteigenschaften sowie der Getterperformance wurde in [9] durchgeführt.

Verwendet werden Ti-Zr-V NEG im Bereich von physikalischen Großexperimenten wie LHC am CERN in Genf [10] oder SIS18 bei der GSI in Darmstadt [11]. Für zukünftige Projekte wie die Elektronenquelle EBIS am Brookhaven National Lab [12], die Synchrotronquelle MAX IV in Lund [13] oder die neue Beschleunigeranlage FAIR in Darmstadt [14] sollen ebenfalls Ti-Zr-V NEG eingesetzt werden. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit quaternären Kompositionen aus Ti-Zr-V-Hf, wobei bereits eine Temperatur von

---

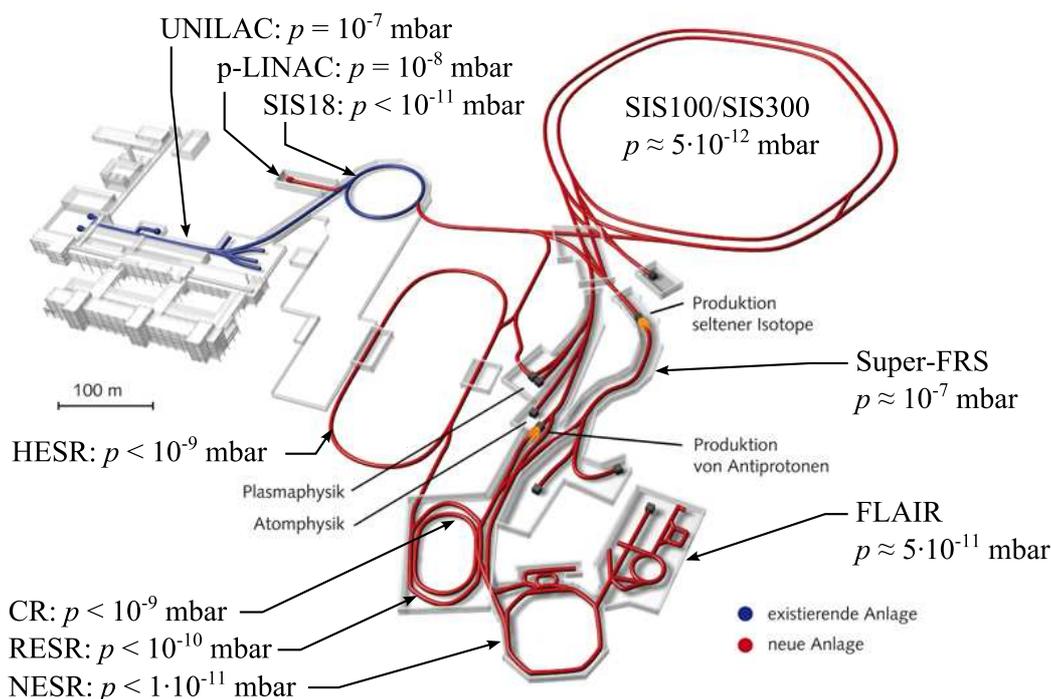
<sup>2</sup>Zr<sub>70</sub>-V<sub>24,6</sub>-Fe<sub>5,4</sub> – Angabe in wt.%.

<sup>3</sup>Angabe in at.% bzw. als Atomanteil in %. Dies entspricht in etwa einer Zusammensetzung von Ti<sub>25</sub>-Zr<sub>31</sub>-V<sub>44</sub> in wt.%.

150 °C ausreicht, um diesen Gettertyp zu aktivieren [15].

## 1.2 Motivation und Aufgabenstellung

Zurzeit entsteht am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt eine neue Beschleunigeranlage (Facility for Antiproton and Ion Research, FAIR) zur Forschung mit Antiprotonen und Ionen, deren Aufbau in Abbildung 1.2 dargestellt ist. Die bestehende Anlage der GSI wird zur Erzeugung und Injektion von Ionen (z. B.  $U^{28+}$ ) in den neuen Beschleunigerkomplex dienen. Eine detaillierte Beschreibung der geplanten Experimente ist in dem Baseline Technical Report dokumentiert [14, 16].



**Abbildung 1.2:** Aufbau der geplanten Beschleunigeranlage FAIR, die an die existierenden GSI-Beschleuniger angeschlossen wird [16]. Die Basisdrücke der jeweiligen Experimentiereinrichtungen sind aus [14] entnommen worden.

Zum Betrieb der Anlage sind Drücke im Bereich von  $10^{-7}$  mbar und  $10^{-12}$  mbar erforderlich. Höhere Drücke bzw. Teilchenanzahldichten wirken sich negativ auf die Strahllebensdauer aus, da Ionen mit Restgasteilchen häufiger wechselwirken und es zu Strahlverlusten kommt. Durch einen möglichst niedrigen Druck wird die Lebensdauer des Ionenstrahls erhöht.

Während des Shutdowns in den Jahren 2006 und 2009 wurde das Vakuumsystem des Schwerionen-Synchrotrons SIS18 erneuert und mit Ti-Zr-V NEG-beschichteten Dipol- und Quadrupolkammern ausgestattet. Für diesen Zweck gab es im Jahr 2005 eine Lizenzvereinbarung zwischen GSI und CERN für die Nutzung von NEG-Beschichtungen [17, 18]. Zur Erzeugung von Ti-Zr-V NEG-Schichten wurde eine Magnetron-Beschichtungsanlage konstruiert und in Betrieb genommen [18]. Messungen der Strahllebensdauer nach dem SIS18-Umbau haben ergeben, dass sich diese von ursprünglich  $t < 1$  s (Wert aus dem Jahr 2001) auf etwa  $t = 11$  s (2010) erhöht hat. Bei der Strahlintensität (Anzahl der

extrahierten  $U^{28+}$ -Ionen) wurde eine Verbesserung um Faktor 100 erreicht [11]. Beiträge von NEG zur Verbesserung des Vakuums wurden in einer weiteren Arbeit untersucht [19].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird das Getterverhalten einer Ti-Zr-V Schicht für reaktive Gase  $H_2$ , CO und  $N_2$  bei dynamischen Gaslasten und verschiedenen Aktivierungstemperaturen im Bereich von 200 °C bis 300 °C untersucht. Ziele dieser Untersuchungen sind es, die erzeugte Ti-Zr-V Schicht bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften mittels oberflächenanalytischen Verfahren zu charakterisieren sowie anhand von weiteren Experimenten eine Aussage über die Leistung der Schicht unter Ultrahochvakuum-Bedingungen treffen zu können. Kann eine Ti-Zr-V NEG-Schicht über einen langen Zeitraum (Monate, eventuell mehrere Jahre) zuverlässig arbeiten? Was passiert bei einem plötzlichen Gaseinbruch oder einer Sättigung der Getteroberfläche? Untersuchungen hierzu tragen zu laufenden Vorbereitungen des FAIR-Projekts bei.

### 1.3 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in vier Themenbereiche gegliedert: Theoretische Grundlagen, Simulationswerkzeuge, NEG-Beschichtung und Transmissionsmessungen. Kapitel 2 beinhaltet theoretische Grundlagen der Vakuumphysik, Vakuumtechnik, eine Übersicht der Eigenschaften von Ti-Zr-V NEG sowie Abschnitte über die Oberflächenbeschichtung nach dem Magnetronverfahren und die im Rahmen der Diplomarbeit verwendeten Oberflächenanalyseverfahren. In Kapitel 3 wird auf die Simulationswerkzeuge, die Rechenmethoden sowie die verwendeten Simulationsparameter eingegangen. In diesem Kapitel wird ebenfalls die Transmissionsmethode vorgestellt. Kapitel 4 beinhaltet die Methodik, welche zur Herstellung und Analyse der NEG-Schicht eingesetzt wurde. Neben dem experimentellen Aufbau der Beschichtungsanlage und der Durchführung der Beschichtung werden die wesentlichen Ergebnisse aus der Oberflächenanalyse präsentiert. In Kapitel 5 ist der experimentelle Aufbau des Teststandes beschrieben, welcher für die Transmissionsmessungen benötigt wurde. Es beinhaltet die wesentlichen Ergebnisse aus durchgeführten Transmissionsmessungen sowie einer CO-Sättigungsmessung.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel behandelt die physikalisch-technischen Grundlagen, die zur Erzeugung und Messung von Ultrahochvakua benötigt werden. Die Gebiete des Grob-, Fein- und Hochvakuums werden nicht behandelt. Im Abschnitt zur Erzeugung und Analyse von Oberflächenschichten wird auf die im Rahmen dieser Diplomarbeit angewandten Verfahren eingegangen.

### 2.1 Vakuumphysikalische Grundlagen

Als „Ultrahochvakuum“ (UHV) wird jener Druckbereich bezeichnet, bei dem ein Druck  $p < 10^{-7}$  mbar bzw. eine Teilchenanzahldichte  $n < 2,5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  herrscht bezogen auf eine Temperatur von  $T = 293 \text{ K}$  [20]. In diesem Druckbereich herrscht ausschließlich Molekularströmung, d. h. die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ist um ein Vielfaches größer als die geometrische Abmessung der Leitung bzw. des Kammer. Stöße mit Kammerwänden sind dominant.

Die Modellvorstellungen der Kontinuumstheorie gehen davon aus, dass sich Gase wie Fluide verhalten, sich also „gießen“ lassen. Die Gültigkeit dieses Modells ist nur in der Nähe des Atmosphärendrucks von etwa 1000 mbar gegeben – hin zu kleinen Drücken gilt dies nicht mehr. Um die Eigenschaften von stark verdünnten Gasen modellhaft beschreiben zu können, waren deshalb andere Annahmen notwendig, woraus die kinetische Gastheorie entstanden ist [21].

Entwickelt wurde die kinetische Gastheorie im 19. Jahrhundert von Maxwell, Clausius und Boltzmann nach den Gasgesetzen, die zuvor von Boyle-Mariotte sowie Gay-Lussac entdeckt wurden [22].

#### 2.1.1 Begriffe aus der kinetischen Gastheorie

Mit der kinetischen Gastheorie lassen sich die zuvor makroskopisch beschriebenen Zustandsgrößen des Drucks und der Temperatur nun mikroskopisch auf den Impulsaustausch der Gasteilchen mit den Behälterwänden und auf die mittlere kinetische Energie der Gasteilchen zurückführen. Auch Transportprozesse wie beispielsweise Wärmeleitung und Diffusion können durch die kinetische Gastheorie erklärt werden.

## Zustandsgleichung des idealen Gases

Die wichtigste Modellannahme der kinetischen Gastheorie ist die des idealen Gases. Das ideale Gas besteht aus einer großen Anzahl von Gasteilchen (Atome bzw. Moleküle), deren Abmessungen sehr klein gegenüber der gegenseitigen Entfernung sowie der Abmessungen des Gefäßes sind. Die Gasteilchen werden praktisch als Massenpunkte angenommen.

Die Stöße unter den Gasteilchen mit der Behälterwand sind elastisch und das Wechselwirkungspotential außerhalb des Atomradius wird vernachlässigt. Es wird angenommen, dass die Bewegung der Gasteilchen innerhalb eines Volumens in alle Raumrichtungen rein zufällig erfolgt. Das ideale Gas wird durch die Zustandsgleichung

$$pV = NkT \quad (2.1)$$

beschrieben. Darin enthalten sind die Zustandsgrößen Druck  $p$ , Volumen  $V$  und die Temperatur  $T$  sowie die Boltzmann-Konstante  $k = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  und eine Teilchenanzahl  $N$ . Gleichung 2.1 ist die allgemeine Form des Gasgesetzes nach Boyle-Mariotte in Bezug auf ein mikroskopisches System. Bei einer Gasmenge von  $\nu$  mol lässt sich Gleichung 2.1 in ihrer makroskopischen Form schreiben als

$$pV = \nu RT \quad \text{mit} \quad R = N_A k, \quad (2.2)$$

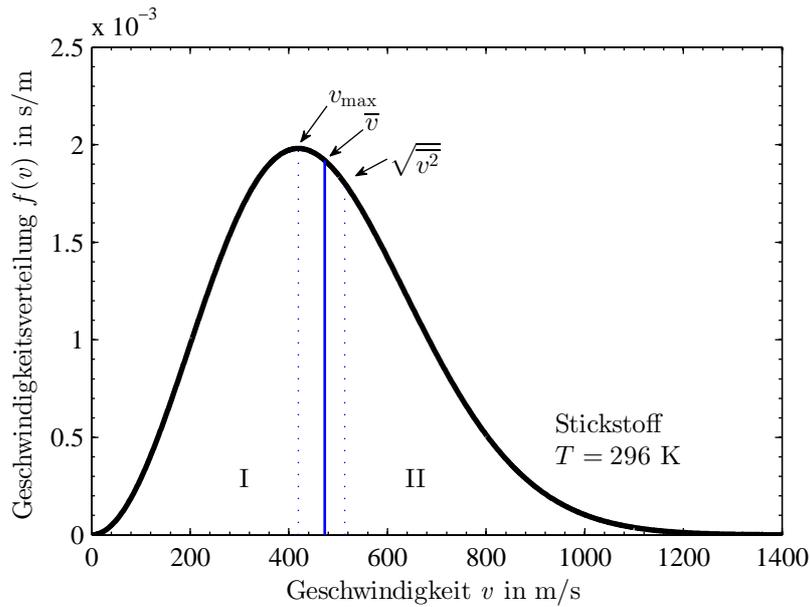
wobei  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  die Avogadro-Konstante und  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  die allgemeine Gaskonstante ist.

## Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

Stöße unter den Teilchen führen dazu, dass sich deren Geschwindigkeiten ständig ändern. Die Geschwindigkeiten der Teilchen können nicht direkt gemessen, sondern nur ihre Geschwindigkeitsverteilung in einem Intervall  $dv$  angeben werden. Diese ist gegeben durch die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung des idealen Gases, also

$$f(v) dv = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) dv, \quad (2.3)$$

wobei  $m$  die Masse des betrachteten Gasteilchens ist [23]. Die Geschwindigkeitsverteilung für Stickstoff bei  $T = 296 \text{ K}$  ist in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Stickstoff bei 296 K. Abbildung nach [23].

Die Geschwindigkeit, bei der die Verteilungsfunktion  $f(v)$  ihr Maximum annimmt, wird als wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_{\max}$  bezeichnet und ist gegeben mit

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{bzw.} \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 kann für atomare oder molare Größen ausgedrückt werden, wobei  $m$  die Masse des Gasteilchens und  $M$  die molare Masse ist. Zur Beschreibung makroskopischer Phänomene können andere Geschwindigkeitswerte verwendet werden [24]. Welche dieser Geschwindigkeitswerte von Interesse ist hängt ab von dem betrachteten Prozess. Beeinflussen die Gasteilchen den Prozess mit ihrer Geschwindigkeit direkt (z. B. im Falle der Strömung von Gasteilchen), so wird die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  als gewichteter Mittelwert der Geschwindigkeitsbeiträge der Teilchen

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{bzw.} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.5)$$

verwendet [25]. Bei  $\bar{v}$  wird die Fläche unter der Verteilungsfunktion in zwei gleich große Hälften (I und II in Abbildung 2.1) geteilt. Beeinflusst die kinetische Energie der Gasteilchen den betrachteten Prozess, wird effektive Geschwindigkeit

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.6)$$

verwendet. Die Verhältnisse der Geschwindigkeiten zueinander sind

$$v_{\max} : \bar{v} : \sqrt{v^2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}. \quad (2.7)$$

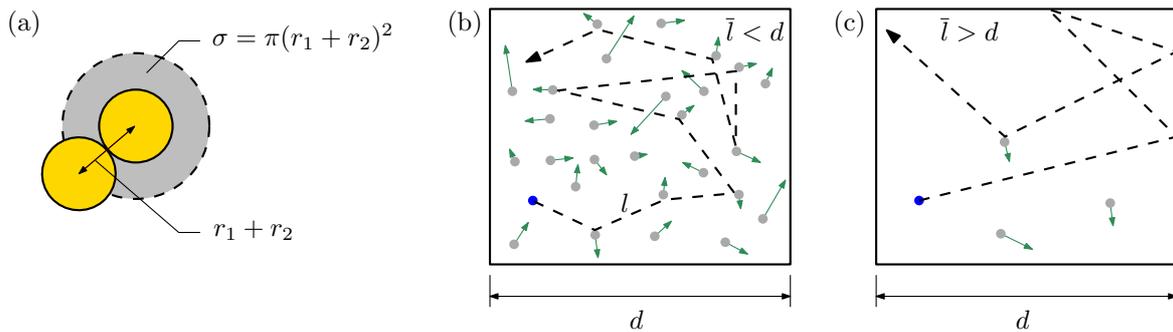
Die Geschwindigkeiten für Gase mit einer Molmasse  $M = 28 \text{ g mol}^{-1}$  (Stickstoff oder Kohlenmonoxid) bei  $T = 296 \text{ K}$  sind  $v_{\max} = 419,2 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\bar{v} = 473,0 \text{ m s}^{-1}$  und  $\sqrt{v^2} = 513,4 \text{ m s}^{-1}$ .

## Mittlere freie Weglänge

Im Modell des idealen Gases werden Gasteilchen als Massenpunkte ohne räumliche Ausdehnung angenommen. Dieses Modell lässt sich nun mit Gasteilchen, welche eine endliche, räumliche Ausdehnung haben, erweitern. Ihr Verhalten kann anhand eines Modells von harten Kugeln mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  entsprechend der Darstellung in Abbildung 2.2 (a) veranschaulicht werden. In Abbildung 2.2 (b) können Gasteilchen in einem Volumen miteinander elastisch kollidieren, wobei ihre Bewegungsrichtung sowie Geschwindigkeiten der Maxwell-Boltzmann-Verteilung unterliegen. Ein Gasteilchen bewegt sich infolge dieser Stöße zickzackförmig, wobei Abstände  $l$  zwischen Kollisionen unterschiedlich lang sein können. Es lässt sich eine mittlere Weglänge definieren, die das Gasteilchen ohne Kollision zurücklegen kann. Sie ist gegeben mit

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \cdot \frac{kT}{p}, \quad (2.8)$$

wobei  $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$  der Stoßquerschnitt ist. Aus Gleichung 2.8 geht hervor, dass bei konstanter Temperatur  $T$  die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen nur vom Druck  $p$  sowie dem Stoßquerschnitt  $\sigma$  abhängt.



**Abbildung 2.2:** In Bild (a) ist das Modell der harten Kugeln dargestellt. In Bildern (b) und (c) wird das Konzept zur mittleren freien Weglänge veranschaulicht, wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung, die Pfeillängen die Geschwindigkeit der Gasteilchen andeuten.

Als Beispiel kann die mittlere freie Weglänge für Krypton – einem Prozessgas für die NEG-Beschichtung – mithilfe des Prozessgasdrucks berechnet werden. In der Literatur wird das Produkt aus mittlerer freier Weglänge und Druck  $\bar{l} \cdot p$  bei bekannter Temperatur und Gasart angegeben. Für Krypton ist  $\bar{l} \cdot p$  mit  $\bar{l} \cdot p = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{mbar}$  bei 273,15 K angegeben [24]. Bei einem mittleren Druck von  $p = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  während der Beschichtung beträgt die mittlere freie Weglänge  $\bar{l} = 1,23 \text{ cm}$ . Dieser Wert ist kleiner als die Abmessungen der Vakuumkammer ( $d = 10,4 \text{ cm}$ ), sodass Kryptonatome bzw. -ionen häufig miteinander wechselwirken.

Nach dem Beschichtungsprozess werden Drücke im Bereich des Ultrahochvakuums ( $10^{-10} \text{ mbar}$ ) erreicht. Bei diesem Druck beträgt die mittlere freie Weglänge von Krypton  $\bar{l} = 490 \text{ km}$ , sodass Kollisionen fast ausschließlich mit der Behälterwand stattfinden. Beide Fälle sind in Abbildungen 2.2 (b) und (c) vereinfacht dargestellt. Die dimensionslose Größe

$$\text{Kn} = \frac{\bar{l}}{d} \quad (2.9)$$

wird als Knudsen-Zahl bezeichnet, wobei  $d$  die Gefäßabmessungen sind [24]. Molekulare Strömung liegt bei einer Knudsen-Zahl  $\text{Kn} > 0,5$  vor.



der Zustandsgleichung des idealen Gases  $pV = \nu RT$  lässt sich eine  $pV$ -Stromstärke bzw. ein  $pV$ -Durchfluss  $q_{pV}$  bei konstanter Temperatur  $T$  ausdrücken als

$$q_{pV} = \frac{d}{dt}(pV) \quad \Rightarrow \quad q_{pV} = V \frac{dp}{dt} + p \frac{dV}{dt}. \quad (2.14)$$

Der Ausdruck  $S = dV/dt$  wird als Saugvermögen bezeichnet. Das Saugvermögen ist der Volumendurchfluss durch die Ansaugöffnung der Pumpe, welcher in Einheiten  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$  oder  $\ell \text{s}^{-1}$  angegeben wird [21]. Der  $pV$ -Durchfluss an der Ansaugöffnung ist somit

$$q_{pV} = p \cdot S. \quad (2.15)$$

Die gebräuchliche Einheit von  $q_{pV}$  ist  $\text{mbar } \ell \text{ s}^{-1}$  oder  $\text{Torr } \ell \text{ s}^{-1}$ . In Abbildung 2.3 ist eine Vakuumapparatur schematisch dargestellt. Werden Pumpe und Rezipient über eine Rohrleitung miteinander verbunden, so stellt die Rohrleitung einen Strömungswiderstand für die Gasteilchen dar. Damit die Teilchen aus dem Rezipienten abgepumpt werden können, muss dieser Strömungswiderstand überwunden werden. Dies führt zum Verlust des Saugvermögens zwischen dem Rezipienten und der Pumpe. In Analogie zu Größen eines elektrischen Schaltkreises mit Spannung, Strom, Widerstand und Leitwert wird der Strömungsleitwert  $C$  über die Beziehung

$$C = \frac{q_{pV}}{(p_1 - p_2)}, \quad (2.16)$$

definiert. Die Druckdifferenz  $\Delta p = (p_1 - p_2)$  entspricht in einem elektrischen Stromkreis einer Spannungsdifferenz, der  $pV$ -Durchfluss kann analog zum elektrischen Strom betrachtet werden. Bei einer Serienschaltung von Vakuumkomponenten addieren sich die Kehrwerte der Leitwerte zu einem Gesamtleitwert

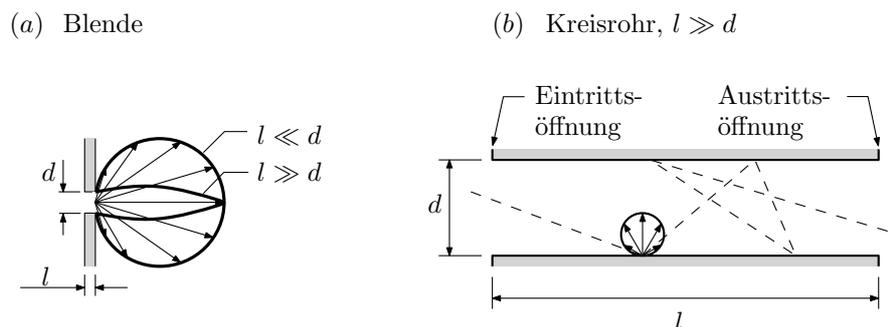
$$\frac{1}{C_{\text{ges}}} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{C_n}. \quad (2.17)$$

Sind Pumpe (Saugvermögen  $S$ ) und Vakuumkomponenten (Gesamtleitwert  $C_{\text{ges}}$ ) in Serie miteinander verbunden, so kann das effektive Saugvermögen  $S_{\text{eff}}$  der Pumpe gemäß

$$\frac{1}{S_{\text{eff}}} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C_{\text{ges}}} \quad \Rightarrow \quad S_{\text{eff}} = \frac{S \cdot C_{\text{ges}}}{S + C_{\text{ges}}}. \quad (2.18)$$

berechnet werden. Das effektive Saugvermögen einer Pumpe wird im Wesentlichen durch den Leitwert begrenzt, was bei der Planung einer Vakuumanlage berücksichtigt werden muss. Gleichung 2.17 ist mit gewissen Einschränkungen anwendbar, da bei Serienschaltungen im Bereich molekularer Strömung mit Querschnittsreduzierung ein zusätzlicher Strömungswiderstand („Einlaufströmung“) berücksichtigt werden muss [24].

### 2.1.3 Molekulare Strömung durch Rohre und Blenden



**Abbildung 2.4:** Bild (a) zeigt die Winkelverteilung von ausströmenden Teilchen für Blenden unterschiedlicher Dicke. In Bild (b) ist die Molekularströmung eines Gasteilchens durch ein Kreisrohr mit  $l \gg d$  dargestellt. Abbildung nach [27].

Im Bereich der molekularen Strömung wird angenommen, dass die Einströmung durch dünne Blenden sowie die Reflexion von Gasteilchen an einer Oberfläche diffus ist. Die Winkelverteilung der einfallenden und reflektierten Gasteilchen erfolgt gemäß einer Cosinusverteilung, welche in Abbildung 2.4(a) angedeutet ist. Je dicker die Blende ( $l \gg d$ ) ist, desto stärker weicht die Ausströmung von der Cosinusverteilung ab (sog. „beaming effect“).

In Abbildung 2.4(b) ist die Molekularströmung eines Gasteilchens durch ein Kreisrohr schematisch dargestellt. Beim Auftreffen des Gasteilchens auf die Oberfläche der Rohrleitung findet zunächst eine Adsorption statt. Nach einer Verweilzeit  $\tau$  desorbiert das Gasteilchen gemäß der Cosinusverteilung. Dabei ist die Emissionsrichtung des Gasteilchens in Bezug zur Oberflächennormalen zufällig und unabhängig von der Einfallsrichtung [27]. Nach vielfacher Reflexion an den Wänden verlässt das Gasteilchen das Rohr entweder durch die Eintritts- oder Austrittsöffnung. Bei isotroper Einströmung ist der Leitwert des Rohres bzw. der Komponente gegeben mit

$$C = P \cdot C_B \quad (2.19)$$

wobei  $P$  die Durchlaufwahrscheinlichkeit eines Gasteilchens ist [24] und  $C_B$  der Leitwert einer Blende ist. Der Blendenleitwert mit der Querschnittsfläche  $A$  ist

$$C_B = \frac{1}{4} \bar{v} \cdot A. \quad (2.20)$$

Der Blendenleitwert ist von der Temperatur und Gasart abhängig. Für Stickstoff und Kohlenmonoxid ( $M = 0,028 \text{ kg mol}^{-1}$ ) bei 296 K beträgt dieser nach Umrechnung in gebräuchliche Einheiten  $11,83 \text{ l s}^{-1}$  für einen Flächeninhalt von  $1 \text{ cm}^2$ . Der  $pV$ -Durchfluss eines Gases durch ein Rohr ist somit

$$q_{pV} = P \cdot \frac{1}{4} \bar{v} A \cdot (p_1 - p_2). \quad (2.21)$$

Die analytische Berechnung von Durchlaufwahrscheinlichkeiten ist nur für einfache Rohrgeometrien möglich. Bei komplizierten Geometrien werden die  $P$ -Werte mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen ermittelt [24]. In guter Näherung kann die Durchlaufwahrscheinlichkeit  $P_K$  für ein Kreisrohr angegeben werden mit

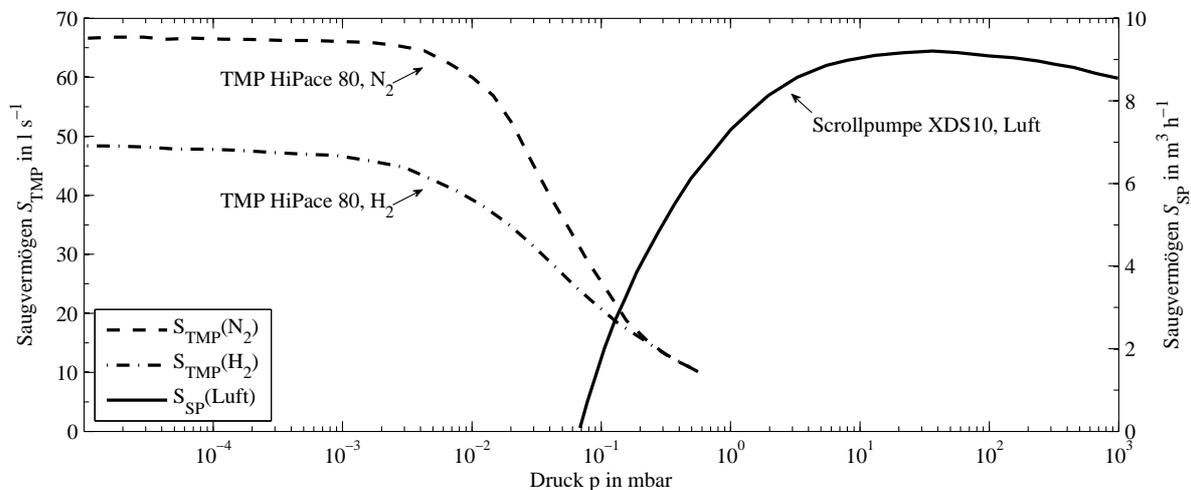
$$P_K = \frac{14 + 4\frac{l}{d}}{14 + 18\frac{l}{d} + 3\left(\frac{l}{d}\right)^2}. \quad (2.22)$$

## 2.2 Vakuumerzeugung und -messung

Zur Durchführung der Transmissionsmessungen wird eine Apparatur benötigt, welche für Arbeiten im Bereich des Ultrahochvakuums geeignet ist. Drücke im Bereich von  $10^{-11} \text{ mbar} \leq p \leq 10^{-5} \text{ mbar}$  sollen erzeugt und gemessen werden. Das System soll frei von Kohlenwasserstoffen und ihren Zersetzungsprodukten, frei von Halogenverbindungen sowie ausheizbar bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sein. Die Auswahl der Komponenten richtet sich an die obigen Anforderungen.

### 2.2.1 Pumpkonzept

Für die Vakuumerzeugung wird eine Kombination aus einer Scrollpumpe (SP) als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe (TMP) verwendet. Scrollpumpen gehören zur Kategorie der trocken laufenden Verdrängerpumpen. Die genaue Funktionsweise dieser Pumpe ist in [24] beschrieben. In Abbildung 2.5 ist das Saugvermögen  $S_{SP}$  der Scrollpumpe Edwards XDS10 als Funktion des Ansaugdrucks dargestellt. Eine Scrollpumpe erreicht Enddrücke im Bereich von  $p_{\text{end}} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$ , was für eine Verwendung als „saubere“, schmiermittelfreie Vorpumpe ausreicht.



**Abbildung 2.5:** Saugvermögen  $S_{SP}$  der Scrollpumpe (Typ Edwards XDS10) [28] und Turbomolekularpumpe  $S_{TMP}$  (Typ Pfeiffer Vacuum HiPace 80) [29] für verschiedene Gase und Druckbereiche. Für die  $S_{SP}$ -Kurve gilt die Skalierung auf der rechten Ordinate, für  $S_{TMP}$  die linke Ordinate.

Die Erzeugung von Hoch- bis Ultrahochvakua wird mittels einer HiPace 80 TMP der Firma Pfeiffer Vacuum realisiert. Es handelt sich dabei um eine mechanische, kinetische Vakuumpumpe, welche auf dem Prinzip der Molekularpumpe nach Gaede basiert [27]. Die Kenngrößen einer TMP sind das Saugvermögen  $S_{TMP}$ , der Enddruck  $p_{\text{end}}$  und das Kompressionsverhältnis. Das Saugvermögen der TMP in Abhängigkeit des Drucks ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Laut Datenblatt des Herstellers werden Kompressionsverhältnisse für Wasserstoff im Bereich von  $1,4 \cdot 10^5$  sowie für Stickstoff im Bereich  $> 1 \cdot 10^{11}$

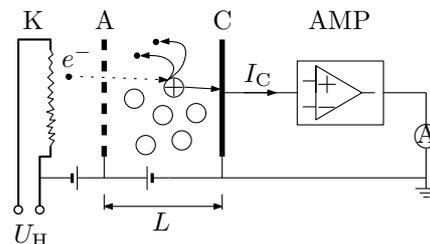
erreicht [29]. Der erreichbare Enddruck wird vom Hersteller mit  $p_{\text{end}} < 5 \cdot 10^{-10}$  mbar angegeben.

### 2.2.2 Druckmessung im Hoch- und Ultrahochvakuum

Druckmessungen in der Vakuumtechnik erstrecken sich über einen Druckbereich von etwa 17 Größenordnungen. Da es zurzeit kein Vakuummeter gibt, welches diesen Druckbereich allein messen kann, werden in der Praxis verschiedene Vakuummeter-Typen kombiniert. Die Druckmessung erfolgt dabei entweder über die Definitionsgleichung des Drucks als eine Kraft  $F$ , welche auf eine bestimmte Fläche  $A$  wirkt oder „indirekt“ über eine der Teilchenanzahldichte  $n$  proportionalen elektrischen Größe. Für Messungen niedriger Drücke im Bereich von  $10^{-12}$  mbar  $< p < 10^{-5}$  mbar werden Ionisationsvakuummeter oder Partialdruckmessgeräte (Massenspektrometer) verwendet.

#### Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter

In Abbildung 2.6 ist das Funktionsprinzip eines Heißkathoden-Ionisationsvakuummeters dargestellt. Die durch thermische Emission erzeugten Elektronen  $e^-$  werden von der Glühkathode (K) in Richtung der Anode (A) beschleunigt und treten in das Ionisationsvolumen der Länge  $L$  ein. Durch Stöße mit neutralen Gasmolekülen werden Elektronen-Ionen-Paare erzeugt, wobei die positiv geladenen Ionen zum Kollektor (C) hin abfließen. Der somit entstandene Ionenstrom  $I_+$  wird verstärkt und gemessen.



**Abbildung 2.6:** Prinzip eines Ionisationsvakuummeters mit Glühkathode [24]. A: Anode, K: Glühkathode mit Heizspannung  $U_H$ , C: Kollektor, AMP: Verstärker.

In der Literatur [27] wird der Zusammenhang zwischen dem Ionenstrom  $I_C$  und dem Druck  $p$  angegeben mit

$$I_C = \underbrace{\frac{\sigma L}{kT}}_K \cdot \underbrace{N_e Q_e}_I \cdot p + I_r. \quad (2.23)$$

Dabei ist  $\sigma$  der von der Energie der stoßenden Elektronen und der Gasart abhängige Wirkungsquerschnitt der Ionisierung,  $N_e$  die Anzahl der eintreffenden Elektronen pro Zeiteinheit und  $Q_e$  die elektrische Ladung in Coulomb. Der Term  $K$  in Gleichung 2.23 wird als Vakuummeterkonstante bezeichnet. Diese ist abhängig von der Geometrie des Vakuummeters sowie der Gasart und der Temperatur. Der Term  $I_r$  ist der Elektronenstrom, welcher von der Kathode emittiert wird (Emissionsstrom). In der Praxis wird die von der Gasart  $i$  abhängige Empfindlichkeit  $S_i$  eines Ionisationsvakuummeters als

$$S_i = K_i \cdot I_r \quad (2.24)$$

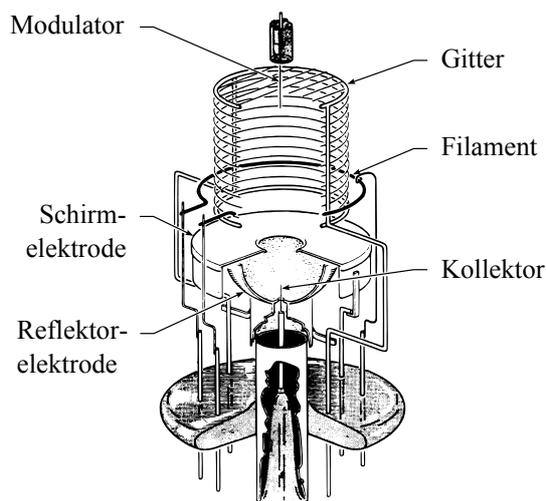
angegeben. Ihre Ermittlung erfolgt während einer Kalibrierung mit Stickstoff bei einer definierten Temperatur (z. B. bei Raumtemperatur  $T = 293$  K). Ändert sich während der

Druckmessung die Gaszusammensetzung bei gleich bleibender Vakuummeterkonstante, entspricht der angezeigte Druckmesswert nicht mehr dem tatsächlichen Druck innerhalb der Vakuumkammer. Der angezeigte Druckwert wird als Stickstoffäquivalent interpretiert. Zur Berechnung des wahren Drucks muss ein Korrekturfaktor für das entsprechende Gas verwendet werden [21, 24].

Bei der Messung des Kollektorstromes  $I_C$  gibt es noch einen zusätzlichen Reststrom  $I_r$ , welcher sich aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzen kann. Ein großer Beitrag wird durch den Röntgeneffekt verursacht. Streifen die Elektronen das Anodengitter, wird weiche Röntgenstrahlung frei, welche aufgrund des Photoeffekts weitere Elektronen am Kollektor herauslöst. Das Elektrometer unterscheidet dabei nicht zwischen Ionenstrom und dem Röntgeneffekt. Damit wird die Messbereichsuntergrenze eines Ionisationsvakuummeters durch den Röntgeneffekt begrenzt. Weitere Beiträge zu  $I_r$  stellen die elektronenstimulierte Desorption (ESD)<sup>1</sup> und der umgekehrte Röntgeneffekt<sup>2</sup> dar. Durch eine geschickte Anordnung der Kathode, der Anode und des Kollektors lässt sich  $I_r$  minimieren, sodass Drücke im Bereich von  $10^{-12}$  mbar (Extraktor-Bauweise) bis hin zu  $10^{-14}$  mbar (Helmer-Bauweise) gemessen werden können [27].

### Extraktor-Ionisationsvakuummeter

Eine oft verwendete Modifikation des Heißkathoden-Ionisationsvakuummeters ist das Extraktor-Ionisationsvakuummeter nach Redhead [27]. In Abbildung 2.7 ist dieses schematisch dargestellt. Der Kollektor ist ein dünner Draht, positioniert außerhalb des Ionisationsvolumens. Durch die räumliche Trennung wird der Röntgeneffekt stark reduziert, jedoch müssen die Ionen „extrahiert“ werden. Hierzu wird eine Reflektorelektrode verwendet, welche die Ionen auf den Kollektor fokussiert. Eine zusätzliche Elektrode zur Modulation des Ionenstromes (Modulator) kann das Signal-Rausch-Verhältnis zusätzlich verbessern. Der Röntgeneffekt entspricht einer Anzeige von etwa  $10^{-12}$  mbar [24].



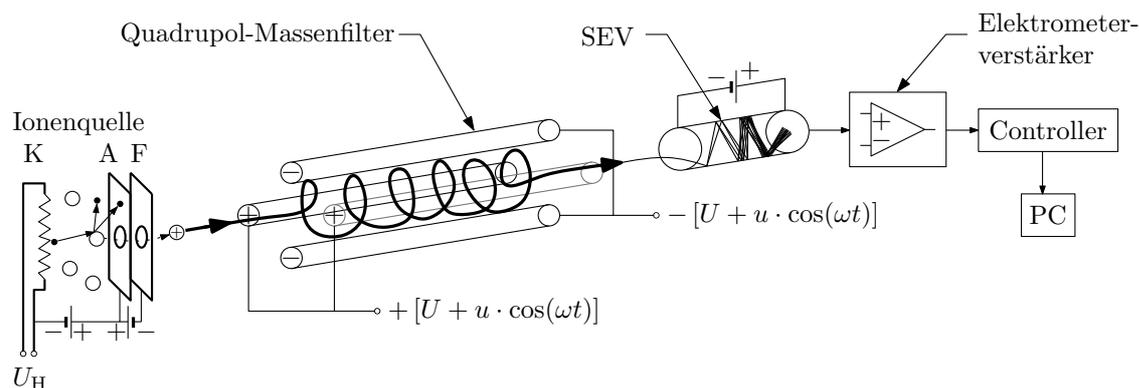
**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung eines Extraktor-Ionisationsvakuummeters nach Redhead [27].

<sup>1</sup>Im Falle der ESD wird eine Oberfläche mit Elektronen bombardiert. Die an der Oberfläche gebundenen Atome bzw. Moleküle werden angeregt und desorbieren in den Gasraum. Die Ionenausbeute durch Oberflächen-ESD ist um Faktor 50 bis 100 mal höher als im Gasraum [27].

<sup>2</sup>Photoelektronen, welche von metallischen Teilen des Vakuummeters auf den Kollektor auftreffen, tragen zu einem „negativen“ Strom bei.

### Partialdruckmesstechnik

Ein Massenspektrometer (MS) bzw. Restgasanalysegerät (RGA) ist ein nützliches Werkzeug zur qualitativen und quantitativen Analyse der Restgasatmosphäre. In Abbildung 2.8 ist der Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) schematisch dargestellt. Die Hauptkomponenten eines QMS sind eine Ionenquelle, ein Quadrupol-Massenfilter, ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), ein Elektrometerverstärker sowie ein Controller, welcher die Steuerungselektronik enthält. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgt mit einem PC.



**Abbildung 2.8:** Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers [24]. A: Anode, K: Glühkathode, F: Fokus,  $U_H$ : Heizspannung, SEV: Sekundärelektronenvervielfacher.

Analog zum Ionisationsvakuummeter werden Elektronen durch thermische Emission erzeugt und zur Stoßionisation von Gasmolekülen verwendet. Die Ionen werden fokussiert und in Richtung des Massenfilters beschleunigt. Das Massenfilter ist ein Aufbau aus vier runden Stäben, welche mit einer DC/RF-Spannungsquelle<sup>3</sup> verbunden sind. Diese Spannung setzt sich aus einer Gleichspannung  $U$  und einer hochfrequenten Wechselspannung  $u \cdot \cos(\omega t)$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  zusammen. Die Ionen, welche durch das Massenfilter passieren, werden transversal aufgrund von elektrischen Wechselfeldern abgelenkt. Die Bahnen der Ionen entlang des Quadrupol-Massenfilters sind schraubenförmig und werden durch Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichungen beschrieben [24]. Ionen, welche nicht auf stabilen Bahnen bleiben, kollidieren mit den Stäben und erfahren einen Ladungsausgleich. Die transmittierten Ionen werden mittels eines SEV (z. B. einer Microchannel Plate, MCP) detektiert, verstärkt und als Ionenstrom gemessen. Das Ergebnis einer Messung ist ein Massenspektrum, in dem der Ionenstrom  $I_+$  gegen das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis  $m/z$  aufgetragen ist. Eine detaillierte Beschreibung verschiedener Bauweisen von MS sowie deren Betriebsparameter ist in der Fachliteratur [24, 27] aufgeführt.

Um einen Zusammenhang zwischen dem gemessenen Ionenstrom und der Änderung des Partialdrucks  $p_i$  einer betrachteten Gasart  $i$  herstellen zu können, bedarf es einer „Kalibrierung“ des MS bei Raumtemperatur. Sie ist notwendig, da die Erfassung vieler physikalischer Parameter durch den Hersteller (z. B. Zusammensetzung der Restgasatmosphäre, Positionierung im Vakuumsystem, Temperatureinflüsse) nicht möglich ist. Die Kalibriermethodik ist in Abschnitt 5.3.2 beschrieben.

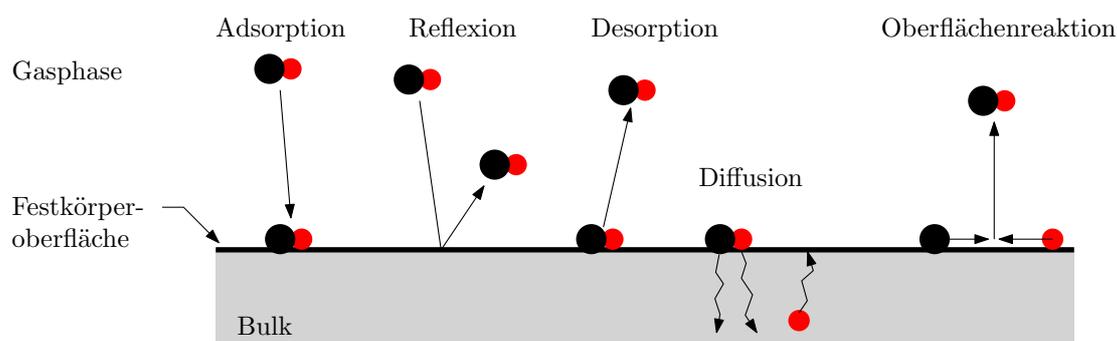
<sup>3</sup>DC: direct current, RF: radio frequency

## 2.3 Getter

Getter sind Materialien, die Gasteilchen an ihre Oberfläche chemisch binden und somit die Teilchenanzahldichte im Rezipienten verringern. Die Getterwirkung erfolgt auf Oberflächen, die entweder durch Verdampfen des Gettermaterials *in situ* erzeugt werden oder auf Oberflächen, die zunächst durch einen Ausheizvorgang von ihrer passivierenden Nitrid-/Oxidschicht befreit werden müssen [3]. Je nach Wirkungsweise wird zwischen verdampfbar und nicht verdampfbar Gettern (engl.: non evaporable getter, NEG) unterschieden. Im folgenden Abschnitt werden allgemeine Aspekte von Gettern behandelt, wobei sich die Darstellung nach [24, 25, 27, 30] richtet.

### 2.3.1 Wechselwirkungen an Oberflächen

Im Bereich der molekularen Strömung finden Teilchenstöße überwiegend mit den Behälterwänden statt. Trifft ein Gasteilchen auf die Oberfläche eines Getters, so kann es mit diesem auf verschiedene Weisen wechselwirken. Neben Sorptions- und Diffusionsvorgängen finden auch katalytische Reaktionen an der Oberfläche stattfinden. Diese Mechanismen sind in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungsarten von Gasteilchen an einer Oberfläche. Abbildung nach [27].

Als Physisorption wird ein Adsorptionsvorgang bezeichnet, bei welchem Gasteilchen an der Oberfläche aufgrund von schwach bindenden Kräften haften bleiben. Es handelt sich dabei um van der Waals-Kräfte, deren Ursache die schwach elektrostatische Wechselwirkung mit Bindungsenergien unter  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0,4 \text{ eV}$  je Teilchen) ist [24]. Physisorbierte Moleküle können aufgrund der geringen Bindungsenergie desorbieren, d. h. die Reaktion ist reversibel.

Im Gleichgewicht zwischen der Metall- und Gasphase lassen sich Adsorptionscharakteristiken durch Isothermen beschrieben. Vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet ist der Adsorptionsprozess durch die Gleichung

$$j_N = P_1 P_2 P_3 \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.25)$$

beschrieben. Darin ist die Flächenstoßrate  $j_N$  gleich dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit  $P_1$  (Gasteilchen kollidiert mit der Oberfläche und findet eine freie Stelle),  $P_2$  (das Partikel besitzt die notwendige Aktivierungsenergie, um eine Bindung einzugehen),  $P_3$  (die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion stattfindet, wenn  $P_1$  und  $P_2$  erfüllt sind) und dem Term  $p/\sqrt{2\pi m k T}$  (sog. Stoßfrequenz) [27]. Das Produkt

$$\alpha = P_1 P_2 P_3 \quad (2.26)$$

wird als Sticking-Koeffizient bzw. Haftwahrscheinlichkeit (engl.: sticking probability) bezeichnet. Die Haftwahrscheinlichkeit wird bei der Modellierung der Gettercharakteristik von komplexen Strukturen mithilfe von statistischen Methoden wie der Monte-Carlo-Simulation verwendet.

Gehen die Gasteilchen eine chemische Bindung mit den Atomen auf der Getteroberfläche ein, so wird dieser Vorgang als Chemisorption bezeichnet. Die Stärke einer Bindung durch Chemisorption ist höher als bei der Physisorption ( $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $800 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $0,8 \text{ eV}$  bis  $8 \text{ eV}$  je Teilchen) [24] und – bedingt durch die Stärke dieser Bindung – werden die Reaktionen im Normalbetrieb bei Raumtemperatur als irreversibel betrachtet. Eine Reemission der Moleküle in den Gasraum findet nicht statt [27].

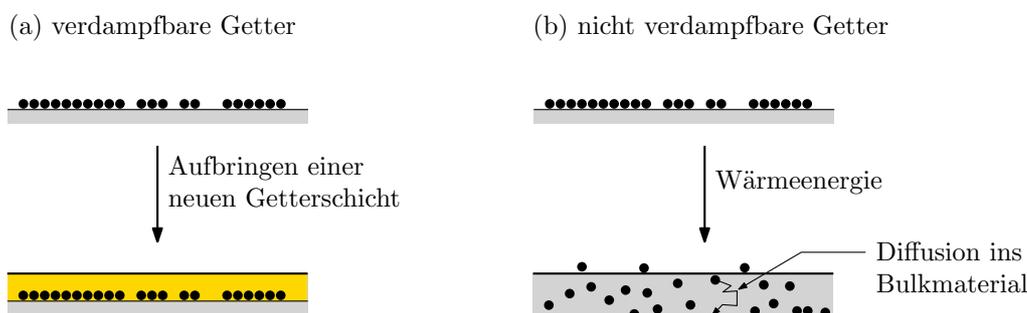
Im Falle der Chemisorption besteht eine stöchiometrische Begrenzung der Anzahl der reaktionsfähigen Stellen an der Oberfläche. Bei Ausbildung einer monomolekularen Schicht (Bedeckungsgrad  $\theta = 1$ ) befinden sich etwa  $10^{15}$  Teilchen auf einem  $\text{cm}^2$  geometrischer Oberfläche [24]. Sind die reaktiven Stellen an der Oberfläche vollständig belegt, kommt das Getterverhalten zum Erliegen und muss durch einen Aktivierungsprozess wiederhergestellt werden.

### 2.3.2 Gettermaterialien und -eigenschaften

Wichtige Auswahlkriterien an getterfähige Materialien sind eine chemische Affinität gegenüber reaktiven Gasen, hohe Bulkdifusivität zur Erhöhung der Getterkapazität und eine große Oberfläche. Zusätzlich werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gettermaterials durch Legierungszusätze angepasst, um z. B. eine chemische Stabilität bei Kontakt mit Luft zu gewährleisten.

Die Unterscheidung zwischen verdampfbaren und nicht verdampfbaren Gettern (vgl. Abbildung 2.10) ist gebräuchlich, obwohl jedes getterfähige Material in einem der beiden Modi eingesetzt werden kann [27].

Ein wichtige Eigenschaft des Getters ist die Aktivierungstemperatur. Bei Kontakt mit Luft – z. B. während des Belüftens – wird die Getteroberfläche durch eine Oxidschicht passiviert. Damit die Oxidschicht aufgelöst wird – d. h. ins Bulk diffundieren kann – bedarf es einer thermischen Behandlung im Vakuum (Aktivierung). Die Höhe der Aktivierungstemperatur wird durch die Zusammensetzung des Gettermaterials beeinflusst.

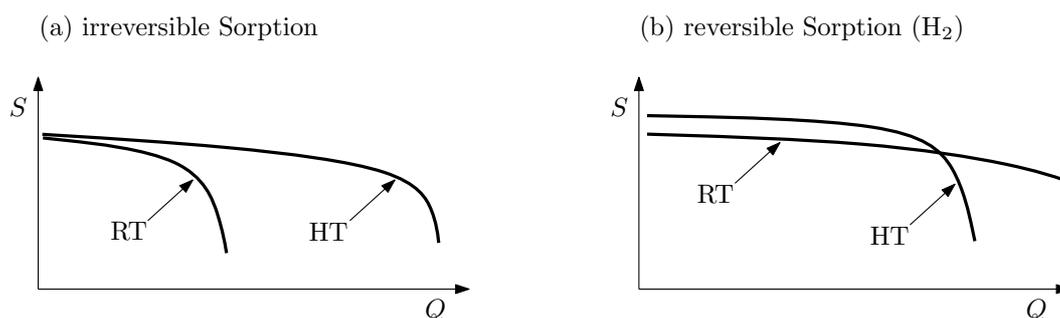


**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung des Gettermechanismus eines (a) verdampfbaren und (b) nicht verdampfbaren Getters [3].

Kenngrößen von Gettern sind das Saugvermögen bzw. die Sorptionsgeschwindigkeit  $S$  in  $\ell \text{ s}^{-1}$ , die Getterkapazität  $Q$  in  $\text{mbar } \ell$ , die flächenspezifische Sorptionsgeschwindigkeit  $S_A$  in  $\ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  sowie die Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$ . Der qualitative Verlauf von Saugvermögenskurven bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 2.11 dargestellt. In Bild

(a) ist das Saugvermögen gegen die Getterkapazität bei Raumtemperatur (RT) und bei einer hohen Temperatur (HT) schematisch aufgetragen. Bei Gasen, die reaktiv gebunden werden, nimmt das Saugvermögen bei RT mit zunehmender Gasmenge ab, während es bei HT über einen weiten Bereich nahezu konstant bleibt. Dieses Verhalten wird durch die Diffusion der chemisorbierten Gasteilchen ins Bulk hervorgerufen.

In Bild (b) ist das Verhalten für Wasserstoff dargestellt. Der Gettermechanismus beim Wasserstoff erfolgt durch Physisorption, sodass bei höheren Temperaturen eine Rückdiffusion aus dem Gettermaterial erfolgt und somit die Getterwirkung gemindert wird. Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) sind chemisch inert und werden von Gettern nicht gepumpt.



**Abbildung 2.11:** Qualitativer Verlauf des Saugvermögens von chemisorbierten Gasen (a) und von Wasserstoff (b) bei verschiedenen Temperaturen [27].

Die Konzentration  $c_X$  an dissoziiertem Gas  $X$  im Metall steht mit dem Außenpartialdruck  $p_{X_2}$  des zweiatomigen Gasmoleküls (meist Wasserstoff  $\text{H}_2$ ) in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht [24]. Das Gleichgewicht wird durch das Sievertssche Gesetz beschrieben

$$\ln(p_{X_2}) = a + 2 \ln(c_X) + \frac{b}{T}, \quad (2.27)$$

wobei  $a$  und  $b$  vom Gas- und Gettermaterial abhängige Parameter sind, welche experimentell ermittelt werden.

## 2.4 Nicht verdampfbare Getter

Eine Übersicht der Materialien, welche als Getter in elementarer Form oder als Legierung verwendet werden, ist in Abbildung 2.12 dargestellt [25, 27]. Elemente der 2. Gruppe, Titan und roter Phosphor werden als verdampfbare Getter verwendet. Durch Legierungszusätze (z. B. Ba-Al) wird die Stabilität des Getters beim Kontakt mit der Luft während der Verarbeitung oder Lagerung verbessert [25].

1.	2.	3.	Gruppe										16.	17.	18.			
1 H			Sauerstoff-Löslichkeit (NEG)												2 He			
3 Li	4 Be		2 At.-% (Sc) 17 (Hf) ... 33 (Ti) At.-%										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg		4 At.-% (V)										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																

Verdampfbare Getter  
 NEG  
 Legierungszusätze

Abbildung 2.12: Übersicht der Auswahl an verschiedenen Gettermaterialien [9, 27].

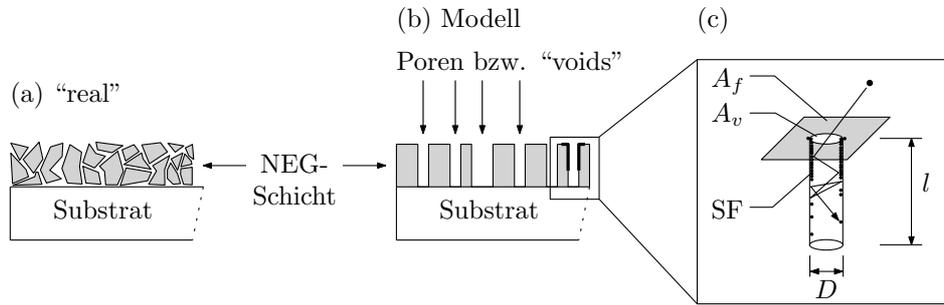
Elemente der 3. bis 5. Gruppe sowie Kombinationen aus binären, ternären oder Mehrfachlegierungen werden als NEG verwendet. Der Pumpmechanismus von NEG beruht auf Diffusion bei thermischer Aktivierung. Auswahlkriterien für NEG sind hohe Diffusionskoeffizienten für  $H_2$  und  $O_2$  sowie eine hohe Löslichkeitsgrenze für  $O_2$  im Bulk. Die Löslichkeit von Sauerstoff stellt die größte Einschränkung für ein NEG-Material dar. In [9] wurden Sauerstofflöslichkeiten bei einer Temperatur von  $300\text{ °C}$  der Gruppen 3 bis 5 berechnet. Elemente der 4. Gruppe haben demnach mit Ti (33 at.%), Zr (29 at.%) und Hf (17 at.%) die höchste Sauerstofflöslichkeit bei dieser Temperatur. NEG-Materialien aus der 3. und 5. Gruppe – z. B. Sc (2 at.% bei 400 K) und V (4 at.%) – können weniger Sauerstoff ins Bulk aufnehmen, besitzen jedoch eine höhere  $O_2$ -Diffusivität gegenüber den Materialien der 4. Gruppe [9].

Analog zu verdampfbaaren Gettern lassen sich durch Kombinationen von Ti oder Zr mit anderen Komponenten gewünschte Gettereigenschaften erzielen. Zu den binären NEG zählen Kombinationen aus Zr-Al und Ti-Zr. Ternäre NEGs sind meist Kombinationen aus Zr-V-Fe und Ti-Zr-V. Die Getterlegierungen werden in Pulverform gemischt und zu Getterstreifen, Getterpillen, Getterringsen und gesinterten Getterkörper („Porous Getter“) verarbeitet. Durch geeignete Pulvermischungen werden Sinterkörper mit hoher Porosität bzw. einer größeren Oberfläche erzeugt. Rauigkeit begünstigt einerseits die Haftwahrscheinlichkeit des Getters, da Moleküle an einer rauen Oberfläche durch Mehrfachreflexion besser eingefangen werden können. Andererseits wird durch eine vergrößerte Oberfläche die Sorptionskapazität des Getters erhöht, da mehr Stellen zur Adsorption zur Verfügung stehen als bei einer „glatten“ Oberfläche.

### 2.4.1 NEG-Pumpmechanismus nach Benvenuti

Der Einfluss der Porosität auf das Saugvermögen von  $CO$  und  $N_2$  des St101 NEG ( $Zr_{84}Al_{16}$ , at.%) wurde von C. Benvenuti und F. Francia in [4] für reine Gase ( $CO$ ,  $N_2$  und  $H_2$ ) sowie für Gasgemische in [31] untersucht. In Abbildung 2.13 ist eine NEG-Schicht nach dem Benvenuti-Modell [4] schematisch dargestellt. Bild (a) zeigt die Struktur eines „realen“ NEG-Materials, welches auf ein Substrat aufgewalzt wurde. Die Struktur dieser Schicht ist porös, sodass Gasteilchen zwischen den Korngrenzen ins Bulk eindringen können. In Bild (b) sind die porösen Strukturen aus Bild (a) vereinfacht worden. Es wird hier

angenommen, dass die NEG-Schicht mit zylindrischen Poren (engl.: „voids“) versehen ist, welche senkrecht zur Oberfläche in die Schicht hineinragen. Mithilfe von geometrischen Überlegungen kann ein physikalisches Modell der NEG-Schicht gebildet werden.



**Abbildung 2.13:** (a) Schematische Darstellung des Schnitts durch einen St101 Getterstreifen. Bild (b) zeigt eine Modellvereinfachung der Getterschicht aus Bild (a). In (c) ist das Modell einer Pore aus Bild (b) dargestellt [3].

Für das Saugvermögen  $S_f$  an der Oberfläche  $A_f$  in Abbildung 2.13(c) kann laut Benvenuti als

$$S_f = \alpha_f A_f C \left[ 1 - \frac{Q}{Q_0 \left( 1 - \frac{A_v}{A_f + A_v} \right)} \right] \quad (2.28)$$

geschrieben werden. Dabei ist  $\alpha_f$  der Sticking-Koeffizient einer glatten, sauberen Oberfläche,  $C$  der Leitwert einer Blende in  $\ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ,  $A_f$  der Flächeninhalt in  $\text{cm}^2$ ,  $A_v$  der Flächeninhalt eines „voids“ bzw. einer Pore in  $\text{cm}^2$ ,  $Q$  die an der Oberfläche  $A_f$  gebundene Gasmenge und  $Q_0$  eine Gasmenge in Torr  $\ell \text{ m}^{-1}$ , welche zur Sättigung von 1 m langen, porenfreien NEG-Streifens benötigt wird. Für das Saugvermögen  $S_v$  einer Pore gilt die Gleichung

$$S_v = \alpha_v n^2 (A_f + A_v) \frac{12,5 D^3}{l + 1,3 D}, \quad (2.29)$$

wobei  $\alpha_v$  der Sticking-Koeffizient an der Eintrittsöffnung einer Pore,  $n^2$  die Porenanzahl bzw. Porendichte pro  $\text{cm}^2$  NEG-Oberfläche,  $l$  die Länge und  $D$  der Durchmesser einer Pore sind. Die zur Sättigung der Fläche  $A_f$  benötigte Gasmenge ist

$$Q_f = Q_0 \frac{A_f}{A_f + A_v}. \quad (2.30)$$

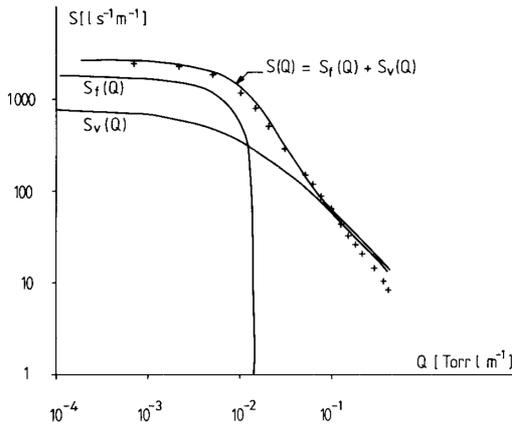
Für die Sättigung der Poren mit einer Länge  $l$  und dem Durchmesser  $D$  wird eine Gasmenge

$$Q_v = n^2 \pi l D Q_0 \quad (2.31)$$

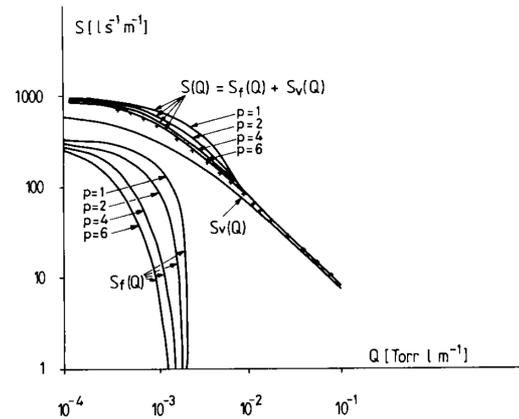
benötigt. Einfallende Gasteilchen werden zunächst auf der leichter erreichbaren Oberfläche  $A_f$  adsorbiert, sodass für das Saugvermögen  $S = S_f + S_v \approx S_f$  gilt. Sind alle Adsorptionsplätze auf  $A_f$  belegt, findet die Adsorption überwiegend innerhalb der Poren statt, wobei in Abbildung 2.13(c) eine Sättigungsfront (SF) die zunehmende Belegung innerhalb der Pore andeutet. Das Saugvermögen entspricht dann  $S = S_f + S_v \approx S_v$ . Unter der Annahme, dass  $l \gg D$  ist, berechnet Benvenuti in [4] das Saugvermögen mit

$$S \approx S_v = 3,44 \times 10^4 \cdot \alpha_v \frac{Q_0}{Q_v} \left( \frac{A_v}{A_f + A_v} \right)^2. \quad (2.32)$$

In Abbildung 2.14 ist das Saugvermögen  $S$  von CO in Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge  $Q$  dargestellt. Die experimentell ermittelte Kurve  $S(Q)$  setzt sich aus Beiträgen von  $S_f(Q)$  und  $S_v(Q)$  zusammen. Die Kurven von  $S_f(Q)$  und  $S_v(Q)$  wurden nach dem Benvenuti-Modell berechnet. Der Beitrag von  $S_f(Q)$  zeigt bei kleinen Gasmengen ein nahezu konstantes Saugvermögen, welches bei etwa  $Q = 10^{-1}$  Torr  $\ell \text{ m}^{-1}$  sprunghaft um mehrere Größenordnungen abnimmt. Mit zunehmendem  $Q$  wird der Beitrag von  $S_v$  dominant, sodass für das Saugvermögen  $S \approx S_v$  gilt.



**Abbildung 2.14:** Verlauf des Saugvermögens  $S$  für CO in Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge  $Q$  je Längeneinheit des St101 Getterstreifens [4].



**Abbildung 2.15:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten  $S(Q)$ -Kurven von  $N_2$  [4]. Messwerte sind mit + gekennzeichnet, durchgezogene Linien sind Ergebnisse von Berechnungen.

Zur Beschreibung des  $S(Q)$ -Verhaltens für Stickstoff wird in [4] ein Ansatz gemäß

$$S = S_0 \left( 1 - \frac{Q_f + Q_v}{Q_0} \right)^p \quad (2.33)$$

gewählt, da das CO-Modell mit experimentell ermittelten Daten nicht gut übereinstimmt. Der Exponent indiziert ein  $p$ -faches an benachbarten Adsorptionsplätzen, sodass Moleküle mit einem höheren  $p$ -Exponenten mehr Adsorptionsplätze an der Oberfläche für sich beanspruchen. Gute Ergebnisse werden mit  $p = 6 \pm 2$  erreicht. Ein Vergleich der Saugvermögenskurven  $S_f(Q)$  für verschiedene  $p$ -Werte ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Gute Anpassungen an die Messkurve werden mit  $p = 4$  bzw.  $p = 6$  erreicht.

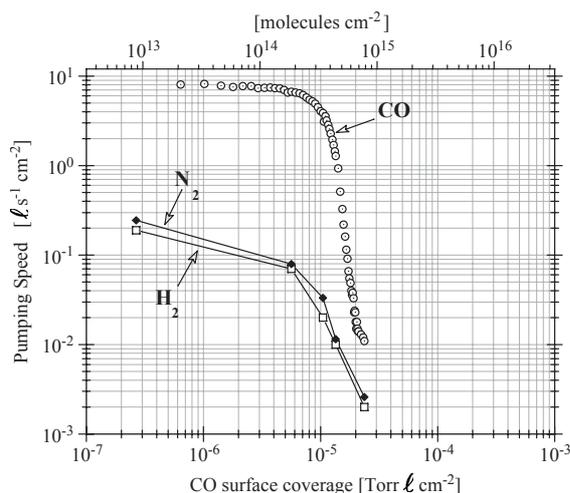
## 2.4.2 Vakuumeigenschaften von Ti-Zr-V NEG-Schichten

Die Wände einer Vakuumkammer aus Edelstahl sind eine typische Gasquelle mit Gasabgeraten in der Größenordnung von  $10^{-13}$  Torr  $\ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  für  $H_2$ , womit der erreichbare Enddruck des Vakuumsystems begrenzt wird [32]. Durch besputtern der Kammerwand mit einer Ti-Zr-V Schicht und nach anschließender Aktivierung wird die Kammerwand in eine Gassenke umfunktioniert. Die NEG-Schicht bindet dabei reaktive Gase wie  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  und  $O_2$  und verhindert gleichzeitig ein Ausgasen der Kammerwand. Edelgase (He, Ne, Ar und Kr) sowie Methan ( $CH_4$ ) werden von NEG nicht gepumpt. Hierfür

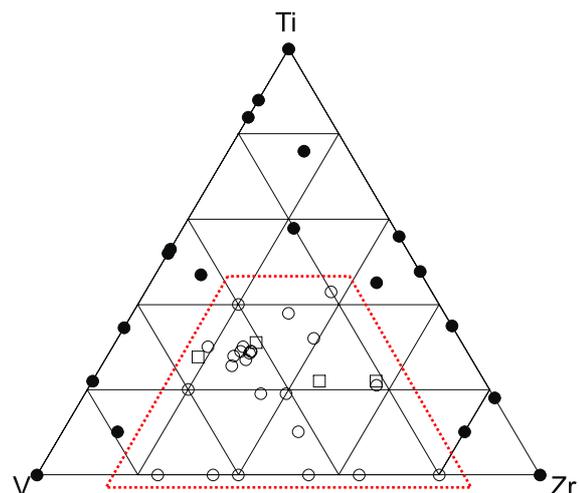
müssen NEG mit anderen Pumpen kombiniert werden, z. B. Ionenzerstäuberpumpen oder Kryopumpen.

Die Literaturwerte zu Haftwahrscheinlichkeiten von NEG können stark variieren, da diese von der Gasart-Getter-Kombination, der Oberflächenrauigkeit und der Anfangskontamination der Oberfläche abhängen [3]. Die Haftwahrscheinlichkeiten für Ti-Zr-V NEG sind in [10] mit  $8 \cdot 10^{-3}$  für  $H_2$ , 0,7 für CO und  $1,5 \cdot 10^{-2}$  für  $N_2$ . Die Oberflächenkapazität von CO wird mit  $8 \cdot 10^{14}$  Moleküle  $cm^{-2}$  für eine glatte Oberfläche<sup>4</sup> angegeben. In Experimenten von O. B. Malyshev et al. [33, 34] wurden Flansche und Rohrteile mit Ti-Zr-V beschichtet. Die dabei ermittelten CO-Haftwahrscheinlichkeiten waren im Bereich von 0,1 bis 0,3.

In Abbildung 2.16 ist die Sorptionscharakteristik einer bei 100 °C bestuterten Ti-Zr-V Schicht dargestellt. Mit steigender Gasmenge bleibt die Sorption des Kohlenmonoxids zunächst nahezu konstant, bei  $N_2$  und  $H_2$  nimmt die Sorption mit zunehmender Gasmenge tendenziell ab. Ab einer Oberflächenbedeckung von etwa  $2 \cdot 10^{14}$  Moleküle  $cm^{-2}$  nimmt die Sorption von allen drei Gasen deutlich ab, was sich qualitativ mit dem NEG-Pumpmechanismus nach Benvenuti erklären lässt. Eine Erhöhung der Oberflächenkapazität sowie des Sticking-Koeffizienten lässt sich durch Erhöhung der Rauigkeit steigern. Die Oberflächenkapazität für  $O_2$  sowie  $H_2O$  ist um Faktor 5 höher als bei CO, da der Sauerstoff nach der Dissoziation die gebildete Monolage durchdringen kann [10].



**Abbildung 2.16:** Saugvermögen einer Ti-Zr-V NEG-Schicht in Abhängigkeit der sorbierten Gasmenge für  $H_2$ , CO und  $N_2$  [10]. Die Sorptionscharakteristik ist bezogen auf eine NEG-Beschichtung mit einer Substrattemperatur von 100 °C.



**Abbildung 2.17:** Ternäres Diagramm der Ti-Zr-V Kompositionen mit unterschiedlich großen Kristallstrukturen [9]. Innerhalb des umrandeten Bereichs ist die mittlere Größe der Kristallite kleiner als 5 nm, außerhalb größer als 100 nm.

Das Aktivierungsverhalten einer NEG-Schicht ist abhängig von der Zusammensetzung, vom Substrat und Beschichtungsparametern. Dies wurde in der Arbeit von A. E. Prodromides [9] untersucht. Es wurden verschiedene Kombinationen von Substraten mit Ti, Zr

<sup>4</sup>Als „glatt“ wird die Morphologie einer Ti-Zr-V NEG-Schicht bezeichnet, welche bei einer Substrattemperatur von 100 °C gesputtert wurde. Bei höheren Substrattemperaturen wird das Wachstum der Kristallite thermodynamisch stärker begünstigt und somit auch deren Größe. Das Resultat ist eine Oberfläche mit grobkristallinen Strukturen, welche in [10] als „rau“ bezeichnet wird. Charakteristisch für raue Ti-Zr-V NEG-Schichten ist eine höhere Getterkapazität sowie eine höhere Aktivierungstemperatur (24 h) als bei „glatten“.

und V Beschichtungen – sowohl binär als auch ternär – auf ihr Aktivierungs- und Sorptionsverhalten untersucht. Die Untersuchung ergab, dass sich NEG-Beschichtungen in Bezug auf ihr Aktivierungsverhalten gemäß Abbildung 2.17 in zwei Gruppen unterteilen lassen: Proben mit Korngrößen größer als 100 nm (ausgefüllte Symbole) und Proben mit Korngrößen kleiner als 5 nm (Symbole ohne Füllung). Kreissymbole repräsentieren Substrate aus Edelstahl, Quadrate stellen Substrate aus Kupfer dar. Erstere sind durch eine höhere Aktivierungstemperatur ( $T_{\text{act}} > 250\text{ °C}$ ) gekennzeichnet mit einer erhöhten Sorptionskapazität. Letztere zeigen eine niedrigere Aktivierungstemperatur ( $T_{\text{act}} < 200\text{ °C}$ ) mit verminderter Sorptionskapazität.

Durch Strukturanalysen der Schicht konnte ein Zusammenhang zwischen der nanokristallinen Morphologie und der niedrigen Aktivierungstemperatur hergestellt werden. Kompositionen mit Kristallstrukturen größer als 100 nm besaßen in der Regel Aktivierungstemperaturen  $T_{\text{act}} > 200\text{ °C}$  (1 h). Durch niedrigere Aktivierungstemperaturen wird der Einsatz von Werkstoffen wie Aluminium oder Kupfer als Substrat ermöglicht. Diese Materialien besitzen bessere Wärmeleiteigenschaften gegenüber Edelstahl, sind jedoch nicht beständig bei Temperaturen über  $200\text{ °C}$ .

Welchen Einfluss die Zusammensetzung der NEG-Schicht auf den erreichbaren Enddruck und das Sorptionsverhalten von Wasserstoff hat, ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Wird der erreichbare Enddruck als „Aktivierungskriterium“ angenommen (Bild (a)), so ist Ti-Zr-V bereits bei Temperaturen um  $T_{\text{act}} = 180\text{ °C}$  (24 h) nahezu vollständig aktiviert. Ein Vergleich der  $\text{H}_2$ -Haftwahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur zwischen Ti-Zr-V und Ti-Zr (Bild (b)) zeigt ebenfalls deutliche Unterschiede. So wird im Falle der Ti-Zr-V Schicht  $\alpha_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$  bereits bei einer Aktivierungstemperatur von  $T_{\text{act}} = 150\text{ °C}$  erreicht, während  $\alpha_{\text{H}_2}$  von Ti-Zr diesen Wert erst bei Aktivierungstemperaturen von  $T_{\text{act}} > 250\text{ °C}$  erreicht.

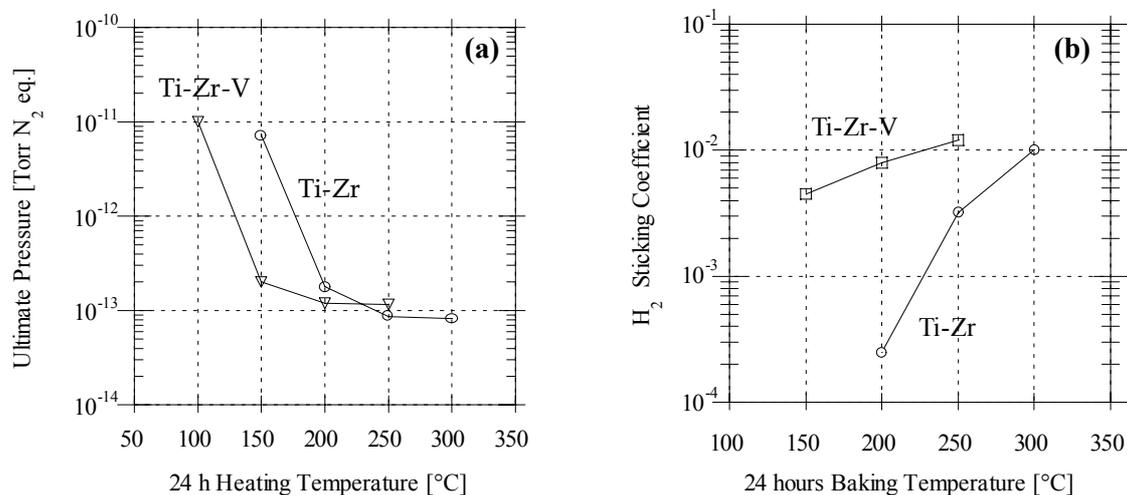


Abbildung 2.18: Performance-Vergleich zwischen Ti-Zr und Ti-Zr-V NEG [1].

### Erreichbarer Enddruck und Ausgasrate

Drücke im Bereich von  $10^{-13}$  Torr können mithilfe von Ti-Zr-V beschichteten Vakuumkammern erreicht werden [10]. Der erreichbare Enddruck wird durch die Gasabgabe des Ionisationsvakuummeters, durch Anreicherung nicht getterfähiger Gase (Methan, Edelgase) sowie durch Gasrückströmung der Pumpen begrenzt [32]. Die Gasabgaberate des Prozessgases Krypton aus dem Bulk bei Raumtemperatur liegt im Bereich von

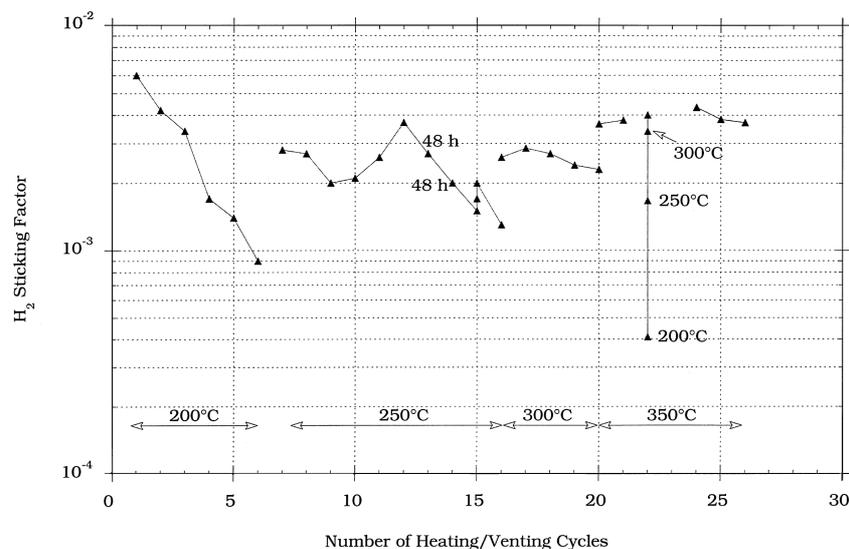
$10^{-18}$  Torr  $\ell$  s $^{-1}$  cm $^{-2}$  und ist somit vernachlässigbar klein. Der Gleichgewichtsdruck für Wasserstoff wurde gemäß dem Sievertsschen Gesetz mit der Gleichung

$$\ln(p_{\text{H}_2}) = 14,2 + 2 \ln(c_{\text{H}}) - \frac{8468}{T} \quad (2.34)$$

bestimmt, wobei  $c_{\text{H}}$  der Anteil an dissoziiertem Wasserstoff in der Schicht,  $p_{\text{H}_2}$  der Dissoziationsdruck in Torr und  $T$  die Temperatur in K ist. Der Dissoziationsdruck bei Raumtemperatur ist vernachlässigbar klein und erreicht Werte von  $10^{-10}$  Torr bei der niedrigsten Aktivierungstemperatur von 180 °C [10].

### Alterungsprozess der NEG-Schicht

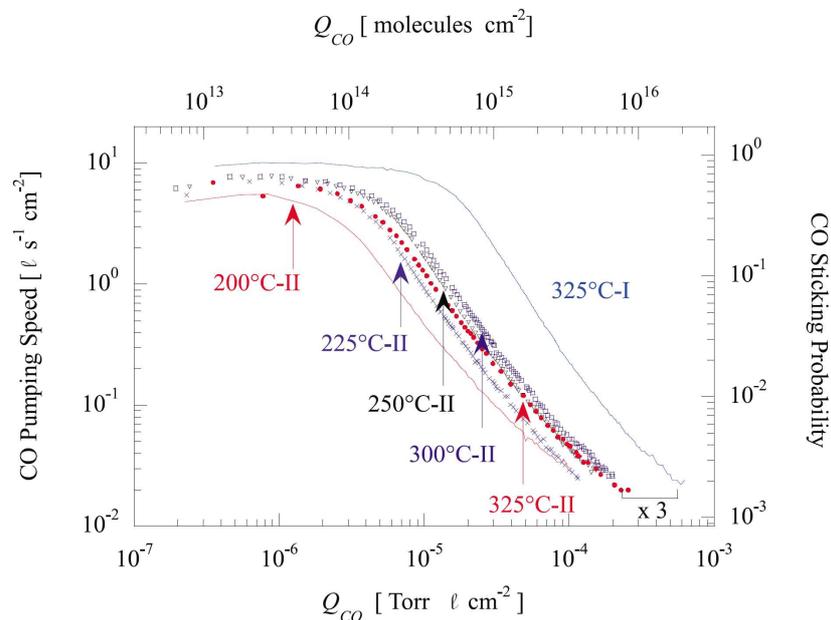
Der Alterungsprozess einer 5  $\mu\text{m}$  dicken Ti-Zr-V Schicht wurde anhand einer Anzahl von wiederholenden Belüftungs- und Aktivierungszyklen untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Ausgehend von einer Aktivierungstemperatur von 200 °C wurde mit jedem Belüftungszyklus eine Abnahme der maximalen H<sub>2</sub>-Haftwahrscheinlichkeit beobachtet. Der Abnahme der H<sub>2</sub>-Haftwahrscheinlichkeit konnte nur durch stets höhere Aktivierungstemperaturen entgegengewirkt werden. Nach 26 Belüftungs- und Aktivierungszyklen wurde die anfängliche H<sub>2</sub>-Haftwahrscheinlichkeit um etwa 30% gemindert, sofern die Aktivierungszyklen graduell bis zu einer Temperatur von 350 °C durchgeführt werden.



**Abbildung 2.19:** Änderung des H<sub>2</sub>-Sticking-Koeffizienten in Abhängigkeit der Belüftungszyklen [8]. Damit die Abnahme des Sticking-Koeffizienten kompensiert wird, muss die Aktivierungstemperatur stets erhöht werden.

Der Einfluss von Belüftungen auf das Sorptionsverhalten von CO ist anhand der Ergebnisse in Abbildung 2.20 sichtbar. In diesem Experiment wurde zunächst eine CO-Sorptionsmessung vor dem Belüften (Kurve I) durchgeführt. Im Anschluss an die Sorptionsmessung wurde belüftet, eine Aktivierung bei 200 °C (2 h) durchgeführt, die CO-Sorption erneut gemessen und anschließend belüftet (Kurve II). Die beschriebene Prozedur wurde bis zu einer Aktivierungstemperatur von 325 °C wiederholt. Ein Vergleich der Messungen I und II zeigt, dass die Oberflächenkapazität nach der Belüftung um

Faktor 3 verringert wird. Die maximale CO-Haftwahrscheinlichkeit nimmt nach dem ersten Belüftungszyklus um Faktor 2 ab (von etwa 0,9 auf etwa 0,45), wobei sich die CO-Haftwahrscheinlichkeit im weiteren Verlauf des Experiments mit schrittweise steigenden Aktivierungstemperaturen auf einen Wert von etwa 0,6 verbessert.



**Abbildung 2.20:** Einfluss der Belüftungszyklen auf das Saugvermögen und die Getterkapazität von CO [9]. Die Kurve „I“ zeigt den  $S(Q_{CO})$ -Verlauf vor dem Belüften, die mit „II“ gekennzeichneten Kurven wurden nach dem Belüften und nach einer entsprechenden Aktivierung (2 h) aufgenommen.

## 2.5 NEG-Beschichtung

### 2.5.1 Motivation

Gegen Ende der 1970er Jahre wurde am CERN an der Verbesserung von supraleitenden Hohlraumresonatoren aus Niob geforscht, da die Stärke des Beschleunigungsfeldes in einem Nb-Hohlraumresonator aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Materials bei 4,2 K beschränkt war. Das Problem wurde gelöst, indem Nb auf ein Material mit hoher Wärmeleitfähigkeit (Kupfer) in einem Sputterprozess aufgebracht wurde [1]. Die Erzeugung einer funktionalen Getterschicht auf einem strukturellen Material basiert auf der Entwicklung von „Nb auf Cu“. Im folgenden Abschnitt wird das Verfahren des zylindrischen Magnetronsputters vorgestellt, welches zur Erzeugung einer Ti-Zr-V NEG-Schicht verwendet wird.

### 2.5.2 Gleichstromsputtern

Als Sputtern wird der Vorgang bezeichnet, bei dem ionisierte Teilchen einer Gasentladung die Oberfläche eines Targets bombardieren und dabei Material herausschlagen, welches sich an einem Substrat in Form einer dünnen Schicht niederschlägt.



**Tabelle 2.1:** Sputterausbeute für verschiedene Elemente bei 500 eV [35].

Prozessgas	Targetmaterial			
	Ti	Zr	V	Hf
Ar	0,51	0,65	0,65	0,70
Kr	0,48	0,51	0,62	0,80

Handelt es sich beim Targetmaterial um ein Mehrkomponentensystem (z. B. um gesintertes Material oder eine Legierung), so wird zu Beginn des Sputterprozesses das Material mit der niedrigsten Sputterausbeute abgetragen. Die Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Materialien sind hoch (in der Regel  $\geq 99,99\%$ ), da kleinste Verunreinigungen des Targets die chemische Zusammensetzung der Schicht stark beeinflussen können. Im stationären Zustand entspricht die chemische Zusammensetzung der Schicht etwa der des Targetmaterials [35].

Das Sputtersystem in der Diodenanordnung besitzt sehr geringe Depositionsraten, da die Glimmentladung eine sehr ineffektive Ionenquelle ist. Der Ionisationsgrad der Gasteilchen befindet sich in der Größenordnung von  $\approx 10^{-4}$ , was etwa einem Ion pro 10000 Gasteilchen entspricht [36].

Eine Möglichkeit der Steigerung der Depositionsrate lässt sich durch Erhöhung des Prozessgasdrucks erreichen. Bei konstanter Spannung  $U$  wird die Ionenausbeute und damit der Gasentladungsstrom  $I$  höher, jedoch nimmt gleichzeitig die mittlere freie Weglänge der Ionen sowie gesputterten Atome ab. Bei einem zu hohen Druck – sobald die mittlere freie Weglänge klein gegenüber den geometrischen Abmessungen wird – streuen die Atome und Ionen zunehmend an Gasteilchen, was zu einer ineffizienten Beschichtung führt. Bei einer Minderung des Prozessgases wird die mittlere freie Weglänge groß, jedoch kann die Gasentladung bei Drücken  $p < 10^{-2}$  mbar nicht aufrecht erhalten werden [36]. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Depositionsrate wird im zylindrischen Magnetron realisiert.

### 2.5.3 Zylindrisches Magnetron

Die Ionisationseffizienz lässt sich mittels einer Magnetron-Anordnung steigern. Elektronen werden bei ihrer Drift zur Anode in Bereichen, wo ein homogenes Magnetfeld herrscht, auf kreisförmige Bahnen gelenkt. Die Weglänge von Elektronen wird erhöht, womit mehr Kollisionen mit Gasteilchen möglich sind.

Einen besonderen Aufbau stellt das zylindrische Magnetron (Abbildung 2.22) dar, welches für NEG-Beschichtungen eingesetzt wird. Dabei sind Anode und Kathode koaxial angeordnet. Ein homogenes Magnetfeld mit der magnetischen Flußdichte  $\mathbf{B}$  wird senkrecht zum elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  angelegt, sodass Elektronenbewegungen in einer  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ -Drift in sich geschlossen sind. Elektronenverluste werden durch an den Enden angebrachte reflektierende Oberflächen minimiert, sodass die Kathode während des Magnetronbetriebs von einem Plasma umhüllt wird [35, 36].

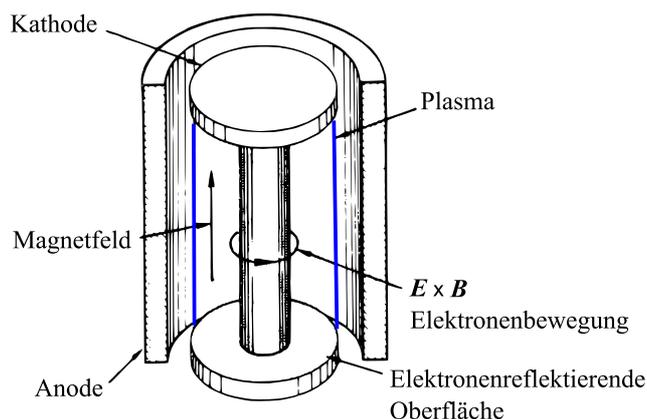


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung einer Magnetron-Anordnung [35].

### 2.5.4 NEG-Sputterparameter

Eine Vielzahl von Parametern beeinflussen das Sputterverhalten und die somit erzeugte Schicht. Hierzu zählen das verwendete Prozessgas, der Prozessgasdruck, Strom und Spannung, das Elektrodenmaterial, geometrische Abmessungen, Abstände, das Verhältnis der Elektrodenabmessungen zum Elektrodenabstand sowie die Depositionsrate [9].

Während einer Ti-Zr-V-Beschichtung am GSI werden Depositionsraten im Bereich von  $0,04 \mu\text{m h}^{-1}$  bis  $0,1 \mu\text{m h}^{-1}$  erreicht. Der mittlere Entladestrom in Bezug auf die Kathodenlänge beträgt  $0,12 \text{ A m}^{-1}$  bei einer angelegten Kathodenspannung von  $-500 \text{ V}$  in Bezug zum Erdpotential. Die magnetische Flussdichte beim Sputtern beträgt etwa  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ T}$  [11, 17].

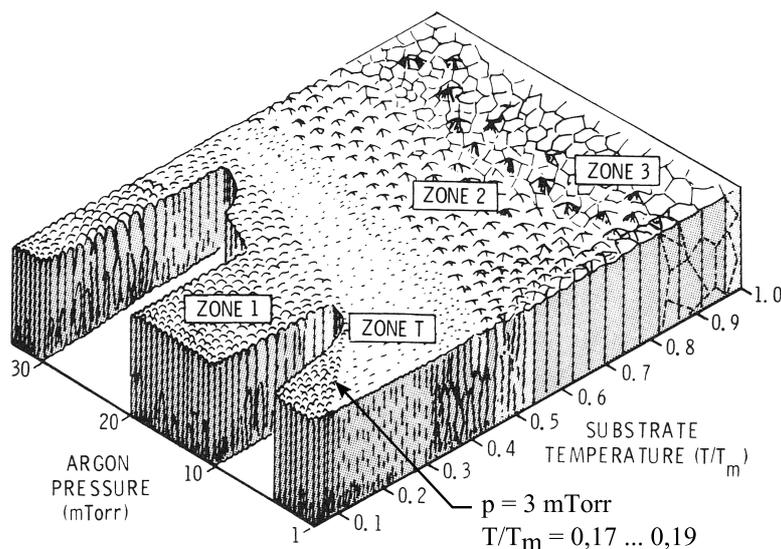
Treffen Gasteilchen mit einer geringen Masse am Kathodenmaterial auf, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Reflexion an den „schwereren“ Atomen der Kathode größer, statt es zu zerstäuben. Während des Sputterns können somit Prozessgasatome mit in die Schicht aufgenommen werden, welche später aus dem Bulk ausgasen. Aus praktischen Gründen wird Krypton als Prozessgas verwendet, da dieser eine große molare Masse besitzt [10], als Edelgas nicht mit anderen Atomen chemisch reagiert und die Ausgasrate aus dem Bulk im Vergleich mit anderen Edelgasen (z. B. Argon) geringer ist [11].

### 2.5.5 Einfluss der Sputterparameter auf die Morphologie

Nach J. Thornton sind die zwei wichtigsten Beschichtungsparameter der Prozessgasdruck und die Substrattemperatur, welche die Morphologie einer Schicht beeinflussen. In einem erweiterten Modell Thorntons [37] kann die Mikrostruktur der Schicht in Abhängigkeit dieser Parameter vorhergesagt werden. Sputtervorgänge mithilfe des zylindrischen Magnetrons werden dabei mitberücksichtigt.

#### Das Struktur-Zone-Modell nach Thornton

In Abbildung 2.23 ist das Zonenmodell schematisch dargestellt. Aufgetragen ist der Druck  $p$  des verwendeten Prozessgases gegen das Verhältnis  $T/T_m$ , wobei  $T$  die Substrattemperatur und  $T_m$  die Schmelztemperatur des gesputterten Materials in K ist. Der Einfluss dieser Parameter auf die Struktur der Beschichtung ist in vier Zonen unterteilt.



**Abbildung 2.23:** Thornton-Modell des Einflusses zweier Sputterparameter auf die Morphologie der Schicht [35]. Der Pfeil zeigt auf die Struktur-Zone mit den in Abschnitt 4.3.1 verwendeten NEG-Beschichtungsparametern.

**Zone 1 bis Zone T** Die Strukturen der Zone 1 werden durch Schattierungseffekte hervorgebracht. Ist die Diffusion der Adatome an einer rauen Substratoberfläche (Oberflächendiffusion) zu gering um Unebenheiten auszugleichen, können sich Strukturen („Berge und Täler“) ausbilden, welche einen „Schatten“ des einfallenden Materiestromes werfen. Die resultierende Schicht setzt sich aus kolumnaren Kristalliten zusammen [37].

Zone T ist gekennzeichnet durch einen Übergang (Transition) von der kolumnaren zu einer faserigen oder einer dichten Struktur. Sie ist definiert als die Form der Kristallite bei  $T/T_m = 0$  auf einer ideal glatten Oberfläche. In diesem Bereich werden Schattierungseffekte reduziert.

**Zone 2** Im Bereich der Zone 2 – beginnend etwa ab  $T/T_m > 0,3$  – dominiert die Oberflächendiffusion. Es bilden sich kolumnar geformte Strukturen aus, welche durch dichte, interkristalline Grenzflächen gekennzeichnet sind [37].

**Zone 3** Bei  $T/T_m > 0,5$  wird das Kristallwachstum durch Diffusionsprozesse im Bulk beeinflusst. Die Strukturen setzen sich zusammen aus dicht gepacktem Korngefüge, wobei die Form kolumnar oder globulitisch sein kann. Der Einfluss der Substrattopologie auf das Wachstum der Schicht ist in diesem Bereich gering.

**Einfluss des Prozessgasdrucks** Bei niedrigen  $T/T_m$  wird der Einfluss des Prozessgasdrucks auf die Kristallstruktur sichtbar, wobei sich die Korngrenzen zunehmend erweitern. Es wird vermutet, dass das Prozessgas bei höheren Drücken die Mobilität der Adatome verringert [37]. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt der Einfluss des Drucks auf die Morphologie ab und wird vernachlässigbar klein.

## 2.6 Oberflächenanalytik

Zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der neu besputterten Ti-Zr-V-Schicht werden im Rahmen dieser Diplomarbeit drei verschiedene Messmethoden aus der Oberflächenanalytik angewandt. Mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird das *in situ* Aktivierungsverhalten der NEG-Oberfläche untersucht. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) gibt eine quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung der Schicht. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) lässt sich die Schichtdicke sowie die kristalline Struktur der Oberfläche ermitteln. Die einzelnen Verfahren werden im Folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 2.6.1 Das Rasterelektronenmikroskop

Zur Charakterisierung von Oberflächen sowie dünnen Schichten ist ein Rasterelektronenmikroskop besonders gut geeignet. Moderne REM können Strukturen in der Größenordnung von 20 nm auflösen, zudem eignen sie sich aufgrund der hohen Schärfentiefe zum Studium dreidimensionaler Strukturen wie z. B. rauer Oberflächen [26]. Die zu untersuchende Probe muss eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, darf nicht magnetisch sowie instabil gegenüber Hochvakuumbedingungen sein. In Kombination mit einem EDX-Spektrometer können somit umfangreiche Oberflächenanalysen an NEG-beschichteten Proben durchgeführt werden.

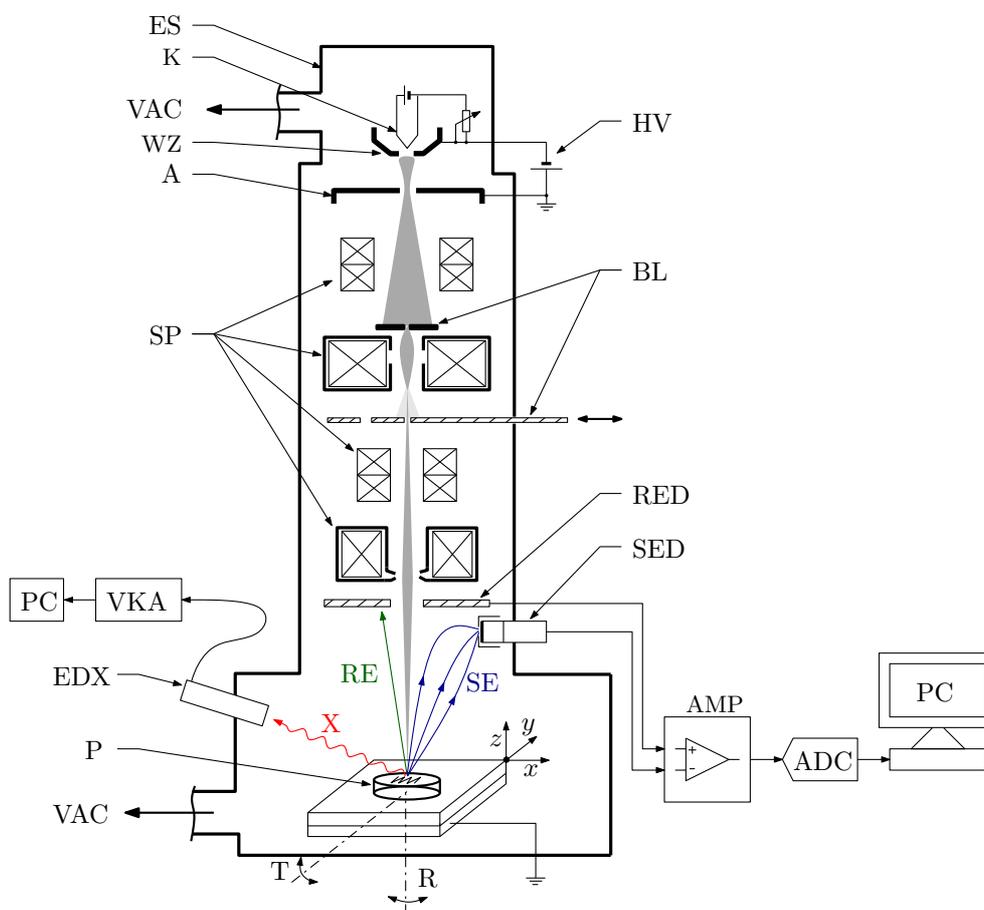


Abbildung 2.24: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops nach [26, 41].

## Aufbau und Funktionsprinzip

Die Komponenten eines Elektronenmikroskops sind in einem säulenförmigen Aufbau (ES) untergebracht (vgl. Abbildung 2.24), der unter Hochvakuum ( $p \approx 10^{-7} \dots 10^{-6}$  mbar) betrieben wird [41]. Im Kopf der Säule befindet sich eine Kathode (K), die mit einem Wolfram-Filament versehen ist und ein negatives Potential von einigen kV gegenüber der Anode (A) besitzt. Das Filament wird elektrisch auf eine Temperatur um 2800 K erwärmt, wobei freie Elektronen erzeugt werden [41].

Aufgrund eines Potentialunterschieds des Wehneltzylinders (WZ) gegenüber der Kathode sammeln sich Elektronen vor der Kathode in einer Raumladungswolke. Die Elektronen in der unmittelbaren Nähe der Filamentspitze werden in Richtung Anode durch eine Apertur im Wehneltzylinder hindurch beschleunigt. Dies erfolgt mithilfe einer Hochspannungsquelle (HV), welche Beschleunigungsspannungen im Bereich von  $-1$  kV bis  $-30$  kV generiert [41].

Die beschleunigten Elektronen passieren die Anode durch eine kleine Öffnung und treten als divergentes Strahlenbündel aus. Der Elektronenstrahl wird mithilfe von Blenden (BL) und Magnetspulen (SP) justiert und fokussiert. Hierbei soll mit magnetischen Linsen ein sehr feiner Elektronenstrahl von etwa 10 nm Durchmesser erzeugt werden [40], der über die Probenoberfläche mithilfe der Abtastspulen zeilen- und spaltenweise abgelenkt wird.

Die Elektronen des Primärstrahls treffen auf die elektrisch leitende Probenoberfläche und wechselwirken mit der Materie, wobei u. a. Rückstreuelektronen (RE), Röntgenstrahlen (X) und Sekundärelektronen (SE) entstehen. Die von Elektronen erzeugten Signale werden detektiert (SED, RED), verstärkt (AMP) und von analog zu digital gewandelt (ADC). Nach Übertragung des Signals zum Computer (PC) wird die Topographie der Probe am Bildschirm visualisiert. Die wichtigsten bildgebenden Signale werden erzeugt durch:

- Sekundärelektronen  
Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Streuung des Primärstrahls an Hüllenelektronen der Atome. Die detektierten Sekundärelektronen werden unmittelbar an der Oberfläche erzeugt (Tiefe  $< 2$  nm) und geben somit ein Abbild der Probenoberfläche. Die Detektion erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher nach dem Prinzip von Everhart-Thornley [39].
- Rückstreuelektronen  
Rückstreuelektronen sind größtenteils Primärelektronen, die elastisch zurück in Richtung des einfallenden Strahls gestreut wurden. Die Eindringtiefe beträgt 10 nm bis 100 nm aufgrund des geringen Energieaustauschs beim Stoßprozess. Die Detektion der Rückstreuelektronen erfolgt mit einem Everhart-Thornley-Detektor, es gibt ebenfalls Halbleiterdetektoren aus Silizium, die flächenförmig direkt unterhalb der Objektivlinse angebracht sind [40].

Die Eindringtiefe der Primärelektronen ist abhängig von der eingestellten Beschleunigungsspannung  $U$  am REM und der Ordnungszahl  $Z$  des untersuchten Elements. Sie beträgt einige wenige nm bei niedriger  $U$  und einer hohen  $Z$  bis hin zu einigen  $\mu\text{m}$ , wenn  $U$  hoch und  $Z$  niedrig ist. Während der Untersuchung lässt sich die Probe von außen durch Mikrometerschrauben in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung bewegen, um die  $z$ -Achse rotieren und um die  $y$ -Achse kippen. Eine Beschreibung von zusätzlichen REM-Einstellparametern ist im Abschnitt A.2 aufgeführt.

## 2.6.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

EDX ist ein spektroskopisches Verfahren zur qualitativen oder quantitativen Analyse von charakteristischer Röntgenstrahlung, welche durch einen einfallenden Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche erzeugt wird [42]. Es kann in Kombination mit einem REM verwendet werden. Der Aufbau des REM in Abbildung 2.24 wird durch einen zusätzlichen Detektor (EDX) erweitert.

Die für die EDX benötigte Röntgenstrahlung wird durch Wechselwirkung von auftretenden Elektronen mit der Materie erzeugt. Das Funktionsprinzip eines EDX-Spektrometers ist in Abbildung 2.25 schematisch dargestellt. Die Primärelektronen (PE) dringen in die Materie ein und erzeugen innerhalb eines Wechselwirkungsvolumens (Tiefe ca.  $1\ \mu\text{m}$ ) Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (RE) und Röntgenstrahlung (X).

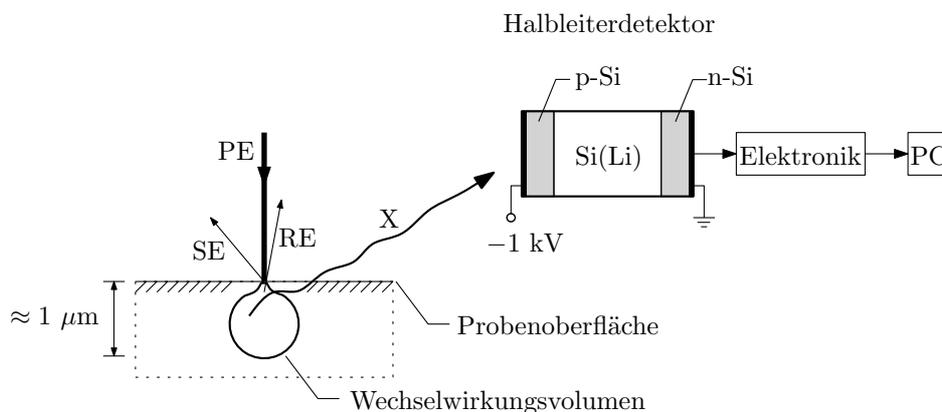


Abbildung 2.25: Schematische Anordnung eines EDX-Spektrometers [40].

Als Detektor dient ein mit Flüssigstickstoff gekühlter, Li-dotierter Si-Halbleiter, welcher einer pin-Diode gleicht. Die Röntgenphotonen werden im Si(Li)-Übergangsbereich absorbiert, wobei Elektronen-Löcher-Paare erzeugt werden. Die Anzahl der erzeugten Paare ist von der Energie des absorbierten Photons abhängig. Durch eine angelegte Bias-Spannung von  $-1\ \text{kV}$  fließen die Ladungsträger im Halbleiter-Übergang in Richtung der Elektroden ab. Die Elektronen werden vom Detektor an eine Elektronik zur Signalverarbeitung übergeben und an einen PC zur Datenverarbeitung gesendet [40, 42].

### Qualitative und quantitative Analyse

Das Spektrum der emittierten Röntgenstrahlung enthält Informationen über die Elementzusammensetzung der untersuchten Probe. Die Informationstiefe einer EDX beträgt etwa  $1\ \mu\text{m}$  und ist abhängig vom Material und der Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls.

Die Lage der Peaks im Spektrum – ein Maß für die Photonenenergie – dient der Identifizierung der Elementkomponenten. Zur quantitativen Analyse werden die Flächen der jeweiligen Peaks ausgewertet. Die benötigten Korrekturfaktoren zur Umrechnung der Peakflächen in Gehaltsangaben (at.% oder wt.%) werden während einer Kalibrierung mit Referenzproben bzw. Standards ermittelt. Alternativ werden die Faktoren instrumentenspezifisch aus früheren Messungen von Standards sowie analytischen Modellen berechnet, wobei die EDX-Analyse halbquantitativ wird [40].

### 2.6.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XPS ist ein gängiges Verfahren zur Untersuchung von Festkörperoberflächen und dient der chemischen Analyse.

#### Funktionsprinzip der XPS

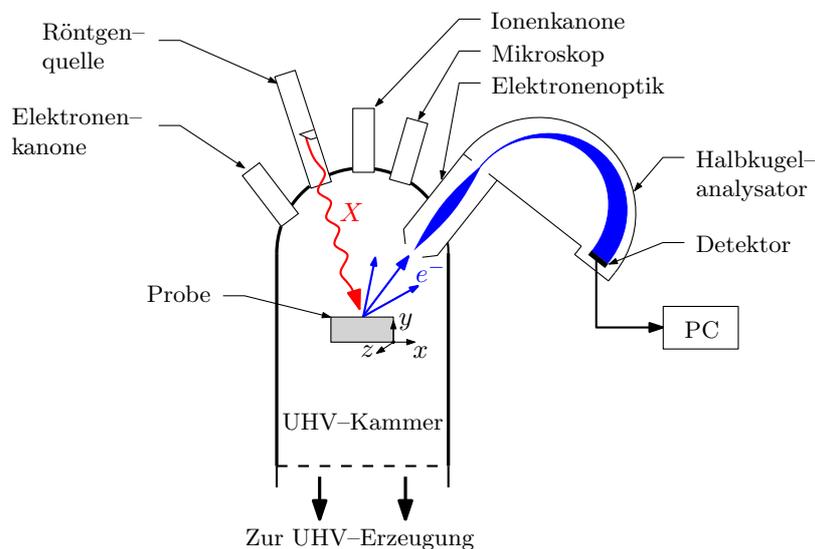


Abbildung 2.26: Schematischer Aufbau einer XPS-Anlage [43].

Der schematische Aufbau eines XPS-Experiments ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Wird ein Festkörper unter Ultrahochvakuumbedingungen ( $p \approx 10^{-10}$  mbar) intensiver Röntgenstrahlung ausgesetzt, so dringen Photonen in eine Tiefe von  $1 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$  ein. Photonen, welche mit Materie wechselwirken, ionisieren die Atome der Probenmatrix unter Emission von Photoelektronen mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = E - E_{\text{B}} - \phi, \quad (2.36)$$

sofern die Ionisation im Bereich der ersten 10 Atomlagen unterhalb der Oberfläche stattgefunden hat. Dabei ist  $E_{\text{B}}$  die Bindungsenergie des Atomorbitals, von dem das Elektron abstammt in Bezug zu einer definierten Nullpunktsenergie (z. B. der Fermi-Energie) und  $\phi$  die Austrittsarbeit des verwendeten Spektrometers.

Die Lücke, welche das Photoelektron zurücklässt, kann beispielsweise durch Elektronen aus höheren Energieniveaus wieder besetzt werden unter Emission eines charakteristischen Röntgenphotons. Die Absorption dieses Röntgenphotons durch ein Elektron, welches sich auf demselben Niveau befindet, wo nun eine neue Lücke entstanden ist, führt zur Emission eines Auger-Elektrons.

Photoelektronen werden mittels einer Elektronenoptik fokussiert und in einem Halbkugelanalysator nach ihrer Energie sortiert. Die detektierten Elektronen werden mit einem Photomultiplier verstärkt, durch entsprechende Schnittstellen an einen PC übermittelt und mittels spezieller Software ausgewertet. Mit der Argon-Ionenkanone lassen sich Oberflächenschichten abspütern und somit Tiefenprofile erstellen. Probenhandling erfolgt mit einem fünfachsigem Manipulator, wobei ein Mikroskop zur Vergrößerung von Oberflächendetails verwendet werden kann.

Da die Photonenenergie der verwendeten Röntgenquelle sowie die Austrittsarbeit des Spektrometers bekannt ist, lässt sich durch Messung der kinetischen Energie in Intervallen  $\Delta E$  feststellen, aus welchem Energieniveau das Photoelektron ursprünglich emittiert wurde. Aussagen über chemische Bindungsverhältnisse und elementare Zusammensetzung unmittelbar auf der Festkörperoberfläche sind somit möglich.

Elektronen, welche nach der Ionisation ihre Energie durch inelastische Stoßprozesse an andere Elektronen abgeben, bevor sie den Festkörper verlassen, tragen keine Informationen über ihren Ursprung und erhöhen somit den Sekundärelektronenuntergrund. Die Austrittstiefe von Photoelektronen ist vom Einstrahlwinkel abhängig, beträgt jedoch in der Regel etwa 1 nm bis 2 nm [38].

Zur Untersuchung der Oberfläche einer aufgesputterten NEG-Schicht aus Titan, Zirkonium und Vanadium wird eine XPS-Analyse herangezogen. Anhand der Analyseergebnisse lässt sich eine Aussage über den Zustand der Oberfläche (Kontamination, chemische Zusammensetzung) treffen. Noch wichtiger ist allerdings die Möglichkeit einer *in situ* Aktivierung der NEG-Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen. Weitere Details und Ergebnisse zur XPS-Analyse werden im Abschnitt 4.4 erläutert. Erklärende Beispiele zu XP-Spektren sind im Abschnitt A.3 aufgeführt.

# Kapitel 3

## Berechnungsmethoden und Simulationswerkzeuge

Vakuumtechnische Berechnungen zur Ermittlung von Druckprofilen, Leitwerten, Auspumpkurven etc. können entweder analytisch oder numerisch durchgeführt werden. Analytisch lösbar sind nur bestimmte, vereinfachte Problemstellungen, z. B. Vakuumsysteme mit einer definierten Strömungsart, Gasart, Temperatur sowie Geometrie. Sobald sich die Randbedingungen ändern oder das Modell zu komplex wird, sind die analytisch ermittelten Lösungen nicht mehr anwendbar und es muss entweder eine neue analytische Lösung berechnet oder sogar auf andere Berechnungsmethoden zurückgegriffen werden.

Eine häufig verwendete numerische Methode im Bereich der Molekularströmung ist die Monte-Carlo-Simulation (MCS), welche Gleichungen aus der kinetischen Gastheorie ohne Vereinfachungen anwendet. Diese Methode erlaubt die Simulation stationärer Vorgänge von sehr komplexen Problemstellungen anhand von statistischer Aussagen. MCS sind jedoch sehr rechenintensiv, sodass hierfür leistungsfähige Computer benötigt werden [44].

In Kombination mit der MCS wird in dieser Arbeit die Transmissionsmethode verwendet. Anhand dieser Methode lässt sich die Sorptionscharakteristik von NEG-beschichteten Vakuumkammern evaluieren.

Größen aus der Vakuumtechnik wie Drücke, Teilchenströme, Leitwerte oder Volumina können analog zum elektrischen Schaltkreis in Spannungen, Ströme, Widerstände und Kapazitäten umgeformt werden. Somit lassen sich dynamische Vorgänge simulieren, sofern das Modell des Vakuumsystems nicht zu komplex ist. Im folgenden Kapitel wird die Methodik der verwendeten Berechnungsmethoden vorgestellt.

### 3.1 Die Monte-Carlo-Methode

Die Monte-Carlo-Methode wurde erstmals in den 1960er Jahren zur Berechnung des Gasdurchflusses durch Rohrleitungen beliebiger Geometrie im Bereich der molekularen Strömung verwendet [45]. Etwa 30 Jahre zuvor wurden analytische Rechnungen für einfache Geometrien (kurze, zylindrische Rohrleitungen) von P. Clausing erarbeitet [46], wobei die Sorption an den Rohrleitungswänden zunächst vernachlässigt wurde. Der Einfluss einer Sorption auf den Gasdurchfluss wurde Mitte der 1960er Jahre von Smith und Lewin [47] mittels der Monte-Carlo-Methode untersucht.

Der Monte-Carlo-Algorithmus generiert sequenziell eine Anzahl von Gasparkeln mithilfe von Zufallszahlen, deren Weg von einer Quelle zu einer Senke verfolgt wird. Nach [47] werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Gasfluss ist stetig, alle transienten Phänomene sind abgeklungen.
- Es herrscht molekulare Strömung (nachfolgend als „UHV-Bedingung“ bezeichnet), Stöße der Gasteilchen mit Behälterwänden sind dominant.
- Die Einströmung in den Behälter sowie alle Desorptionsvorgänge an den Behälterwänden erfolgen gemäß der Cosinusverteilung.
- Gasteilchen können an der Wand mit einer Wahrscheinlichkeit  $\alpha$  absorbiert oder mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta = 1 - \alpha$  diffus reflektiert werden.

In Abbildung 3.1 ist das Prinzip einer MCS für ein Rohrstück der Länge  $L$  und dem Radius  $R$  unter UHV-Bedingungen schematisch dargestellt. An der Quelle  $i$  desorbiert das Teilchen  $N_i$ , dessen Flugrichtung durch generierte Zufallszahlen bestimmt wird. Das Teilchen fliegt entlang des Weges ① und trifft auf die Rohrwand. Hier wird die Flugrichtung neu generiert, wobei im weiteren Verlauf der MCS die Szenarien ① (diffuse Reflexion, Flug in Richtung der Senke  $j$ ), ② (mehrfach diffuse Reflexionen, Flug in Richtung der Senke  $i$ ) und ③ (Absorption) möglich sind.

Die Schätzung der Werte für die Durchlaufwahrscheinlichkeit  $P_{i \rightarrow j}$  ist

$$\hat{P}_{i \rightarrow j} = \frac{N_{i \rightarrow j}}{N_i} \quad (3.1)$$

mit der Standardabweichung von  $\hat{P}_{i \rightarrow j}$  aus  $P_{i \rightarrow j}$

$$\sigma_{P_{i \rightarrow j}} = \sqrt{\frac{P_{i \rightarrow j} \cdot (1 - P_{i \rightarrow j})}{N_i}}, \quad (3.2)$$

wobei  $N_{i \rightarrow j}$  die Anzahl der Gasteilchen ist, welche die Senke  $j$  erreicht haben. Mit dem Erreichen einer Senke wird ein neues Gasteilchen generiert und der Prozess wird wiederholt. In Abbildung 3.2 ist das Ergebnis einer MCS dargestellt. Dabei wurde die Durchlaufwahrscheinlichkeit  $P_{i \rightarrow j}$  in Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  und verschiedenen Rohrlänge-zu-Radius-Verhältnissen  $L/R$  bestimmt. Die Grenzfälle  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  sind analytisch begründet worden. Aus Gleichung 3.2 geht hervor, dass die Unsicherheit der MCS mit  $\sigma \propto 1/\sqrt{N_i}$  eingeht. Damit die Unsicherheit minimiert wird, müssen Simulationen mit möglichst vielen Testpartikel (Größenordnung  $10^4$  bis  $10^7$ ) durchgeführt werden.



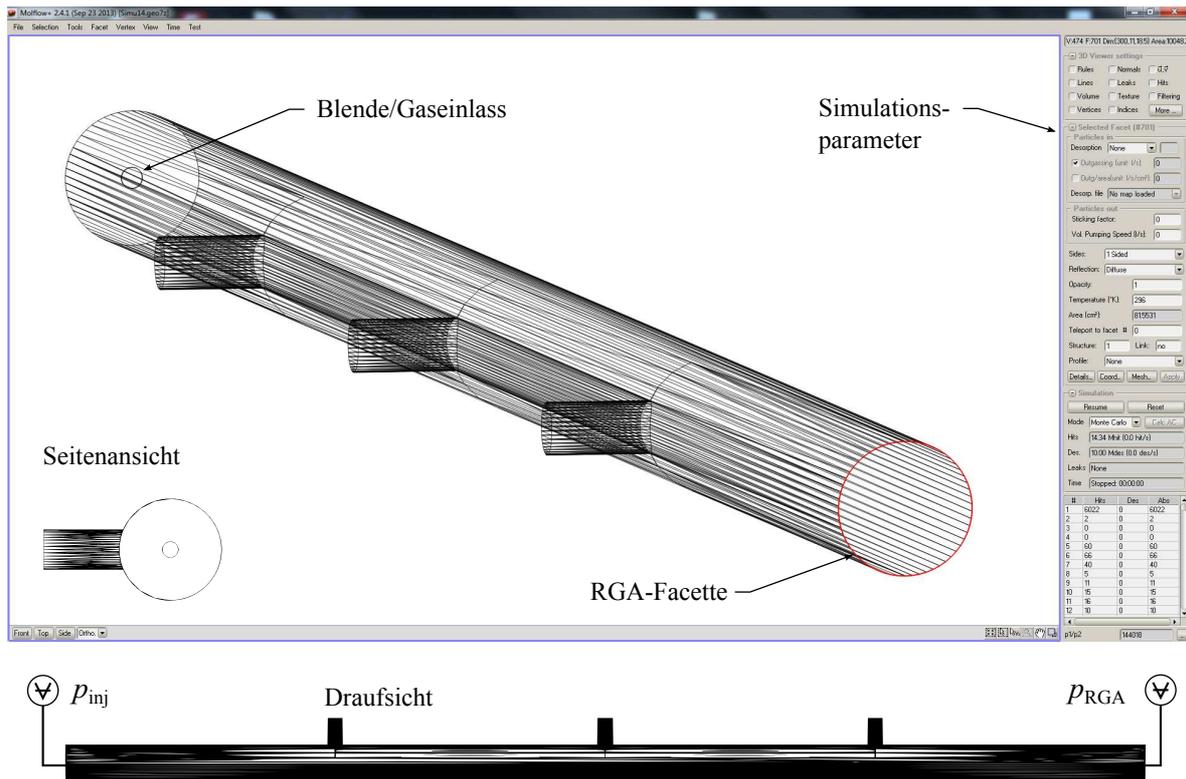


Abbildung 3.3: CAD-Modell der in MolFlow+ verwendeten Vakuumkammer.

### 3.1.2 Die Transmissionsmethode

Mithilfe der MCS wird die Modellierung von Sorptionseigenschaften einer NEG-Schicht über einen weiten Sticking-Bereich ermöglicht [49]. In einer Transmissionssimulation wird den Facetten der Rohrwand eine Haftwahrscheinlichkeit zugewiesen und die Desorption von Testpartikeln in die NEG-Kammer durch die Facette Gaseinlass gestartet. Die Treffer  $H_{inj}$  und  $H_{RGA}$  der Testpartikel an den Facetten Gaseinlass und RGA sowie die Anzahl desorbierter Teilchen  $D_{inj}$  werden in Drücke umgerechnet und das Verhältnis  $p_{inj}/p_{RGA}$  gebildet. Der Zusammenhang zwischen dem Druckverhältnis  $p_{inj}/p_{RGA}$  und dem Sticking-Koeffizienten  $\alpha$  wird über einen ausgewählten Bereich simuliert.

### 3.1.3 Modellannahmen

Das CAD-Modell der NEG-Kammer in Abbildung 3.3 ist 3000 mm lang und besitzt einen Durchmesser von 104 mm ( $L/R = 57,69$ ). In Abständen von jeweils 750 mm sind Rohrstützen vorhanden, damit die Geometrie der realen NEG-Kammer besser angenähert wird. Die Testpartikel desorbieren aus der Facette Gaseinlass, welche einen Durchmesser von 18 mm hat. Diese Facette ist mit der NEG-Kammer durch ein 3 mm langes Rohrstück verbunden, damit die Dicke einer realen Blende berücksichtigt wird. Der Durchmesser der RGA-Facette entspricht 104 mm. Eine Temperatur von  $T = 296$  K ist in den Simulationen stets vorgegeben.

Für die Simulation gelten die Annahmen aus Abschnitt 3.1. Zur Vereinfachung des Modells werden die unbekanntes Ausgas-, Leck- und Permeationsraten von den Kammerwänden vernachlässigt. Der Gaseinlassstrom durch die Eintrittsblende beträgt  $q_{Des} = 10^{-6}$  mbar  $\ell$   $s^{-1}$ . Der Sticking-Koeffizient der NEG-Schicht wird im Bereich von  $10^{-5} \leq \alpha \leq 1$  variiert, wobei die Zwischenwerte der Kurve mittels kubischer Spline-Interpolation

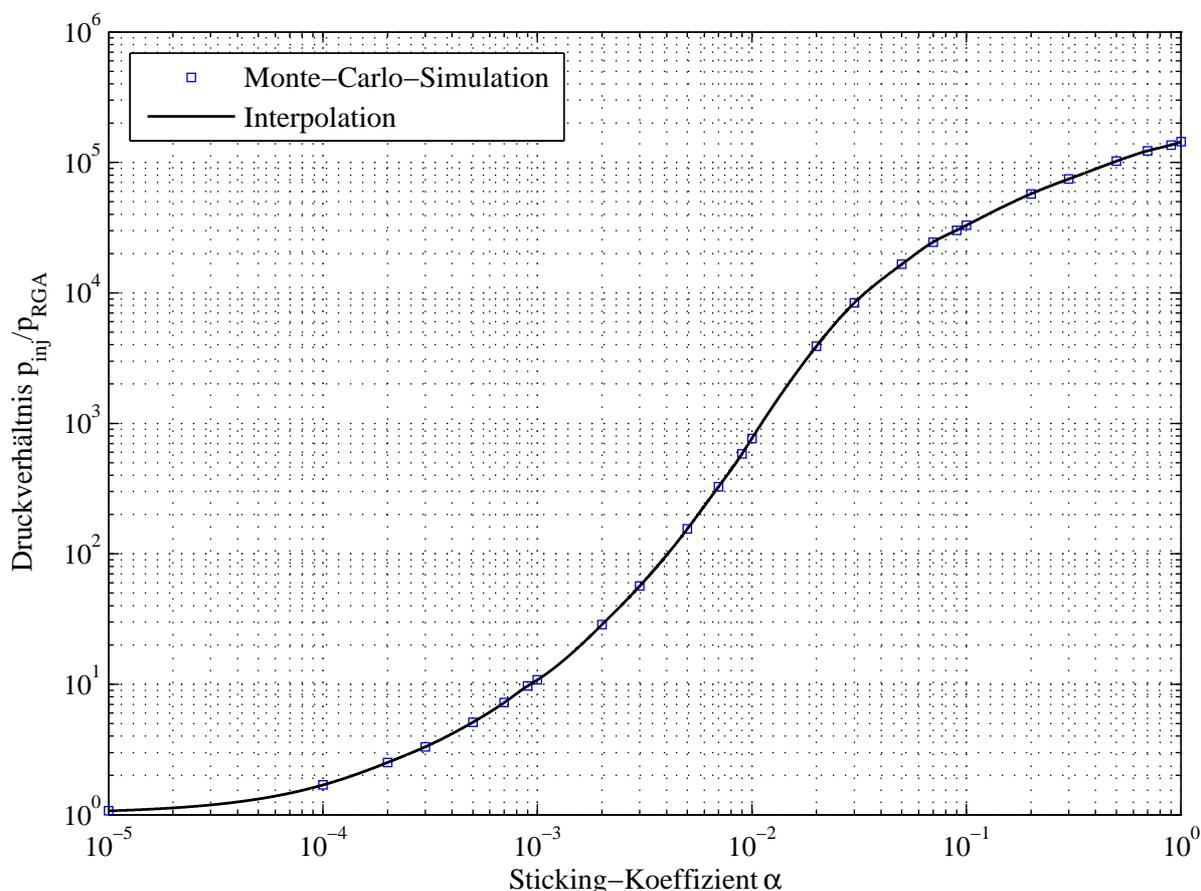
ergänzt werden. Die Anzahl der simulierten Teilchen beträgt  $N = 10^4$  für  $\alpha \leq 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $N = 10^5$  für  $\alpha \leq 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $N = 10^6$  für  $\alpha \leq 5 \cdot 10^{-2}$  und  $N = 10^7$  für  $\alpha \leq 1$ .

Die Berechnung der Druckverhältnisse erfolgt mit der Gleichung

$$\frac{p_{\text{inj}}}{p_{\text{RGA}}} = \left( \frac{D_{\text{inj}} + H_{\text{inj}}}{H_{\text{RGA}}} \right) \cdot \frac{A_{\text{RGA}}}{A_{\text{inj}}}, \quad (3.4)$$

wobei  $D_{\text{inj}}$  die Anzahl der desorbierten Gasteilchen,  $H_{\text{inj}}$  die Anzahl der Treffer an der Gaseinlassfacette,  $H_{\text{RGA}}$  die Treffer der RGA-Facette sowie  $A_{\text{RGA}}/A_{\text{inj}}$  die Flächenverhältnisse der Facetten am Gaseinlass und am Rohrende sind.

### 3.1.4 Simulationsergebnisse



**Abbildung 3.4:** Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation. In einem vereinfachten Modell des Teststandes wurde untersucht, welches Druckverhältnis  $p_{\text{inj}}/p_{\text{RGA}}$  sich bei einem vorgegebenen Sticking-Koeffizient  $\alpha$  einstellt. Tabellenwerte zu dieser Simulation sind im Anhang B aufgeführt.

Das Ergebnis der MCS ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Für kleine  $\alpha$ -Werte geht  $p_{\text{inj}}/p_{\text{RGA}} \rightarrow 1$ . Dies entspricht einer ideal glatten Rohrwand – es werden kaum Gasteilchen an den Wänden absorbiert. Im Bereich von  $\alpha \approx 10^{-3}$  bis  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-2}$  wird der Einfluss der Sorption sichtbar. In diesem Bereich nimmt das Druckverhältnis um drei Dekaden zu. Im Bereich  $\alpha > 3 \cdot 10^{-2}$  beträgt die Zunahme des Druckverhältnisses etwa eine Dekade, wobei für  $\alpha = 1$  ein maximales Druckverhältnis von  $p_{\text{inj}}/p_{\text{RGA}} = 144018$  erreicht wird. Die Kalibrierkurve wird im Kapitel 5 zur Auswertung benötigt.

# Kapitel 4

## Experimentelle Vorbereitung: Ti-Zr-V-Beschichtung und Oberflächenanalyse

Für die Durchführung der Transmissionsmessungen war ein NEG-Rohr notwendig, dessen Länge  $L$  groß gegenüber dem Radius  $R$ , also  $L/R \gtrsim 10$  ist [47]. Aus praktischen Gründen wurden drei 1 m lange Rohre nacheinander mit Ti-Zr-V beschichtet und anschließend in einem separaten Transmissionsexperiment zu einer 3 m langen NEG-Kammer zusammengesetzt.

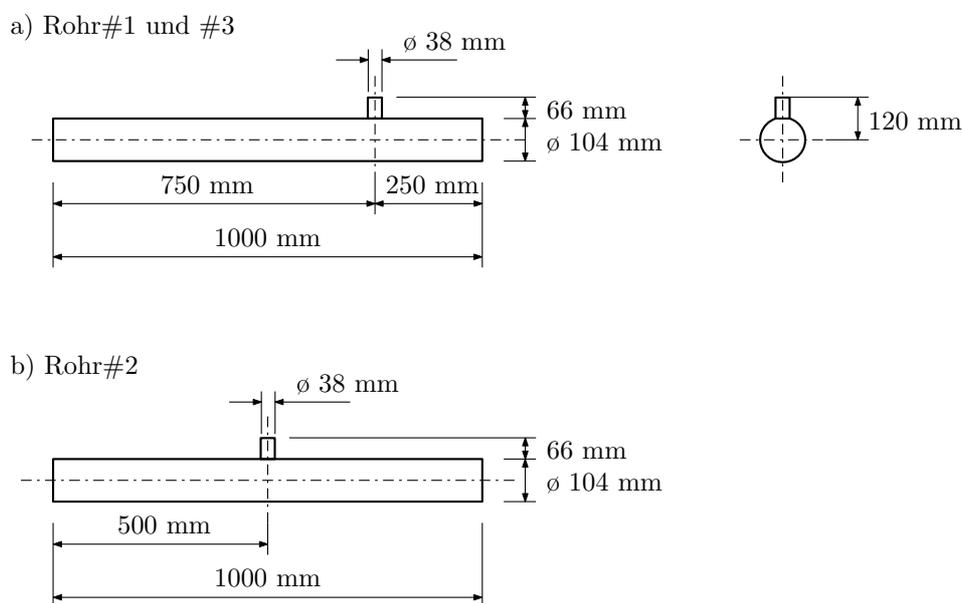
Im folgenden Kapitel wird auf die Methodik der experimentellen Vorbereitungen eingegangen. Hierzu zählen die NEG-Beschichtungen von drei Rohren sowie Oberflächenanalysen der neu erzeugten Schicht mithilfe von REM, EDX und XPS. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen geben eine Aussage über die Qualität der neu erzeugten Schicht und über die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsprozesses.

## 4.1 Rohrgeometrie und Reinigungsprozedur

Im Rahmen von einer früheren Diplomarbeit [19] wurden drei 1000 mm lange Rohre konstruiert, deren Geometrien bezüglich des Leitwerts, der Querschnittsfläche und der Länge ähnlich der einer SIS18-Dipolkammer ist. Das zusammengesetzte Rohr ist 3000 mm lang und besitzt in Abständen von jeweils 750 mm drei Rohrstützen, an denen Drucksensoren angebracht werden können. Dadurch sind Messungen von axialen Druckprofilen entlang der Kammer möglich.

Die Rohre sind aus Material mit der Werkstoffnummer 1.4301 (AISI 304) gefertigt. An den Rohrenden sind jeweils zwei baugleiche Flansche DN 100 CF<sup>1</sup> angebracht. Am Rohrstützen für den Drucksensor ist ein DN 40 CF Flansch angebracht.

Die Rohrgeometrien sind in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Im weiteren Verlauf des Experiments wurden die Rohre zu Dokumentationszwecken mit Rohr#1, Rohr#2 und Rohr#3 bezeichnet, entsprechend der Reihenfolge ihrer Beschichtung. Vor der Beschichtung war eine Reinigung der Rohre notwendig.



**Abbildung 4.1:** Maße der Rohre zur Ti-Zr-V NEG Beschichtung.

### Reinigung der Rohre

Die Reinigung der Rohre erfolgt in der GSI-eigenen Ultraschall-Reinigungsanlage. Die zu reinigenden Rohre werden nacheinander in Ultraschallbädern mit den Chemikalien „SurTec 138“ und „Almecco 18“ bei 60 °C über eine Dauer von 15 min getaucht und bei jedem Badwechsel mit deionisiertem Wasser gespült. Die Trocknung der Ware erfolgt im Ofen bei 180 °C über Nacht<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CF ist eine Abkürzung für ConFlat® und ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Varian Inc. Es handelt sich dabei um spezielle Flanschverbindungen mit Schneidkante für Metalledichtungen, die somit die notwendige UHV-Dichtheit bei Ausheiztemperaturen bis ca. 300 °C garantieren [24].

<sup>2</sup>P. Horn, Kurzanleitung zur Bedienung der Ultraschall-Reinigungsanlage, Persönl. Mitteilung, 08.04.2014

## 4.2 Experimenteller Aufbau

Die Beschichtungsanlage gemäß Abbildung 4.2 ist ein modular aufgebauter, ausheizbarer UHV-Pumpstand, der in seiner bestehenden Form aus einer ortsfesten Systemkammer und einer austauschbaren Prozesskammer besteht. Zwischen der Systemkammer und der Prozesskammer sind verschiedene kurze Rohrstücke angebracht, die einerseits zur Anpassung des Nenndurchmessers an die Prozesskammer, andererseits als „Opferrohre“ aufgrund der inhomogenen Beschichtung in diesem Bereich der Vakuumkammer dienen. Am Ende der zu besputternden Prozesskammer sind kurze Opferrohre sowie eine Spanndurchführung angebracht.

Die Spanndurchführung dient dem Spannen oder Entspannen der Kathode. Dies ist notwendig, um die thermische Expansion oder Kontraktion der Kathode zu kompensieren. Die Kathode selbst ist ein etwa 2,2 m langer Draht, der aus drei ineinander verdrehten, jeweils 2 mm dicken Drähten aus elementarem Titan, Zirkonium und Vanadium besteht.

Für die Vakuumerzeugung wird eine Kombination aus Turbomolekularpumpe (Seiko Seiki STP 400) und Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum Penta 20) verwendet. Am Gaseinlass wird eine Membranpumpe zum Spülen der Leitung mit Krypton als Prozessgas mit der Reinheit 5.0 (99,999 Vol.-%) verwendet. Während der Beschichtung wird die Dosierung des Gasstromes manuell geregelt.

Das Ausheizen der Beschichtungsanlage erfolgt mittels eines elektrischen Heizreglers (Typ Feller CR10+ mit 2 Reglern und 8 Kanäle je Regler). Ausheiztemperaturen von 300 °C sind möglich.

Das für die Beschichtung notwendige Magnetfeld wird von zwei aneinander gereihten Zylinderspulen (Durchmesser 59,5 cm, Länge 170 cm, 332 Windungen je Spule) erzeugt, die auf einem Schienensystem über die Prozesskammer in axialer Richtung geschoben werden können. Jede Spule wird mit Strom aus  $3 \times 1500$  W Netzteilen (Heinzinger GEN1500W) versorgt. Die Prozesssteuerung und -überwachung des Partial- und Totaldrucks, der Temperaturen, der Ströme und der Spannungen erfolgt mit einem PC.

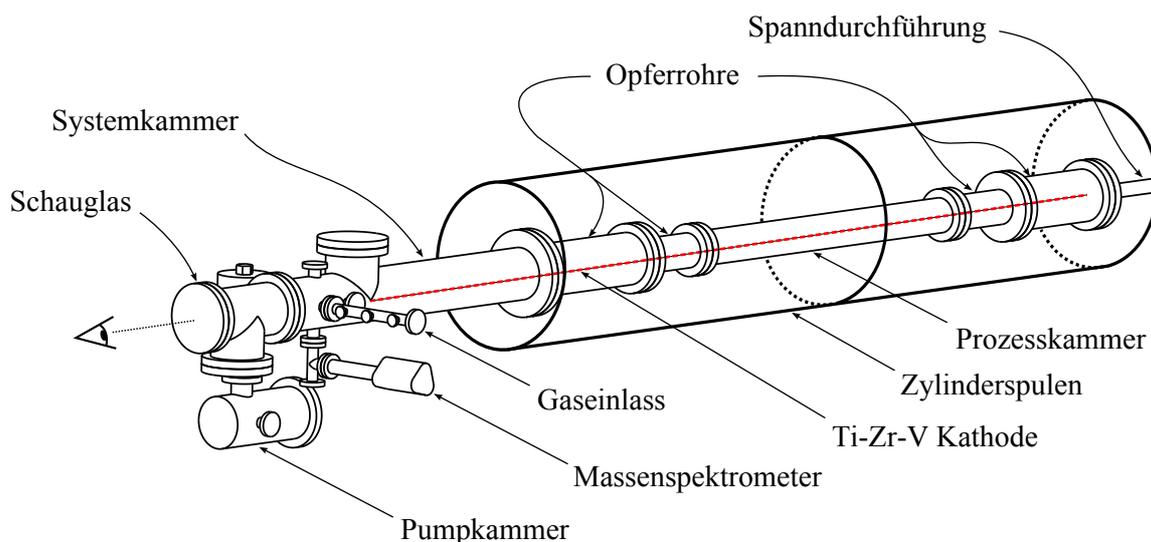


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage.

## 4.3 DC-Magnetronspattering

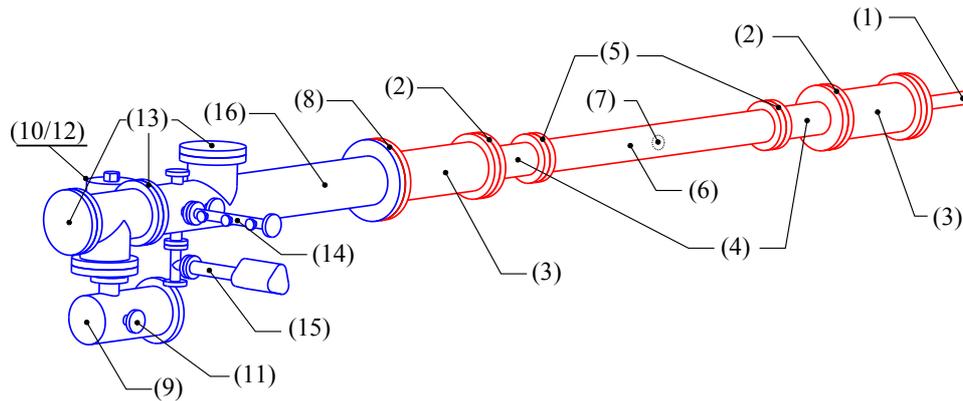
Im folgenden Abschnitt wird auf die jeweiligen Arbeitsschritte eingegangen, die beim Beschichtungsprozess stattfinden. Die Prozedur eines Beschichtungszyklus erfolgt in mehreren Schritten:

- Montage der Prozesskammer und Abpumpen
- Aufnahme eines Massenspektrums mit eventueller Lecksuche und Beseitigung des Lecks
- Ausheizen des Systems (Mindestdauer 24 Stunden)
- Beschichtung (Dauer etwa 12 bis 13 Stunden)
- Abkühlen, Demontage

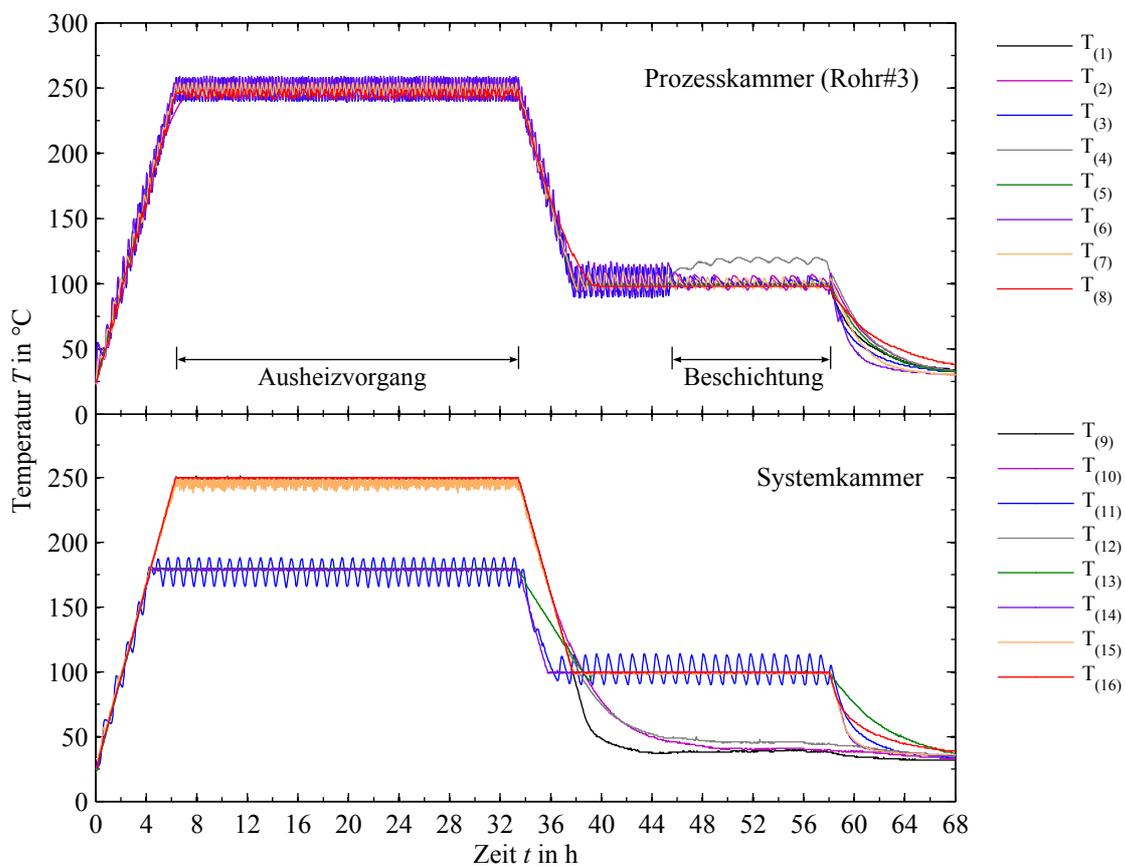
Die Montage der Prozesskammer erfolgt in Einklang mit den Arbeitsmethoden der UHV-Technik [24]. Bei jedem Beschichtungsprozess werden  $14\text{ mm} \times 14\text{ mm}$  große Substrate aus Edelstahl mit beschichtet. Sie werden unmittelbar vor dem Flansch der Prozesskammer platziert. Nach der Beschichtung werden sie herausgenommen und für oberflächenanalytische Untersuchungen verwendet.

Das Ausheizen des Pumpstandes ist notwendig, um die Metalloberfläche vor ausgasenden Komponenten wie desorbiertem Wasser oder leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu befreien und somit einen besseren Enddruck zu erreichen. Für jeden Beschichtungszyklus ist vorgesehen, dass die Beschichtungsanlage (Systemkammer und Prozesskammer) über eine Dauer von mindestens 24 Stunden bei einer Temperatur von  $250\text{ °C}$  ausgeheizt wird. Die Rampe beim Heizen bzw. Abkühlen ist auf  $40\text{ °C h}^{-1}$  eingestellt. Die Temperaturverläufe während eines Beschichtungszyklus sind in Abbildung 4.3 dargestellt und die Zuordnung der Heizkreise in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Nach dem 24-stündigen Ausheizen werden bestimmte Komponenten der Systemkammer auf Raumtemperatur und die Temperatur der Prozesskammer auf  $100\text{ °C}$  heruntergeregelt. Die Temperatur der Prozesskammer (Substrattemperatur) ist ein wichtiger Prozessparameter, mit dem sich die Morphologie der NEG-Schicht beeinflussen lässt [37]. Für die Dauer der Beschichtung (12 bis 13 Stunden) wird diese Temperatur beibehalten.



(a) Belegung der Regler- und Heizkanäle an der Systemkammer (blau) und Prozesskammer (rot).



(b) Zeitlicher Temperaturverlauf eines Beschichtungszyklus.

**Abbildung 4.3:** Abbildung (a) zeigt die Position der Temperaturmessstellen der Beschichtungsanlage. In Abbildung (b) ist der Temperaturverlauf beim Beschichtungsprozess von Rohr#3 dargestellt. Die Temperaturkurven in Abbildung (b) sind der Übersichtlichkeit halber in zwei Diagrammen dargestellt.

Die Restgaszusammensetzung vor und nach dem Ausheizen ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Das Massenspektrum vor dem Ausheizen zeigt typische Peaks von Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Nach dem 24-stündigen Ausheizen bei 250 °C wird ein UHV-typisches Massenspektrum sichtbar. Im UHV-Bereich setzt sich die Restgasspektrum hauptsächlich aus Wasserstoff-, Wasser- und Stickstoff-/Kohlenmonoxid-Peaks zusammen. Die zuvor signalstärksten Peaks sind deutlich zurück gegangen. Der Wasser-Peak ist hinreichend klein, sodass eine Beschichtung gestartet werden kann.

Das UHV-Restgasspektrum lässt sich einerseits durch das vorhandene Ti-Zr-V in der Beschichtungsanlage erklären, welches sich bei jeder Beschichtung an den Kammerwänden niederschlägt. Andererseits ist die Prozesskammer bereits während einer früheren Diplomarbeit mit Ti-Zr-V beschichtet worden, sodass die vorhandene NEG-Schicht mit dem Ausheizen aktiviert wurde und entsprechend zum UHV beiträgt.

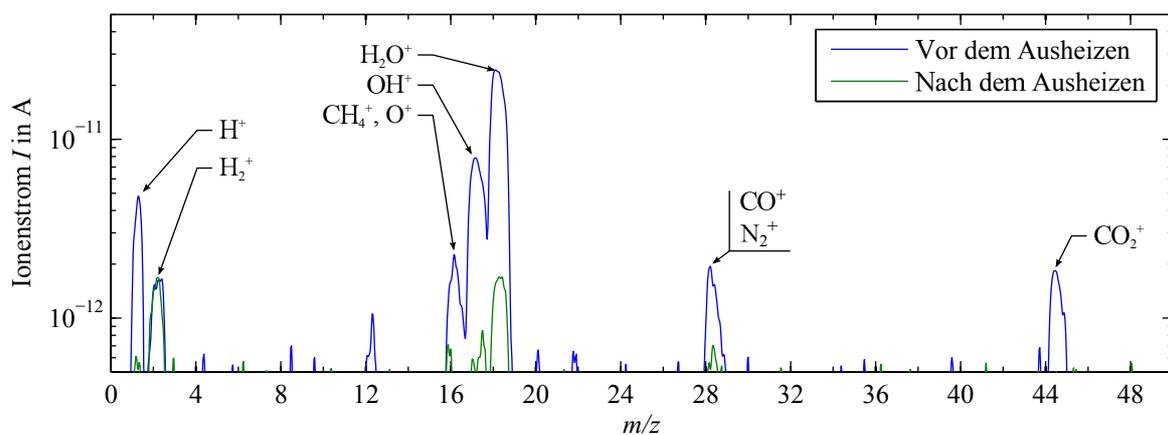


Abbildung 4.4: Vergleich der Massenspektren vor und nach dem Ausheizen von Rohr#3.

### 4.3.1 Beschichtung

Nach dem Ausheizen und Erreichen einer Temperatur von 100 °C in der Prozesskammer wird die Beschichtung gestartet. In Abbildung 4.5 sind der zeitliche Verlauf des Drucks und der Ionenströme von Krypton dargestellt. Ausgehend von einem UHV in der Systemkammer mit  $p_{\text{Sys}} < 10^{-9}$  mbar wird über ein Dosierventil Krypton in die Systemkammer eingelassen, bis ein Druck von  $p_{\text{Sys}} \approx 4 \cdot 10^{-3}$  mbar erreicht ist. Es folgt die Zündung des Plasmas in der Vakuumkammer, wobei die auftretende Dilatation der Kathode durch Temperaturänderung manuell kompensiert wird, um einen Kurzschluss beim Kontakt der Kathode mit der Rohrwand zu vermeiden.

Die Zylinderspulen werden mit einer Spannung  $U_{\text{Coil}} = 20$  V und einem Strom von  $I_{\text{Coil}} = 75$  A betrieben. Die zur Zündung des Plasmas notwendige Kathodenspannung bleibt während der Beschichtung konstant und beträgt etwa  $U_{\text{Kath}} = 465 \dots 500$  V. Der Gasentladungsstrom  $I_{\text{Kath}}$  variiert am Anfang der Beschichtung und ist abhängig vom Kryptondruck. Er wird im Bereich von  $0,22 \text{ A} \leq I_{\text{Kath}} \leq 0,28 \text{ A}$  geregelt.

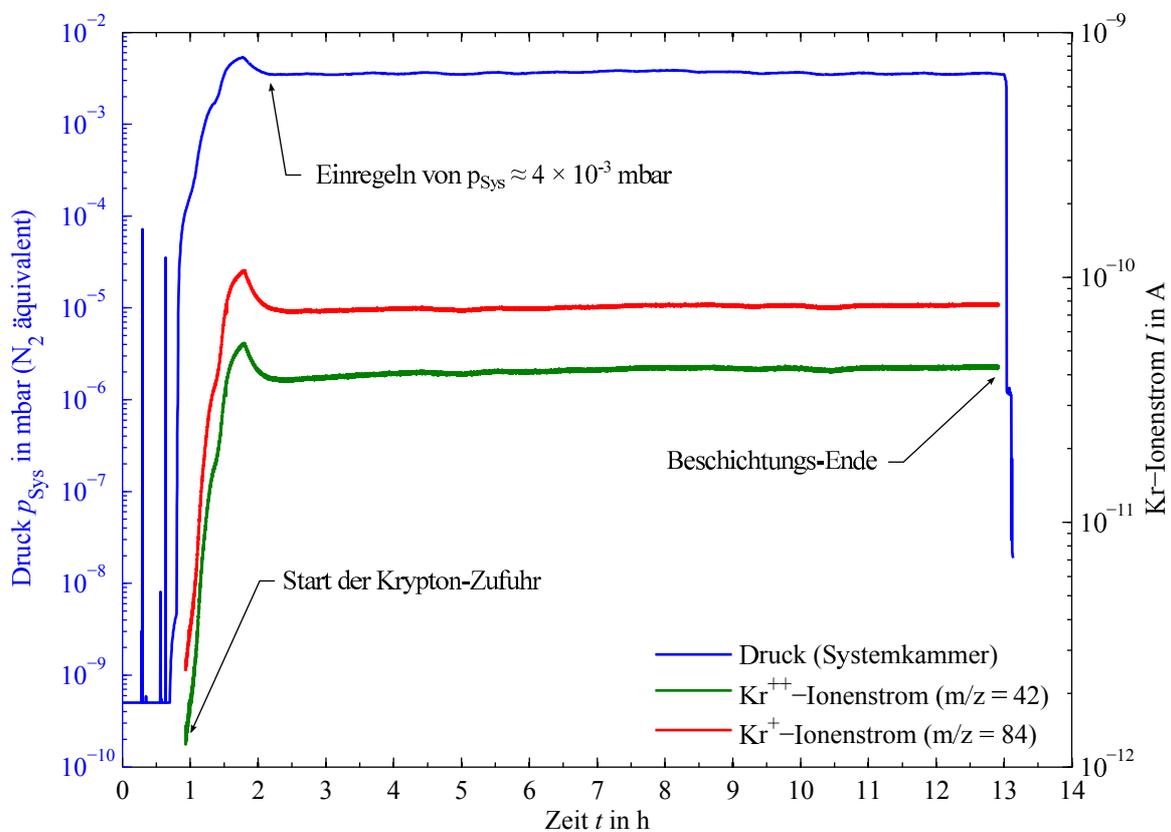
Nach dem Einregeln der Prozessparameter in den gewünschten Arbeitsbereich läuft die Beschichtung für die Dauer von etwa 12 bis 13 Stunden, wobei die Prozessparameter in regelmäßigen Zeitabständen kontrolliert und – falls notwendig – manuell nachgeregelt werden. Die Dicke der Ti-Zr-V-Schicht bzw. die Dauer der Beschichtung kann mittels einer

empirisch gefundenen Formel<sup>3</sup> abgeschätzt werden. Für die Beschichtungsdauer  $t$  (in h) als Funktion von verschiedenen Parametern gilt:

$$t(C_1, C_2, C_3, I_{\text{Kath}}) \propto C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \frac{1}{I_{\text{Kath}}}, \quad (4.1)$$

wobei  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  Proportionalitätsfaktoren und  $I_{\text{Kath}}$  der mittlere Gasentladungsstrom ist.

Am Ende der Beschichtung wird die Krypton-Zufuhr unterbrochen, wobei die Gasentladung zusammenbricht. Die Spulen und die Heizung werden abgeschaltet, Kathode entspannt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Vor der Demontage wird die Oberfläche der NEG-Schicht mit synthetischer Luft passiviert. Zum Schutz vor Staub und Schmutz werden die Flansche der Prozesskammer sowie die beschichteten Proben in Aluminiumfolie gewickelt.



**Abbildung 4.5:** Zeitlicher Verlauf des Drucks  $p_{\text{Sys}}$  in der Systemkammer und der RGA-Ionenströme  $I$  von Krypton während eines Beschichtungsprozesses von Rohr#1.

<sup>3</sup>Die Parameter und Proportionalitätsfaktoren der Gleichung 4.1 sind aus lizenzrechtlichen Gründen nicht angegeben.

## 4.4 Oberflächenanalyse der NEG-Schicht

Folgender Abschnitt behandelt die qualitative und quantitative Untersuchung von NEG-Schichten mit Methoden der Oberflächenanalytik. Hierbei soll auf die im Grundlagenteil der Arbeit beschriebenen Verfahren zurückgegriffen werden:

- Rasterelektronenmikroskop (REM): Bestimmung der Schichtdicke, Morphologie
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX): Elementare Zusammensetzung der Ti-Zr-V-Schicht
- Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS): Zusammensetzung der Oberfläche, Aktivierungsverhalten

Während des Beschichtungsprozesses wurden fünf Proben (Samples) zur Qualitätskontrolle beschichtet, wobei bei Rohr#1 und Rohr#2 jeweils zwei, bei Rohr#3 nur eine Probe zu Verfügung standen. Die Probenbeschriftung und die durchgeführten Analysen sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Als Substrate dienen Metallplättchen aus Edelstahl mit den Abmessungen von etwa 14 mm × 14 mm und einer Dicke von 2 mm. Diese sind einseitig beschichtet und zum Schutz vor Schmutzpartikeln unmittelbar nach der Beschichtung in Aluminiumfolie eingewickelt worden. Die Lagerung der Proben findet bei Raumtemperatur statt.

**Tabelle 4.1:** Probenbeschriftung und durchgeführte Untersuchungen.

Beschichtung	Bezeichnung	Abkürzung	Analyse	Bemerkung
Rohr#1	Sample1	R1S1	XPS	Aktivierungsverhalten
Rohr#1	Sample2	R1S2	REM, EDX	Morphologie
Rohr#2	Sample1	R2S1	REM, EDX	Schichtdicke
Rohr#2	Sample2	R2S2	XPS	Aktivierungsverhalten
Rohr#3	Sample1	R3S1	EDX	keine weiteren Untersuchungen

Die REM- und EDX-Analysen wurden in Zusammenarbeit mit der Technischen Hochschule Mittelhessen (THM), Campus Friedberg und der GSI in Darmstadt durchgeführt. Die XPS wurde am Mikrostrukturzentrum der Fakultät für Naturwissenschaften, Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg in Auftrag gegeben.

### 4.4.1 Schichtdicke und Morphologie

#### Probenpräparation

Aufgrund der metallischen Leitfähigkeit der Ti-Zr-V-Schicht und des Substrates sind Untersuchungen am REM ohne weitere Behandlung möglich. Die Substrate wurden auf der unbeschichteten Seite mit einer leitfähigen Silberlösung an einen Probenteller geklebt. Für eine Schichtdickenmessung sind zwei Ecken der Probe R2S1 mit einer Schneidzange abgetrennt worden.

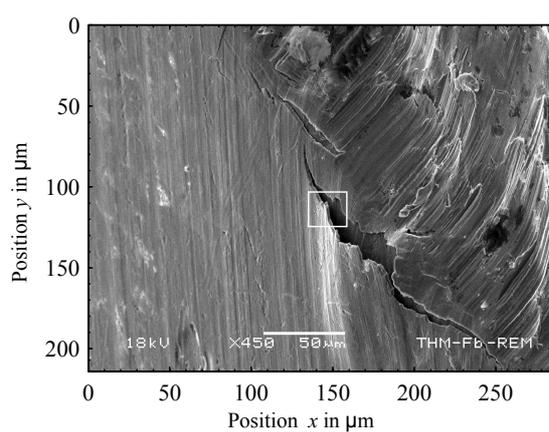
#### Experimentelles

Die Untersuchung ist an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL, Modell JSM 5600LV durchgeführt worden. Betrieben wird das REM unter Hochvakuumbedingungen ( $p \approx 10^{-6}$  mbar) bei Beschleunigungsspannungen zwischen 1 kV bis 30 kV. Als Sekundärelektronendetektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher nach Everhart-Thornley verwendet, für die EDX-Analyse wird auf einen LN<sub>2</sub>-gekühlten Saphir Si(Li) Detektor der Firma EDAX umgeschaltet. Das Elektronenmikroskop beherrscht verschiedene Darstellungsmodi wie SEI (Sekundärelektronen) und BSE (Rückstreuielektronen), wobei für die Schichtdickenbestimmung der Modus SEI verwendet wird. Das Elektronenmikroskop wird über einen PC gesteuert. Der Anwender kann mittels spezieller REM-Steuerungssoftware verschiedene Parameter wie Helligkeit, Kontrast, Fokus, Astigmatismus etc. einstellen, Bilder abspeichern und EDX-Spektren aufnehmen. Die Auswertung der EDX-Spektren erfolgt mit „Genesis“, einer Software der Firma EDAX.

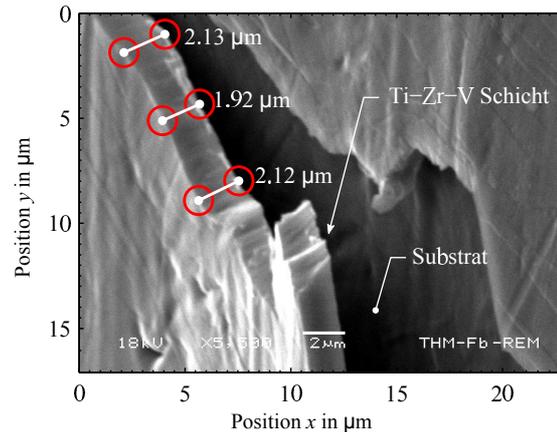
#### Bestimmung der Schichtdicke

Die Erzeugung einer sauberen Bruchstelle in LN<sub>2</sub> war aufgrund der Probendicke von 2 mm nicht möglich. Stattdessen wurden Bereiche untersucht, welche mit einer Schneidzange abgetrennt wurden. Durch die entsprechenden Scherkräfte verzog sich das Material und es entstanden die in Abbildung 4.6 sichtbaren Risse in der NEG-Schicht. Anhand des in Abbildung 4.7 gezeigten Bruchs wurde eine Schichtdicke von etwa 2  $\mu\text{m}$  bestimmt.

Die mittlere Sputterrate bei der Beschichtung von Rohr#2 ist gemäß Gleichung 4.1 mit  $0,0224 \text{ nm s}^{-1}$  berechnet worden. Bei einer Beschichtungsdauer von  $t = 13,17 \text{ h}$  ist die erwartete Schichtdicke  $1,06 \mu\text{m}$ . Die berechnete Schichtdicke weicht um Faktor 2 von der gemessenen Schichtdicke ab. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich die ursprünglich ermittelten Proportionalitätsfaktoren aus Gleichung 4.1 geändert haben.



**Abbildung 4.6:** Übersichtsbild der NEG-Schicht von R2S1. Der mit einem Rechteck markierte Bereich wird vergrößert und untersucht. ( $U = 18 \text{ kV}$ , Mag:  $\times 450$ , Marker:  $50 \mu\text{m}$ , Spot Size: 36, WD: 16, Signal: SEI)



**Abbildung 4.7:** Schichtdickenbestimmung der Ti-Zr-V-Schicht an einem der Risse. Die Schicht ist an dieser Stelle etwa  $2 \mu\text{m}$  dick. ( $U = 18 \text{ kV}$ , Mag:  $\times 5500$ , Marker:  $2 \mu\text{m}$ , Spot Size: 36, WD: 16, Signal: SEI)

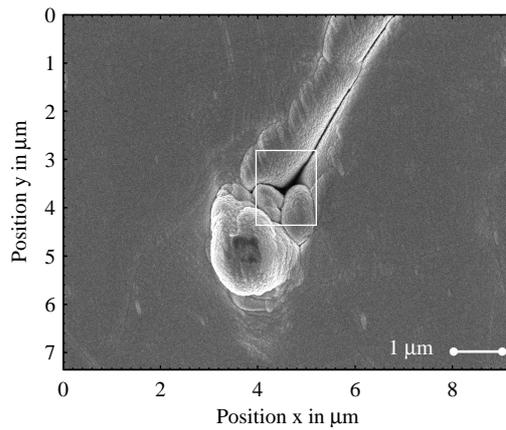
In Abbildung 4.7 ist eine dichte Filmstruktur sichtbar. In Bezug auf das Struktur-Zone-Modell aus Abschnitt 2.5.5 ist ein NEG-Film mit einer dichten oder kolumnaren Struktur erwartet worden. Die verwendeten Beschichtungsparameter (Prozessgasdruck und das Verhältnis  $T/T_m$ ) befinden sich laut Abbildung 2.23 im Übergangsbereich zwischen Zone 1 und Zone T.

## Morphologie

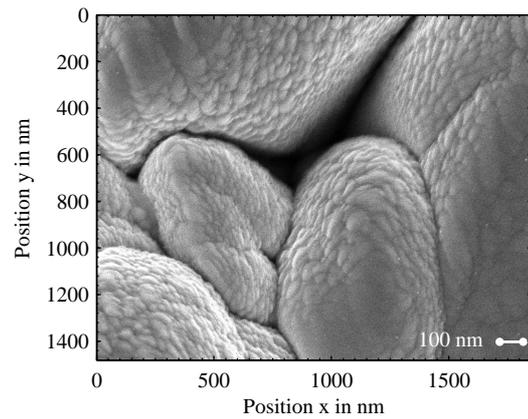
Der Zusammenhang zwischen der Morphologie, den Beschichtungsparametern und dem Aktivierungsverhalten wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [9, 34], wobei ein Zusammenhang zwischen einer niedrigen Aktivierungstemperatur ( $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und der Morphologie der NEG-Schicht festgestellt wurde. Gute Ergebnisse in Bezug auf Getterkapazität und Saugvermögen werden bei Beschichtungen beobachtet, deren Schicht sich aus nanokristallinen Strukturen (kleiner  $5 \text{ nm}$ ) zusammensetzt.

Die Größe der Kristallite an der NEG-Oberfläche lässt sich mithilfe eines REM überprüfen. Ein REM kann unter Idealbedingungen Strukturen im Bereich kleiner als  $5 \text{ nm}$  auflösen. Da sich auf der NEG-Probe bei Kontakt mit Luft eine passivierende Metalloxidschicht bildet, wird die Leitfähigkeit des Materials deutlich gemindert. Die Oxidschicht wirkt elektrisch isolierend und mindert somit das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops.

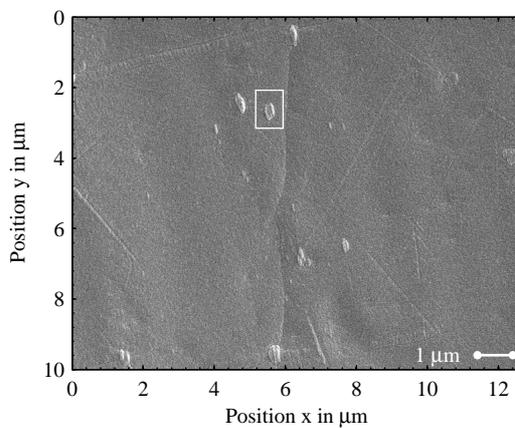
Eine Untersuchung mit JEOL JSM 5600LV konnte nicht durchgeführt werden, da das Elektronenmikroskop nicht die notwendige Auflösung besaß. Diese Untersuchung wurde bei der GSI mithilfe eines Elektronenmikroskop der Firma JEOL vom Typ JSM 7401F durchgeführt. Das GSI-Elektronenmikroskop besitzt eine Feldemissionskathode – im Unterschied zur Wolframkathode beim JSM 5600LV – wodurch eine höhere laterale Auflösung erreicht wird.



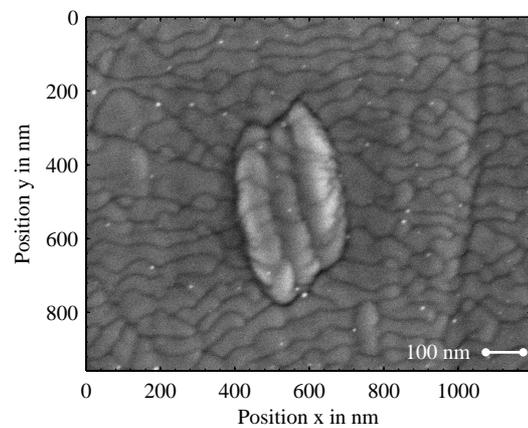
(a)  $U = 4$  kV, Mag:  $\times 13000$ , Marker:  $1 \mu\text{m}$ , Signal: SEI, WD: 4,5



(b)  $U = 4$  kV, Mag:  $\times 65000$ , Marker:  $100 \text{ nm}$ , Signal: SEI, WD: 4,5



(c)  $U = 2$  kV, Mag:  $\times 9500$ , Marker:  $1 \mu\text{m}$ , Signal: SEI, WD: 4,5



(d)  $U = 2$  kV, Mag:  $\times 100000$ , Marker:  $100 \text{ nm}$ , Signal: SEI, WD: 4,5

**Abbildung 4.8:** Ergebnis der REM-Untersuchung zur Morphologie. In (a) und (c) sind die untersuchten Bereiche in Überblicksbildern dargestellt, die vergrößerten Bereiche sind markiert und in (b) und (d) sichtbar.

Die Morphologie der Probe R1S2 ist in Abbildungen 4.8(a) bis 4.8(d) sichtbar. Abbildungen 4.8(b) und 4.8(d) zeigen die Form und Größe der Kristallite. Die Form der Kristallite erinnert an eine walnussartige Struktur (Abbildung 4.8(d)), wobei die Strukturen in vertikaler Richtung etwa  $30 \text{ nm}$  bis  $60 \text{ nm}$  lang und in horizontaler Richtung etwa  $40 \text{ nm}$  bis  $> 300 \text{ nm}$  breit sein können. Die Morphologie der erzeugten NEG-Schicht ist vergleichbar mit den Ergebnissen von [9]. Nanokristalline Strukturen im Bereich kleiner als  $5 \text{ nm}$  sind auf diesen Aufnahmen nicht sichtbar.

### 4.4.2 Elementare Zusammensetzung der Schicht

EDX wird in Kombination mit der REM-Untersuchung durchgeführt. Die Umstellung von REM- auf EDX-Betrieb erfordert eine Anpassung verschiedener Parameter am Elektronenmikroskop, damit Messungen im Arbeitsbereich des Spektrometers durchgeführt werden können.

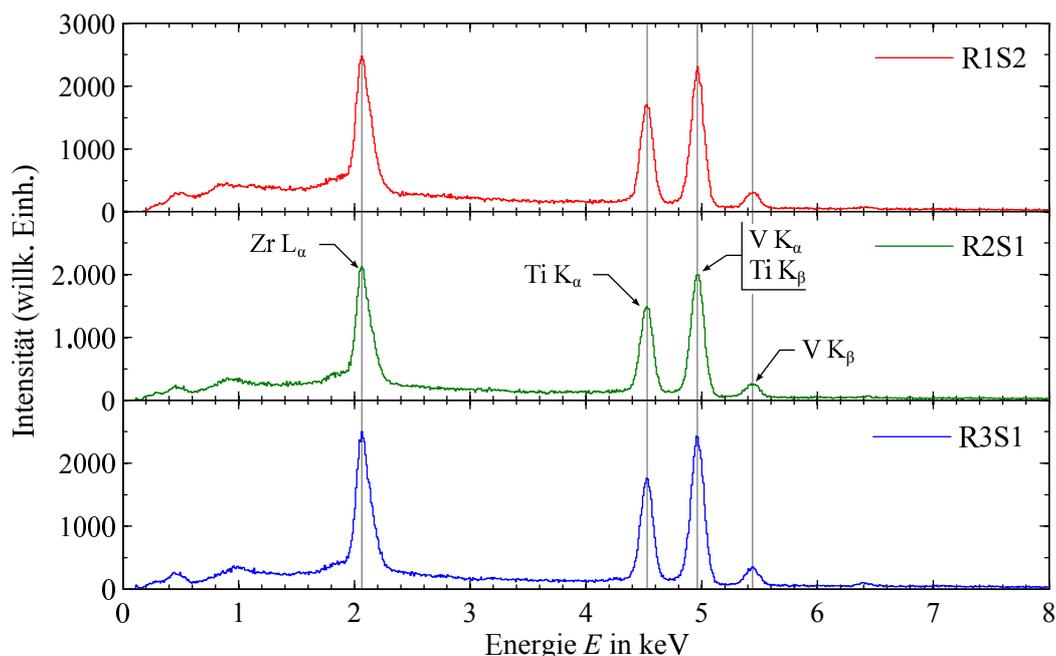
#### Experimentelles

Als REM dient das Modell JSM 5600LV der Firma JEOL mit einem  $\text{LN}_2$ -gekühlten Saphir Si(Li) Detektor der Firma EDAX. Vor dem EDX-Betrieb wird die Beschleunigungsspannung auf  $U = 20 \text{ kV}$  und die Working Distance (WD) auf 20 mm eingestellt. Damit eine Signalintensität von 2000 cps (counts per second) erreicht wird, müssen entsprechende Blenden am REM eingestellt werden. Der Take-Off-Winkel beträgt  $31,95^\circ$  und die Auflösung ist auf 10 eV/Kanal eingestellt. Die Totzeit (dead time, DT) beträgt 33 % und die "Amp Time" ist auf 50  $\mu\text{s}$  eingestellt.

Als Korrekturmethode ist *ZAF* ohne Standard (standardless analysis) gewählt. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind auf Elemente Titan (Ti), Zirkonium (Zr) und Vanadium (V) normalisiert worden.

#### Qualitative und quantitative Analyse

Die Röntgenspektren der drei untersuchten Proben sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Positionen der Röntgenpeaks im Spektrum werden den Hauptbestandteilen der NEG-Schicht zugeordnet. Verunreinigungen durch andere Elemente innerhalb der Schicht sind in den Spektren nicht sichtbar. Die Substratpeaks von Eisen (insbesondere  $\text{Fe K}_\alpha$  bei 6,40 keV) wurden aus dem Spektrum entfernt, da für die quantitative Analyse nur Titan-, Zirkonium- und Vanadium-Anteile berücksichtigt werden (Normalisierung).



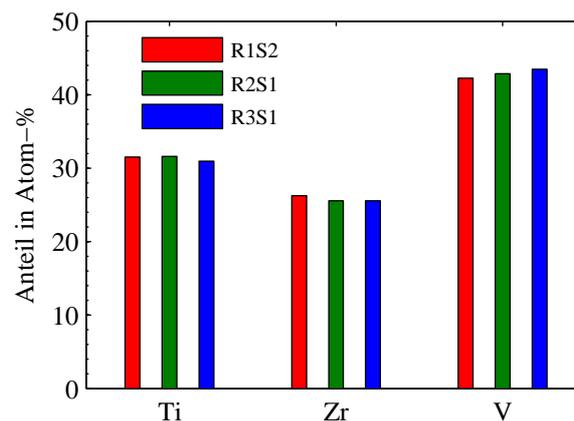
**Abbildung 4.9:** Qualitative Analyse der EDX-Spektren der Proben Rohr#1, Sample2 (oben), Rohr#2, Sample1 (mitte) und Rohr#3, Sample1 (unten). Im Bereich von 8 keV bis 20 keV sind keine weiteren Peaks zu finden.

Zur quantitativen Analyse werden die Röntgenpeaks der Linien Ti  $K_\alpha$  (4,51 keV), Zr  $L_\alpha$  (2,04 keV) und V  $K_\alpha$  (4,95 keV) herangezogen [50]. Die Messfehler der quantitativen chemischen Analyse hängen von proben- und gerätespezifischen Parametern ab. Da die Beiträge der Einzelfehler zum Gesamtfehler unbekannt sind, werden die Messfehler der Analyseergebnisse mit  $\pm 10\%$  für einen Vertrauensbereich von  $\pm 1\sigma$  angenommen [40].

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind in Abbildung 4.10 dargestellt und in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

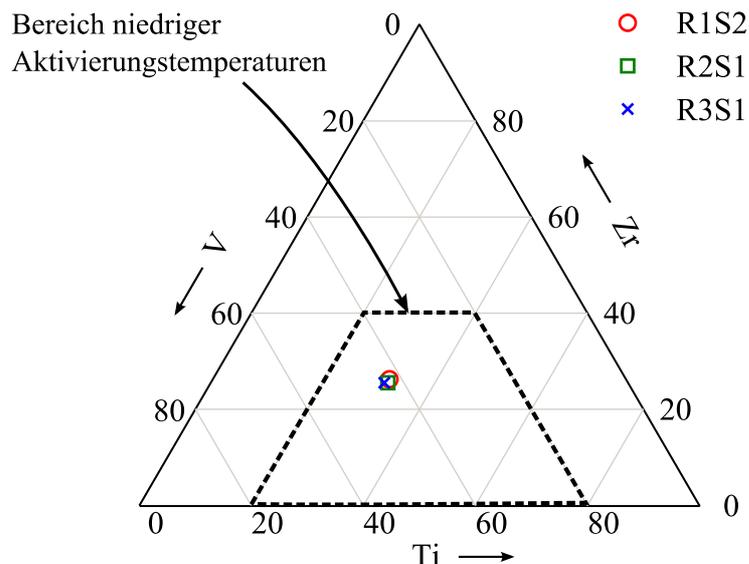
**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der EDX-Analyse.

Probenbezeichnung	Titan at.%	Zirkonium at.%	Vanadium at.%
R1S2	31,5	26,3	42,2
R2S1	31,6	25,6	42,8
R3S1	31,4	25,8	42,8
Mittlere Zusammensetzung	31	26	43



**Abbildung 4.10:** Ergebnis der quantitativen EDX-Analyse. Die mittlere Zusammensetzung der NEG-Schicht ist  $\text{Ti}_{31}\text{-Zr}_{26}\text{-V}_{43}$  (at.%).

Werden die Ergebnisse miteinander verglichen, so variiert die Zusammensetzung der untersuchten Beschichtungen im Bereich kleiner 1 at.% vom Mittelwert. Damit ist eine gute Reproduzierbarkeit des Beschichtungsprozesses gegeben. Werden die Messpunkte in einem ternären Phasendiagramm [9] gemäß Abbildung 4.11 aufgetragen, so befinden sie sich in einem Gebiet, in dem Kompositionen mit guten Gettereigenschaften für reaktive Gase und Aktivierungstemperaturen im Bereich  $T_{\text{act}} \geq 180\text{ °C}$  erwartet werden. Erläuterungen zum Auslesen des Phasendiagramms sind im Anhang A.4 aufgeführt.



**Abbildung 4.11:** Lage der Messpunkte von beschichteten Proben im ternären Diagramm, angegeben in at.%. Im markierten Bereich werden gute Gettereigenschaften und niedrige Aktivierungstemperaturen erwartet.

### 4.4.3 Aktivierungsverhalten

Ziel der XPS-Analyse ist es, das Aktivierungsverhalten der Ti-Zr-V Schicht zu untersuchen. Die Untersuchung der Proben wurde von GSI am Mikrostrukturzentrum der Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

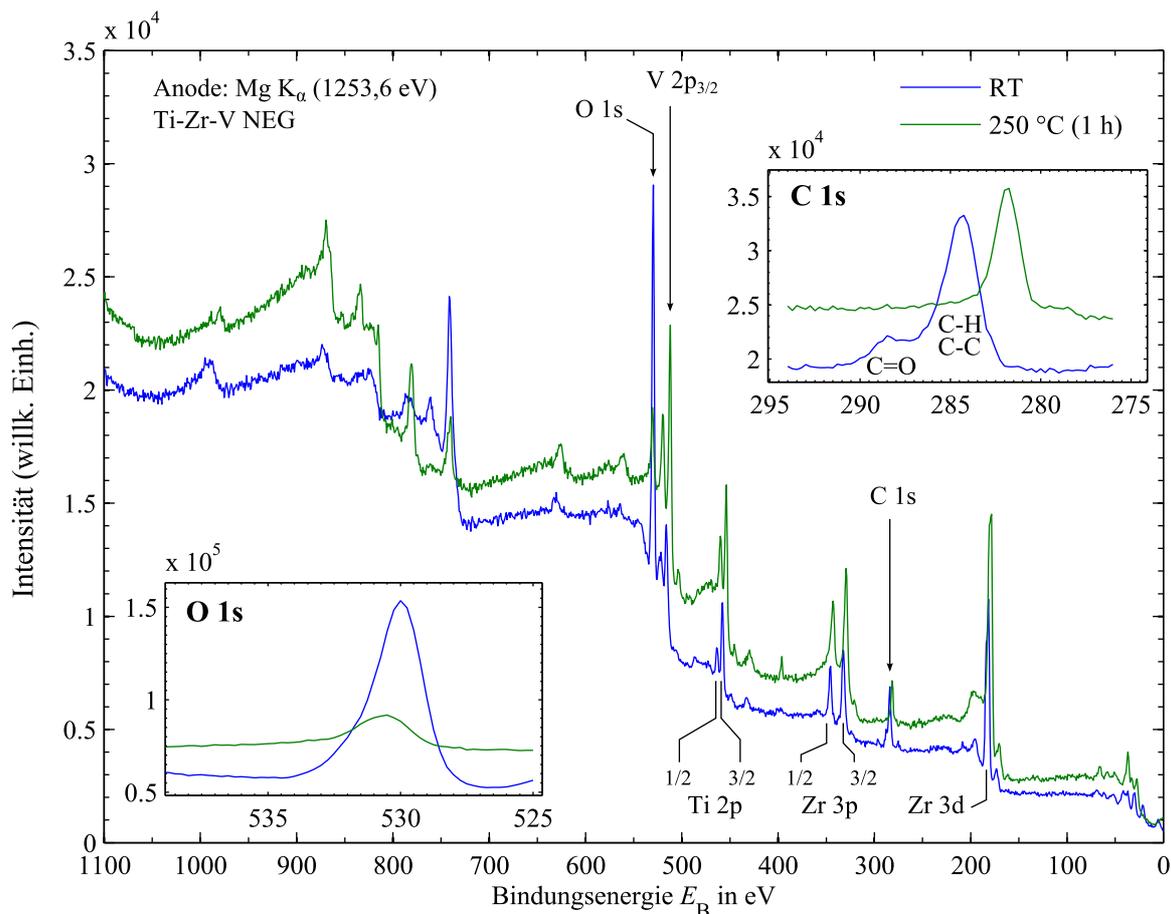
#### Experimentelles

Die Untersuchung wird an Proben mit der Bezeichnung R1S1 und R2S2 durchgeführt. Während der Analyse wird die Probe mit einer Mg  $K_{\alpha}$  Röntgenquelle ( $E = 1253,6$  eV) unter UHV-Bedingungen bei einem Druck von  $p < 8 \cdot 10^{-10}$  mbar bestrahlt. Während der Untersuchung sind die Proben mit einer Maske an die Probenhalterung befestigt, um die Wärmeübertragung während der Aktivierung zu verbessern.

Aufnahmen von Überblicksspektren und Multiplexmessungen erfolgen bei Raumtemperatur (RT). Anschließend werden Aktivierungen bei 150 °C, 200 °C und 250 °C durchgeführt. Mit jedem Temperaturschritt  $T_{\text{act}}$  wird eine Wartezeit von 1 h eingehalten, anschließend erfolgt die Messung.

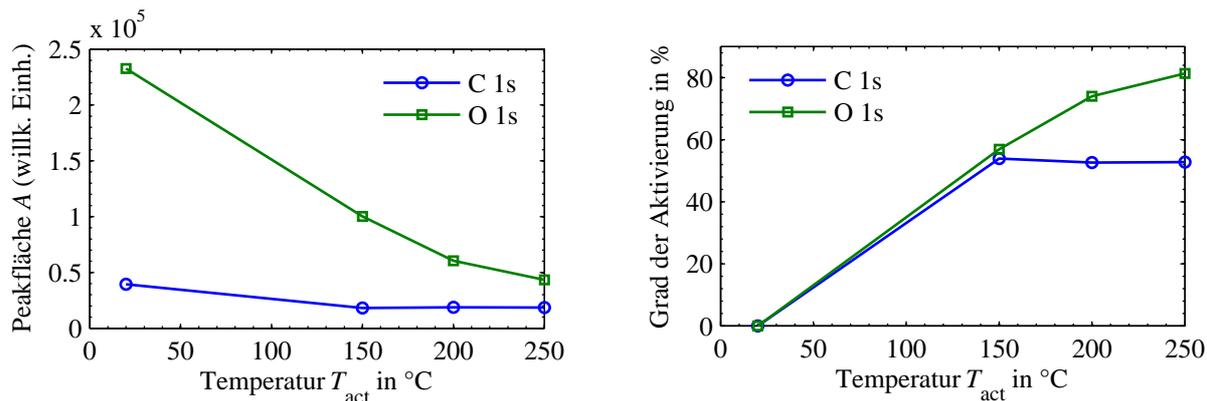
#### Vergleich der XP-Spektren vor und nach der Aktivierung

Die in Abbildung 4.12 dargestellten Spektren der Probe R1S1 zeigen den chemischen Zustand der Oberfläche vor und nach der Aktivierung. Photopeaks von C, O, Ti, Zr und V sind identifizierbar. Feinmessungen der C 1s und O 1s Photopeaks zeigen eine deutliche Abnahme der Intensität nach der Aktivierung. Die Lage der Peaks wird um einige eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, bedingt durch die Änderung der Oxidationsstufe der Komponenten an der Oberfläche (chemische Verschiebung).



**Abbildung 4.12:** Vergleich der Überblicksspektren der Probe R1S1 vor der Aktivierung bei Raumtemperatur (RT) sowie nach der Aktivierung bei 250 °C (1 h).

Das Aktivierungsverhalten der Ti-Zr-V Schicht wird anhand der Änderung der Peakflächen von C 1s und O 1s bei vier verschiedenen Temperaturen  $T_{act}$  ermittelt. Der C 1s Peak ist mit zwei Gauss-Kurven gefittet, um den Carbidgehalt am Ende der Aktivierung bestimmen zu können. Mit der Änderung der C- und O-Peakflächen in Bezug zur Messung bei RT lässt sich eine Aussage über den Grad der Aktivierung treffen (vgl. Abbildung 4.13(b)). Die Peakfläche und somit die Konzentration des Sauerstoffs wird bei höchster Aktivierungstemperatur um 81,4 %, die des Kohlenstoffs um 52,8 % verringert. Im Falle der Probe R2S2 sind Aktivierungsgrade mit 76,2 % für Sauerstoff und 73,5 % für Kohlenstoff bestimmt worden.



(a) Aktivierungskurve der Probe R1S1.

(b) Grad der Aktivierung.

**Abbildung 4.13:** Temperaturabhängiges Aktivierungsverhalten der Probe R1S1 für C und O.

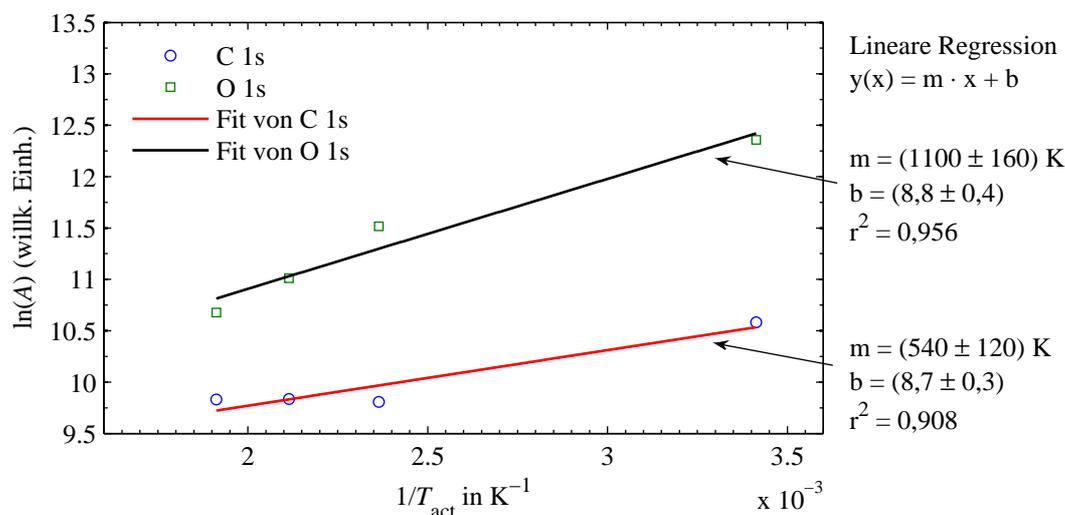
Anhand der Messdaten der Aktivierungskurve lassen sich die Aktivierungsenergien  $E_{act}$  der Diffusionsprozesse von Sauerstoff und Kohlenstoff auf der Oberfläche abschätzen. Der Kurvenverlauf in Abbildung 4.13(a) wird nach einer Modellgleichung gemäß

$$A(T_{act}) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT_{act}}\right) \quad (4.2)$$

angenommen. Durch Logarithmieren lässt sich Gleichung 4.2 in eine lineare Gleichung der Form  $y(x) = m \cdot x + b$  überführen mit den Parametern

$$\underbrace{\ln[A(T_{act})]}_y = -\underbrace{\frac{E_{act}}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T_{act}}}_x + \underbrace{\ln(A_0)}_b \quad (4.3)$$

Die Aktivierungsenergie wird berechnet, indem die Steigung  $m$  der Geraden nach  $E_{act} = -mR$  umgeformt wird. Der Term  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist die allgemeine Gas-konstante.

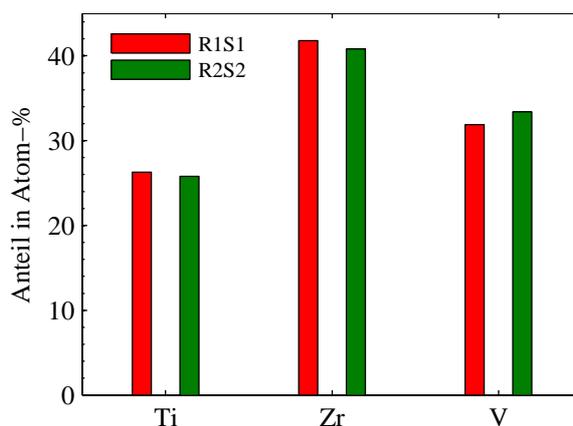
**Abbildung 4.14:** Arrhenius-Plot der Aktivierungskurve. Die Unsicherheiten der Fitparameter sind in  $\pm 1\sigma$  angegeben.

Anhand der ermittelten Fitparameter aus dem Arrhenius-Plot in Abbildung 4.14 ist eine Aktivierungsenergie für Sauerstoff von  $E_{\text{act},\text{O}1\text{s}} = -(8,9 \pm 1,3) \text{ kJ mol}^{-1}$  und für Kohlenstoff  $E_{\text{act},\text{C}1\text{s}} = -(4,5 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet worden. In der Literatur werden Aktivierungsenergien für Sauerstoff im Bereich zwischen  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben, jedoch in Bezug auf einkristalline Kristallstrukturen [9]. Bei Ti-Zr-V NEG handelt es sich um eine polykristalline Legierung, sodass die ermittelten Aktivierungsenergien mit Literaturwerten von chemisch reinen Elementen nicht direkt vergleichbar sind.

### Zusammensetzung der Oberfläche

Für die quantitative chemische Analyse werden die Peakflächenverhältnisse der zu untersuchenden Atomspezies nach Untergrundabzug herangezogen. Zur Berechnung der Stoffmengenanteile in at.% werden Empfindlichkeitsfaktoren verwendet, die proben- und gerätespezifisch sind. Die Messunsicherheit in der Zusammensetzung der Metalloberfläche kann bis zu  $\pm 30 \%$  betragen [42].

Ausgewertet werden Ti  $2p_{1/2}$ -, Ti  $2p_{3/2}$ -, Zr  $3d_{3/2}$ -, Zr  $3d_{5/2}$ - sowie V  $2p_{3/2}$ -Photopeaks. Der Photopeak zu V  $2p_{1/2}$  wird durch einen O  $1s$  Shake-Up überlagert und nicht in der Auswertung berücksichtigt. Die Flächen der C  $1s$ -, O  $1s$ -Photopeaks sowie Peaks von Verunreinigungen werden gleich Null gesetzt, um die metallischen Komponenten zu erfassen.<sup>4</sup> Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst und in Abbildung 4.15 dargestellt.



**Abbildung 4.15:** XPS-Analyseergebnis zur Oberflächenzusammensetzung der NEG-Schicht.

Ein Vergleich der quantitativen XPS-Analyse mit der EDX zeigt Unterschiede in der NEG-Zusammensetzung. Diese Unterschiede sind durchaus möglich, da bei der XPS die Informationstiefe wenige Atomlagen beträgt – bei EDX hingegen einige  $\mu\text{m}$ . Somit ist die Zusammensetzung des Bulks eine andere als die der Oberfläche.

**Tabelle 4.3:** Ergebnis der quantitativen chemischen XPS-Analyse.

Probenbezeichnung	Titan at.%	Zirkonium at.%	Vanadium at.%
R1S1	26,3	41,8	31,9
R2S2	25,8	40,8	33,4
Mittlere Zusammensetzung	26	41	33

<sup>4</sup>B. Garke, Bemerkungen zu XPS an NEG's, Persönl. Mitteilung, 01.11.2013

## 4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der experimentellen Vorbereitung wurden drei Kammern für Transmissionsmessungen mit NEG beschichtet. Arbeitsschritte wie Reinigung, Aufbau, Ausheizvorgang und die Beschichtung mittels DC-Magnetronsputtering wurden diskutiert. Die im Anschluss durchgeführten Oberflächenanalysen lieferten folgende Resultate:

- Die mittlere Dicke der NEG-Schicht beträgt etwa 2  $\mu\text{m}$ .
- Die NEG-Oberfläche enthält eine nanokristalline Morphologie. Die Größe der Kristallite variiert im Bereich von 30 nm bis >300 nm. Die Zusammensetzung der Schicht nach dem Thornton-Modell entspricht einer dichten Struktur.
- EDX-Analysen der beschichteten Proben ergeben eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Ti}_{31}\text{-Zr}_{26}\text{-V}_{43}$  (in at.%). Die Abweichungen in der Zusammensetzung der Proben vom Mittelwert sind im Bereich  $< 1$  at.%. Die mit dem Magnetron-Sputterprozess erzeugten NEG-Beschichtungen besitzen eine gute Reproduzierbarkeit. Anhand der Position der Messpunkte im ternären Diagramm (vgl. Abbildung 4.11) wird eine NEG-Schicht mit guten Gettereigenschaften für reaktive Gase und Aktivierungstemperaturen im Bereich  $\geq 180$  °C erwartet.
- Bezüglich des Aktivierungsverhaltens und der Oberflächenzusammensetzung sind die Ergebnisse der XPS-Untersuchung wie folgend zusammenfasst:
  - Der Aktivierungsgrad der untersuchten Proben befindet sich im Bereich von 52,8 bis 73,5 % für Kohlenstoff und 76,2 bis 81,4 % für Sauerstoff. Die Proben zeigen gute Aktivierungseigenschaften.
  - Eine Abschätzung der Aktivierungsenergien aus XPS-Messdaten ergibt
$$E_{\text{act,O1s}} = -(8,9 \pm 1,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$
für Sauerstoff und
$$E_{\text{act,C1s}} = -(4,5 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$
für Kohlenstoff  
Die Unsicherheiten sind in  $\pm 1\sigma$  angegeben.
  - Die metallische Zusammensetzung der Oberfläche bei Raumtemperatur ist 25,8 bis 26,3 at.% für Titan, 40,8 bis 41,8 at.% für Zirkonium und 31,9 bis 33,4 at.% für Vanadium.

Damit sind die Untersuchungen der Ti-Zr-V-Schicht abgeschlossen. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die Methodik der Transmissionsmessungen eingegangen und die Sorptionseigenschaften der NEG-Schicht mit Testgasen  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  untersucht.

## Kapitel 5

# *In situ* Charakterisierung der Ti-Zr-V NEG-Schicht nach der Transmissionsmethode

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4 lässt sich eine Aussage über die Qualität der NEG-beschichteten Proben treffen. Die durchgeführten Oberflächenanalysen können jedoch nur bestimmte Fragestellungen bezüglich der Oberflächen- und Schichteigenschaften beantworten. Mithilfe der Transmissionmethode wird nun ein weiteres Verfahren angewandt, mit welchem sich die Sorptionscharakteristik der NEG-Schicht *in situ* evaluieren lässt. Zur Durchführung der Transmissionsexperimente werden die zuvor NEG-beschichteten Rohre in einem separaten Vakuumteststand installiert.

Das folgende Kapitel behandelt die Vorbereitungen sowie die Durchführung der Transmissionsmessungen für verschiedene Aktivierungstemperaturen und Gase. Ergebnisse aus Transmissionsmessungen sollen Antworten auf folgende Fragestellungen geben: Wie gut werden reaktive Gase von einer Ti-Zr-V Schicht gebunden? Wie ändert sich die Sorption bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen?

## 5.1 Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung von Transmissionsmessungen wird ein ausheizbarer, treibmittelfreier Pumpstand für Drücke im Bereich von  $10^{-11} \leq p \leq 10^{-6}$  mbar benötigt. Das Saugvermögen der TMP und des NEG-Rohres wird durch zusätzliche Blenden begrenzt. Die Blende am Saugstutzen der Turbomolekularpumpe dient zur Reduzierung der Gasrückströmung in den Rezipienten. Vor dem NEG-Rohr ist eine Blende angebracht, um die Einströmbedingung nach dem Cosinusetz zu gewährleisten und um injizierte Gasmengen und Gasströme berechnen zu können. Die Steuerung der elektrischen Heizkreise und die Messwertaufnahme erfolgen mit einem dedizierten Mess-PC.

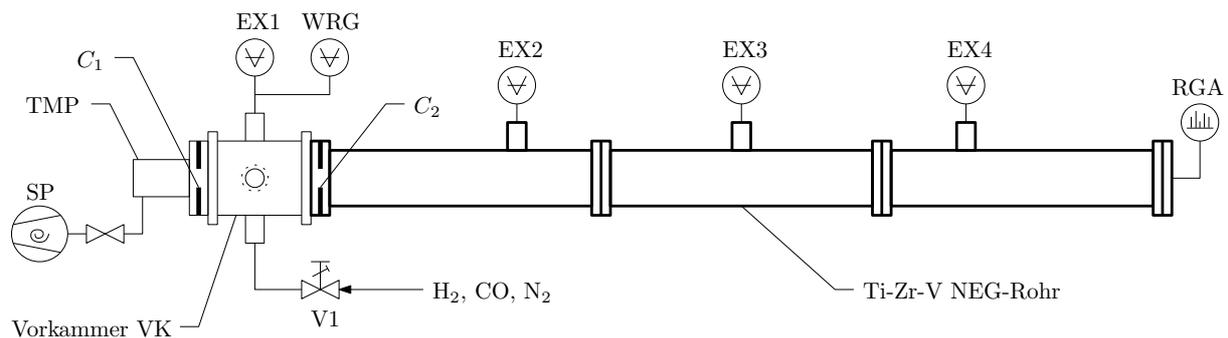


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Pumpstands zur Transmissionsmessung.

### 5.1.1 Vakuumerzeugung und Leitwertbegrenzung

Zur Erzeugung eines treibmittelfreien UHVs wird eine Kombination aus einer Turbomolekularpumpe (TMP) und einer vorgeschalteten Scrollpumpe (SP) verwendet. Die SP vom Typ Edwards XDS 10 besitzt ein Saugvermögen von  $S_{SP} = 9,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) bei einem erreichbaren Enddruck von  $p_{\text{end}} \approx 10^{-2}$  mbar ohne Gasballast. Als TMP wird eine HiPace 80 der Firma Pfeiffer Vacuum verwendet. Der Hersteller der TMP gibt ein Saugvermögen für  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{H}_2$  mit  $S_{\text{TMP},\text{N}_2} = 67 \text{ l s}^{-1}$  und  $S_{\text{TMP},\text{H}_2} = 48 \text{ l s}^{-1}$  an.

Das Saugvermögen der TMP und des NEG-Rohres wird durch zwei 3 mm dicke Blenden  $C_1$  und  $C_2$  aus OFC begrenzt. Der Innendurchmesser von  $C_1$  ist 20 mm,  $C_2$  hat einen Innendurchmesser von 16 mm.

### 5.1.2 Gaseinlasssystem

Zwischen der TMP und dem NEG-Rohr befindet sich eine 20 cm lange DN 160 CF-Vorkammer (VK) aus Edelstahl mit vier kreuzförmig angeordneten DN 40 CF-Stutzen. An der VK sind ein Dosierventil (V1), ein Extraktor-Ionisationsvakuummeter (EX1) vom Typ Leybold IONIVAC IE 514 und ein Weitbereichsvakuummeter (wide range gauge, WRG) vom Typ Pfeiffer Vacuum PBR 260 BA Gauge angebracht.

Für das Gaseinlasssystem werden Metallröhrchen und Welschläuche mit Swagelok-Fittings verwendet. Die Gaszufuhr lässt sich mithilfe einer zusätzlichen Scrollpumpe evakuieren, sodass störendes Restgas bzw. Luft aus der Leitung abgesaugt werden kann. Als Testgase werden  $\text{H}_2$  (Reinheitsgrad 5.3),  $\text{N}_2$  (5.0) und  $\text{CO}$  (4.7) verwendet.

### 5.1.3 Heizkreis und Temperaturregelung

Zum Ausheizen und Aktivieren des Systems bis 300 °C wird ein Heizregler mit 8 Kanälen vom Typ CR10+ der Firma Feller Engineering verwendet. Die am Vakuumteststand angebrachten Heizmanschetten werden in 8 Heizzonen unterteilt, welche sich individuell oder in Kombination ansteuern lassen. Zum Heizen und Abkühlen ist eine Rampe von 60 °C h<sup>-1</sup> vorgegeben. Die Bedienung des Heizreglers und die Messwertaufnahme erfolgen mithilfe eines Mess-PC über die RS485-Schnittstelle.

### 5.1.4 Messelektronik und Datenerfassung

Eine Übersicht der Messelektronik ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Als Drucksensoren werden vier Extraktor-Ionisationsvakuummeter (EX2, EX3 und EX4) vom Typ Leybold IE 514 verwendet. Die Sensoren EX1, EX2 und EX4 werden von baugleichen Controllern vom Typ PREVAC MG 14 betrieben, für EX3 wird ein Controller vom Typ Leybold IONIVAC IM 540 verwendet.

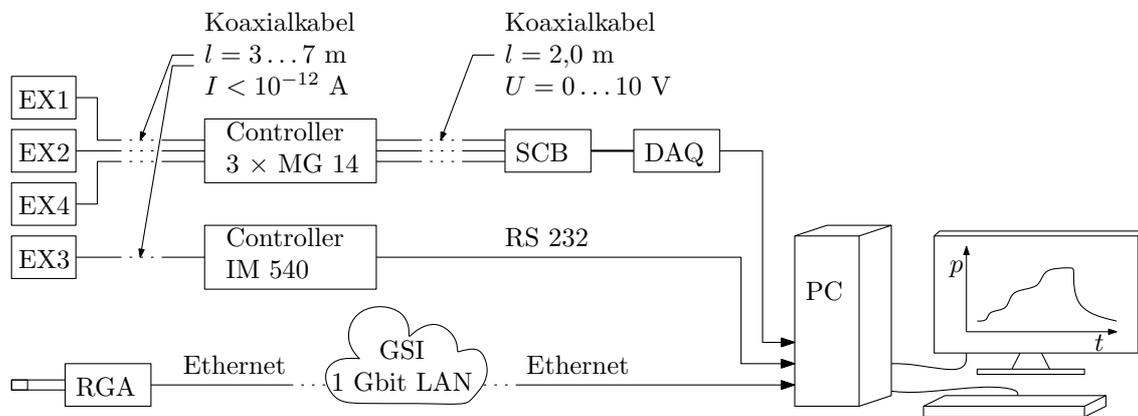


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Messtechnik.

Am Controller-Analogausgang werden Druckmesswerte in analoge Spannungswerte gewandelt. Der gesamte Druckmessbereich in Spannungswerte zwischen 0 V und 10 V abgebildet und über ein Koaxialkabel zum Abschirmblock (SCB) übertragen, welcher an die DAQ-Karte<sup>1</sup> angeschlossen ist. Die Digitalisierung des Spannungssignals erfolgt mithilfe einer 16 bit DAQ Karte vom Typ PCI 6259 N-Series der Firma National Instruments. Diese werden an das Programm LabVIEW zur Datenverarbeitung übermittelt. Ein funktioneller Zusammenhang zwischen Spannung am Controller-Analogausgang und der Druckanzeige wird während einer Kalibrierungsprozedur ermittelt. Das Auslesen der Druckwerte des Leybold IONIVAC IM 540 Controllers erfolgt über die RS232-Schnittstelle – die Notwendigkeit einer Konvertierung von Spannungen in Druckwerte entfällt somit.

Als Partialdruckmessgerät wird ein Quadrupol-Massenspektrometer (RGA) vom Typ AMETEK Dycor LC-D 100M verwendet, der im SEV-Modus betrieben wird. Das RGA wird mit dem PC über Ethernet verbunden. Auslesen der Massenspektren, Konfiguration, Ausgasen und automatische Abstimmung erfolgt über die Software „AMETEK Dycor System 200 LC-D“.

<sup>1</sup>DAQ: data acquisition

## LabVIEW

Das Auslesen, Speichern der Messwerte und die Umrechnung von Spannungen in Druckwerte erfolgt mit dem Programm LabVIEW 2013 der Firma National Instruments. LabVIEW ermöglicht dank verschiedener DAQ-Assistenten eine einfache Konfiguration des Messsystems und eine schnelle Anpassung der Software an die Messaufgabe. Der für die Aufnahme verwendete Programmcode ist in Anhang C.2 hinterlegt. Die Messdaten werden als ASCII-Dateien im TXT-Format gespeichert und können zur Datenverarbeitung von anderen Anwendungen (z. B. MATLAB oder Origin) importiert werden. Eine Erläuterung des Messprogramms ist im Anhang C aufgeführt.

## 5.2 Abschätzung der Messfehler

Die Extraktor-Ionisationsvakuummeter (EX) wurden vor dem Beginn dieser Arbeit GSI-intern kalibriert. Für jeden Sensor liegt eine Vakuummeterkonstante  $K_{N_2}$  für Stickstoff vor, welche in den Controller eingegeben wird. Der Emissionsstrom  $I_-$  ist auf 1,6 mA eingestellt. Angaben zu Messfehlern sind aus den Betriebsanleitungen und Handbüchern des jeweiligen Herstellers entnommen.

- PREVAC MG 14

Der Ionenstrom  $I_+$  wird in einen Druckwert  $p_{N_2}$  gemäß der Gleichung

$$p_{N_2} = \frac{I_+}{K_{N_2} \cdot I_-} \quad (5.1)$$

umgerechnet. Die Messgröße  $I_+$  setzt sich aus einem absoluten Fehler  $\Delta I_{+,abs} = \pm 0,6 \cdot 10^{-15}$  A und einem relativen Fehler von  $\Delta I_{+,rel} = \pm 1$  % zusammen. Die Druckmessung kann laut Hersteller im Bereich von  $2 \cdot 10^{-12}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar durchgeführt werden.

- Leybold IONIVAC IM 540

Die Genauigkeit der Strommessung ist mit  $\Delta I_{+,rel} = \pm 1$  % vom gemessenen Wert sowie einem Absolutwert von  $\Delta I_{+,abs} = \pm 0,5 \cdot 10^{-15}$  A angegeben.

- AMETEK Dycor LC-D 100M

Der Hersteller gibt in den Produktdatenblättern eine Peakhöhenstabilität von  $\pm 2$  % an, Angaben zu Messfehlern der Strommessung sind nicht vorhanden. Da die Ermittlung der gasspezifischen Sensitivität mithilfe eines Extraktor-Ionisationsvakuummeters durchgeführt wird, werden die Messfehler aus Tabelle 5.1 für die Messungen des RGA angewandt.

In der allgemeinen Literatur zur Vakuumtechnik [24] wird auf die Schwierigkeiten der Messung mittels Ionisationsvakuummeter eingegangen. Im Bereich der Messbereichsuntergrenze ( $p \approx 10^{-12}$  mbar) werden Röntgeneffekt und Ionenstoßdesorptionseffekt dominant. Während des Betriebs stellt sich eine Langzeitdrift der Sensitivität ein, die etwa 3 % bis 6 % im Bereich eines Jahres betragen kann. Da keine *in situ* Kalibrierung der im Experiment verwendeten Extraktor-Ionisationsvakuummeter durchgeführt wurde, können die Messfehler nur grob abgeschätzt werden. In Tabelle 5.1 sind die relativen Messfehler für ausgewählte Messbereiche von Ionisationsvakuummetern zusammengefasst.

**Tabelle 5.1:** Angaben der relativen Messfehler für kommerziell erhältliche Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter [44].

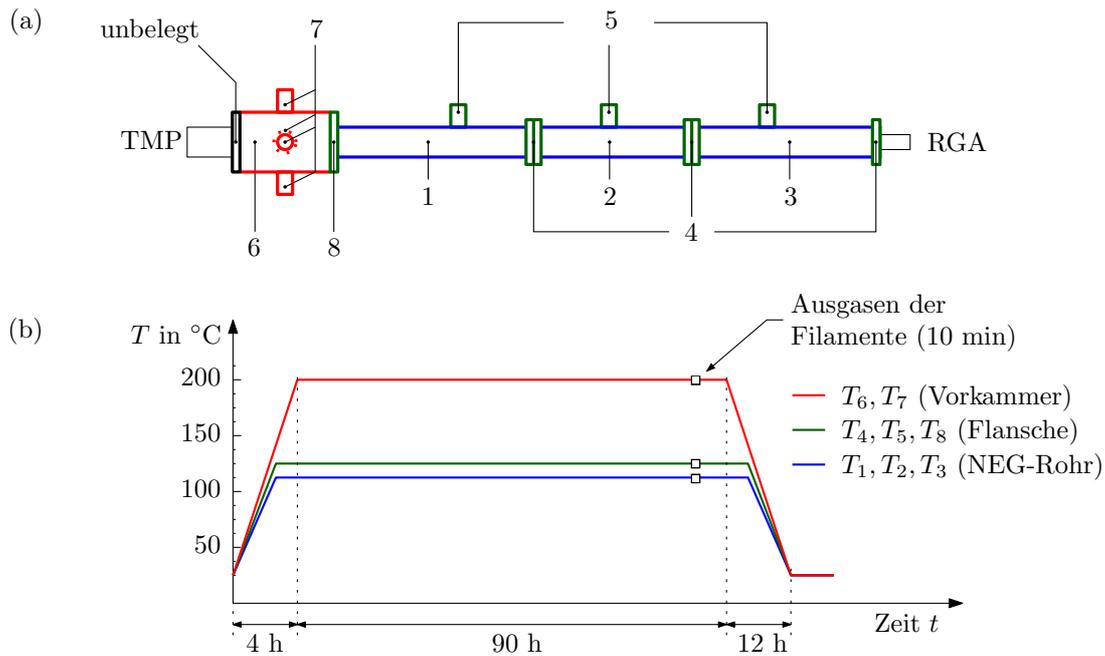
Messbereich $p$ in mbar (N <sub>2</sub> äq.)	Relativer Fehler $\Delta p/p$ in %
$10^{-12} \leq p < 10^{-10}$	$\approx 50$
$10^{-10} \leq p < 10^{-8}$	$\approx 10$
$10^{-8} \leq p < 10^{-5}$	$< 5$

## 5.3 Vorbereitungen

Vor den Transmissionsmessungen müssen zunächst wichtige experimentelle Vorbereitungen durchgeführt werden. Hierzu gehört das (partielle) Ausheizen des Vakuumteststandes, die Kalibrierung des RGA mit drei Testgasen und die Aktivierung der NEG-Schicht. Die Phase der Vorbereitung wird dazu genutzt, um das Verhalten und die Stabilität der Messsysteme zu studieren.

### 5.3.1 Ausheizen mit partieller Aktivierung

Nach der Inbetriebnahme des Teststandes wird evakuiert bis der Enddruck erreicht ist und anschließend eine Lecksuche durchgeführt. Die zuvor installierten Heizkreise mit einer Belegung gemäß Abbildung 5.3 (a) werden in Betrieb genommen und der Vakuumteststand ausgeheizt. Beim Ausheizvorgang soll die Aktivierung der NEG-Schicht auf ein Minimum reduziert werden, damit eine Kontamination durch Verunreinigungen sowie eine Sättigung während der Kalibriermessungen vermieden wird. Für das partielle Ausheizen ist ein Temperaturprogramm gemäß Abbildung 5.3 angewandt worden. Die Temperaturen der Heizkreise sind so gewählt, dass der Bereich der Gaseinlasskammer (6, 7 und 8) bei 200 °C, das NEG-Rohr (1, 2, 3) bei 110 °C und die Flansche (4, 5, 8) bei 120 °C über eine Dauer von etwa 90 Stunden ausgeheizt werden. Kurz vor Ende des Ausheizvorgangs werden die Filamente der Extraktor-Ionisationsvakuummeter und des RGA für eine Dauer von ca. 10 min ausgegast.



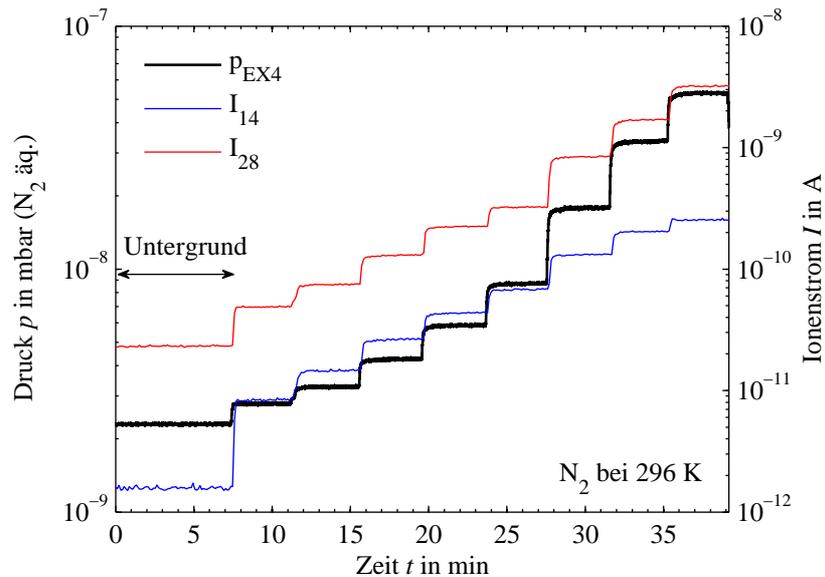
**Abbildung 5.3:** Bild (a) zeigt die schematische Darstellung der Belegung der Heizkreise. In Bild (b) ist das Temperaturprogramm der verschiedenen Heizzonen schematisch dargestellt.

### 5.3.2 Kalibrierung des RGA

Am Ende des partiellen Ausheizens wird das RGA mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur ( $T = 296 \pm 2 \text{ K}$ ) „kalibriert“, d. h. es wird ein Zusammenhang zwischen der Änderung des Ionenstromes  $I_i$  der Gasart  $i$  und dem Partialdruck  $p_i$  hergestellt. Hierbei wird der Ionenstrom des betrachteten  $m/z$ -Peaks mit der Druckanzeige des Extraktor-Ionisationsvakuummeters (EX4) verglichen. Wird die Restgasatmosphäre von einer bestimmten Gasart dominiert, lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Ionenstrom eines betrachteten  $m/z$  und dem Druck über die Sensitivität  $S_i$  herstellen:

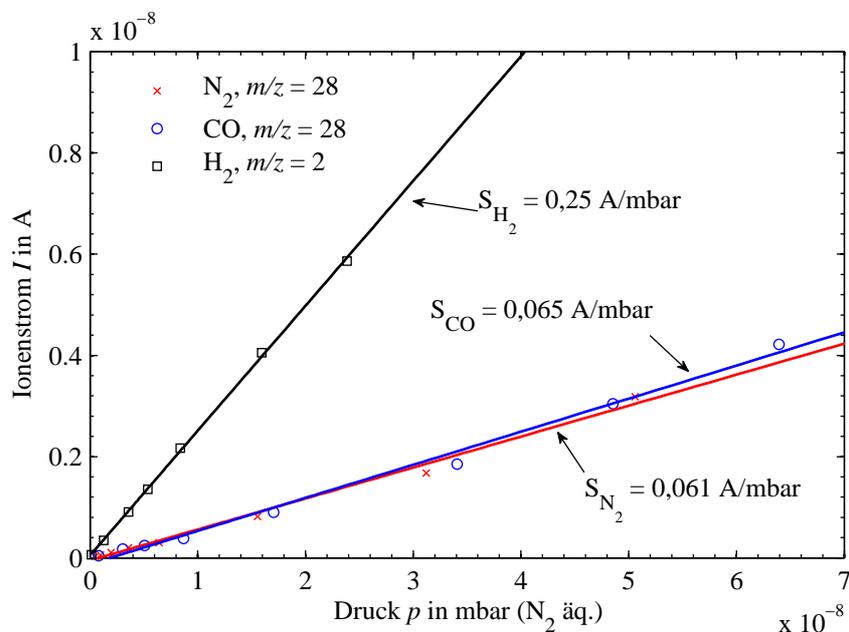
$$S_i = \frac{I_i - I_{i,0}}{p_i - p_{i,0}}, \quad (5.2)$$

wobei  $I_{i,0}$  und  $p_{i,0}$  der Untergrundstrom/-druck ist, der von den gemessenen Größen subtrahiert wird. Ist  $S_i$  bekannt, lässt sich der Ionenstrom in einen Druckwert umrechnen. Das Ergebnis einer Kalibrierprozedur für Stickstoff ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Nach einer siebenminütigen Untergrundmessung wird das Testgas stufenweise in die Vakuumkammer eingelassen und die zeitlichen Verläufe des Drucks und der Ionenströme gemessen. Für die Auswertung werden nur Intervalle mit zeitlich konstanten Messwerten in aufsteigender Druckreihenfolge berücksichtigt.



**Abbildung 5.4:** Beispiel einer Kalibrierprozedur mit Stickstoff bei Raumtemperatur. An der linken Ordinate wird  $p_{\text{EX4}}$  abgelesen, an der rechten Ordinate die Ionenströme  $I_{14}$  und  $I_{28}$ .

Jede Kalibrierung enthält 3 bis 6 Messintervalle pro Dekade im Bereich von  $10^{-9}$  mbar bis etwa  $10^{-5}$  mbar. Bei zu hohen Drücken, d. h. sobald RGA-Ionenströme einen Wert von  $7 \cdot 10^{-9}$  A überschreiten, übersteuert das Signal des RGA-SEV, wobei der lineare Bereich des SEV verlassen wird. Messungen von Ionenströmen unterhalb der Sättigungsgrenze von  $7 \cdot 10^{-9}$  A sind unproblematisch. Ergebnisse der durchgeführten Kalibriermessungen sind in Abbildung 5.5 dargestellt und in Tabelle 5.2 zusammengefasst.



**Abbildung 5.5:** Ermittlung der Empfindlichkeiten für  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ .

Die aus dem Experiment resultierende Empfindlichkeit von zweifach ionisierten Gasteilchen ist deutlich geringer als bei einfach ionisierten Gasteilchen. Dennoch können Messwerte der Ionenströme von zweifach ionisierten Gasteilchen nützlich sein, sollte das SEV

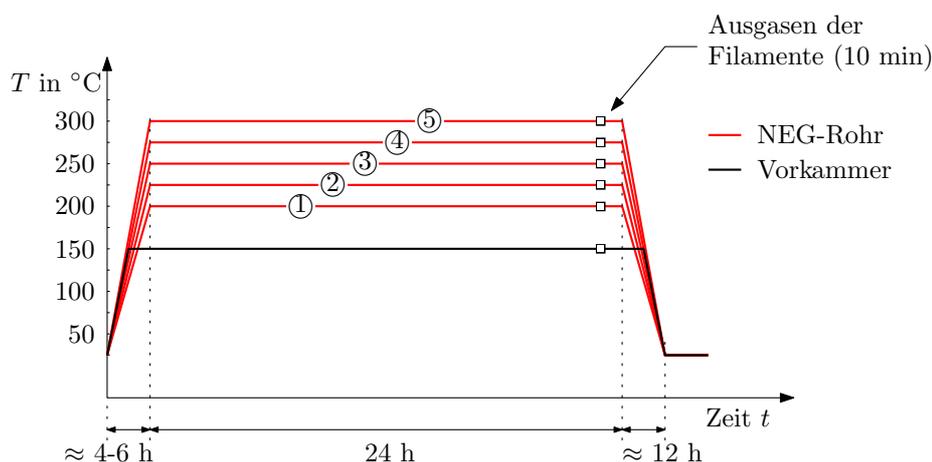
während der Messung des stärkeren Signals in Sättigung gehen. Sofern nicht anders angegeben, werden zur weiteren Auswertung Ionenströme von CO und N<sub>2</sub> bei  $m/z = 28$  sowie von H<sub>2</sub> bei  $m/z = 2$  verwendet.

**Tabelle 5.2:** Berechnete Empfindlichkeiten für verschiedene Gase aus Kalibriermessungen. Die Unsicherheiten sind in  $\pm 1\sigma$  angegeben.

Gasart $i$	Fragment	$m/z$	Empfindlichkeit $S_i$ in A mbar <sup>-1</sup>
Stickstoff	N <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> <sup>++</sup>	14	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
Stickstoff	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	28	$(6,12 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$
Kohlenmonoxid	CO <sup>++</sup>	14	$(1,90 \pm 0,024) \cdot 10^{-4}$
Kohlenmonoxid	CO <sup>+</sup>	28	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
Wasserstoff	H <sup>+</sup>	1	$(1,11 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$
Wasserstoff	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	$(2,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$

### 5.3.3 Aktivierung der NEG-Schicht

Der Aktivierungszyklus kann auf verschiedene Weisen gestaltet werden. Die CERN-Prozedur [51] beinhaltet eine Kombination aus Ausheizvorgang und Aktivierung. Das Ausheizen wird bei einer Temperatur von 250 °C bis 350 °C (Edelstahlbauteile) und 150 °C (NEG-Kammer) über die Dauer von 24 h durchgeführt. Während der Aktivierung werden Edelstahlbauteile bei 150 °C und die NEG-Kammer bei 230 °C über eine Dauer von 24 h ausgeheizt. Eine andere Variante der CERN-Prozedur ist in [33] beschrieben. Beim GSI-Aktivierungszyklus wird während des Ausheizens das Temperaturprogramm des SIS18 (vgl. Abbildung 5.3) verwendet mit anschließender Aktivierung nach dem Temperaturverlauf gemäß Abbildung 5.6.



**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs für verschiedene Aktivierungszyklen ① bis ⑤.

Während der Dauer des Aktivierungszyklus wird die Vorkammer auf eine Temperatur von 150 °C geregelt. Die Temperatur des NEG-beschichteten Rohres wird im Aktivierungszyklus ① auf eine Temperatur von 200 °C über eine Dauer von 24 h geregelt. Etwa 1 h vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle Filamente (Extraktor-Ionisationsvakuummeter und RGA) über eine Dauer von 10 min ausgegast. Im Anschluss

an die Aktivierung folgen Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur. Ein neuer Aktivierungszyklus wird gestartet, sobald die Transmissionsmessungen abgeschlossen sind. Aktivierungszyklen ② bis ⑤ werden bei Temperaturen von 225 °C bis 300 °C in 25 °C-Schritten analog zu ① durchgeführt. Die relative Regelabweichung des Temperatur-Istwerts zum Sollwert beträgt etwa  $\pm 10\%$ .

## 5.4 Transmissionsmessungen mit $H_2$ , $CO$ und $N_2$

### 5.4.1 Experimentelle Prozedur

Sobald der Vakuumteststand auf Raumtemperatur ( $T = 296$  K) abgekühlt ist, wird die Gasflasche mit dem jeweiligen Testgas an den Gaseinlass angeschlossen und die Messprozedur vorbereitet.

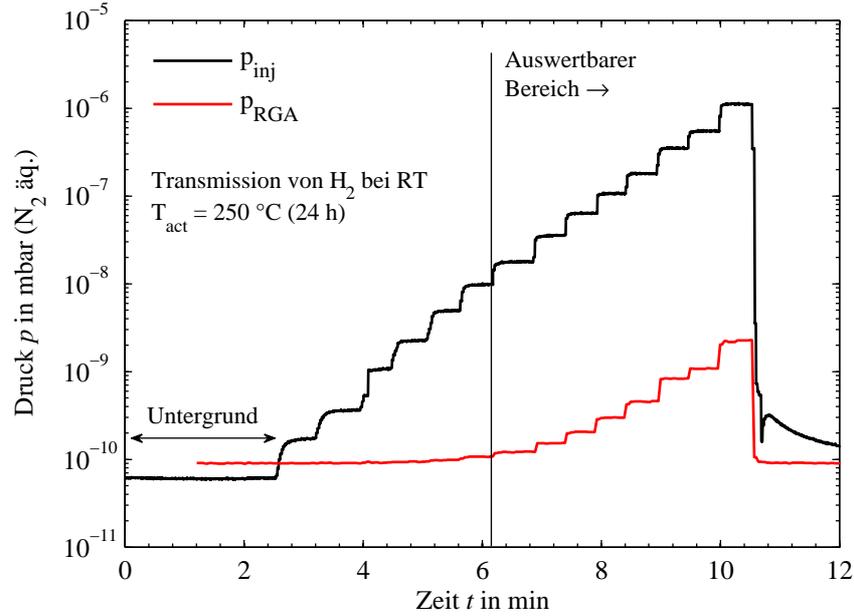
Vor jeder Transmissionsmessung wird ein vollständiges Massenspektrum im Bereich von  $m/z = 1$  bis  $m/z = 50$  aufgenommen, damit eventuelle Veränderungen der Gaszusammensetzung (z. B. durch Lecks oder Gasverunreinigungen) in der Vakuumkammer beobachtet werden können. Die Messwerterfassung erfolgt unmittelbar nach der Aufnahme des Massenspektrums. Es werden Drücke der Extraktor-Ionisationsvakuummeter sowie Ionenströme für  $m/z = 1, 2, 14$  und  $28$  in vorgegebenen Zeitintervallen (z. B. 200 ms) aufgezeichnet.

Während der Dauer der Untergrundmessung werden die Leitungen zum Dosierventil mehrmals evakuiert und mit dem Testgas geflutet („Gasspülung“). Damit soll sichergestellt werden, dass das Einbringen von unerwünschten Verunreinigungen ( $H_2O$ ,  $O_2$ ) in die Vakuumkammer minimiert wird.

Nach der Aufnahme des Untergrunds, wird das Dosierventil geöffnet, bis ein messbarer Druckanstieg stattfindet. Es wird eine kurze Wartezeit eingehalten, damit transiente Vorgänge abklingen und genügend Messwerte aufgenommen werden. Im weiteren Verlauf des Experiments wird diese Prozedur mehrfach wiederholt, sodass etwa 2 bis 4 Messwerte pro Dekade aufgenommen werden. Die Dauer des Experiments beträgt etwa 5 bis 7 min, da bei länger andauernden Gaslasten im Bereich von  $q \approx 10^{-6}$  mbar  $\ell$   $s^{-1}$  Sättigungseffekte auftreten können. Damit dies vermieden wird, muss das Experiment zügig durchgeführt werden.

Nach Beendigung der Messungen wird die Gasflasche für die nächste Transmissionsmessung getauscht. Die beschriebene Prozedur wird wiederholt, sobald der Enddruck das ursprüngliche Niveau erreicht und das Restgasspektrum keine Anomalien aufweist. Die Reihenfolge der verwendeten Gase ist stets  $H_2 \rightarrow CO \rightarrow N_2$ . Abweichungen von dieser Prozedur für wenige Messungen sind in Abschnitt 5.4.4 beschrieben.

Das Ergebnis einer Transmissionsmessung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Es ist sichtbar, dass nach einer zweiminütigen Untergrundmessung der Gasdruck  $p_{inj}$  schrittweise erhöht wird, bis sich das Signal von  $p_{RGA}$  vom Untergrund hervorhebt. Bei geringen Gaslasten wird ein Großteil der Gasmoleküle von der NEG-Schicht sorbiert, sodass das RGA keine Änderung des Gasdrucks anzeigt. Erst bei höheren Gaslasten können genügend Gasmoleküle den Drucksensor erreichen, sodass eine Änderung des Signals sichtbar wird. Die „Stufen“ werden gemäß der Beschreibung in Abschnitt 5.4.2 ausgewertet.

Abbildung 5.7: Beispiel einer Transmissionsmessung mit  $H_2$ .

### 5.4.2 Methodik der Berechnungen und Annahmen

Die Berechnung des Druckverhältnisses  $R_p$  erfolgt durch Division des Eingangsdrucks  $p_{inj}$  mit dem gemessenen Druck am RGA  $p_{RGA}$  abzüglich des Untergrunds  $p_0$

$$R_p = \frac{p_{inj} - p_{inj,0}}{p_{RGA} - p_{RGA,0}}. \quad (5.3)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Druckverhältnis und dem Sticking-Koeffizienten  $\alpha$  wird durch die Modellierung der NEG-Schicht in einer Monte-Carlo-Simulation (MCS) hergestellt. Die Methodik der MCS und das Simulationsergebnis sind im Kapitel 3 aufgeführt.

Für die Berechnung des flächenspezifischen Saugvermögens  $S_A$  in  $\ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  wird der Zusammenhang

$$S_A = \alpha \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot F \quad \text{mit} \quad F = 0,1 \frac{\text{m}^2 \ell}{\text{m}^3 \text{ cm}^2} \quad (5.4)$$

aus der kinetischen Gastheorie herangezogen, wobei der Umrechnungsfaktor  $F$  für die Umrechnung von  $[S_A] = \text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  in gebräuchliche Einheiten  $\ell \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  benötigt wird.

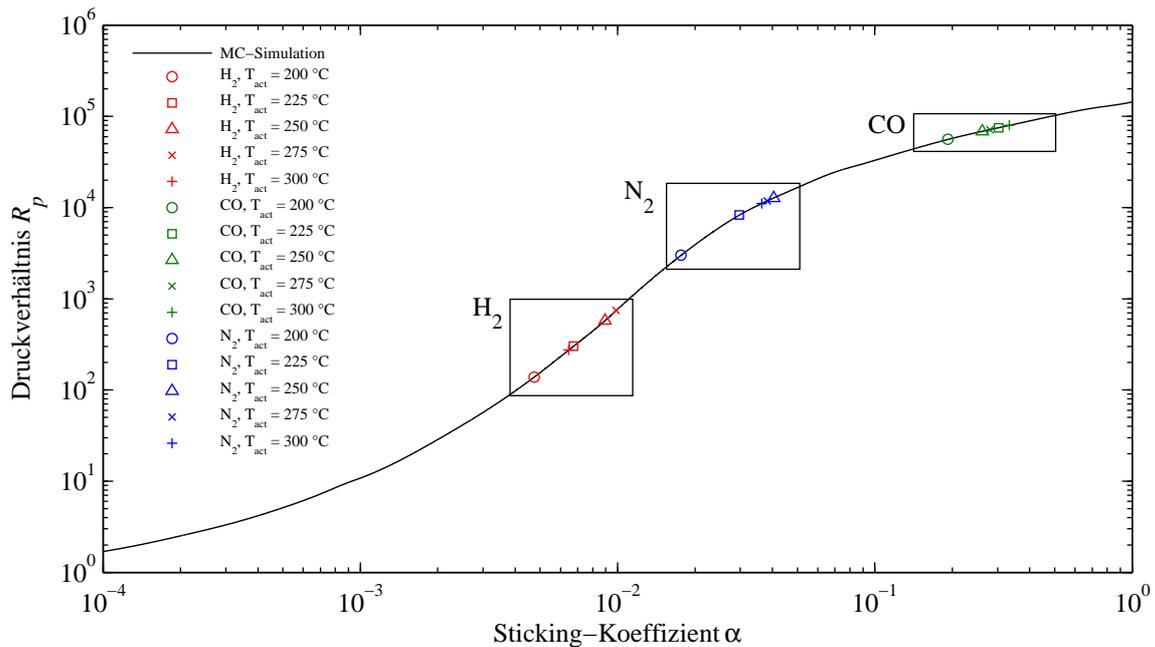
Die Berechnung einer Gasmenge  $Q_{CO}$  in  $\text{mbar } \ell \text{ cm}^{-2}$ , welche für die Sättigungsmessung benötigt wird, erfolgt näherungsweise mithilfe der Gleichung

$$Q_{CO} \approx \frac{1}{A} \cdot \int_0^t (p_{inj} - p_{RGA}) \cdot C_2 \, dt. \quad (5.5)$$

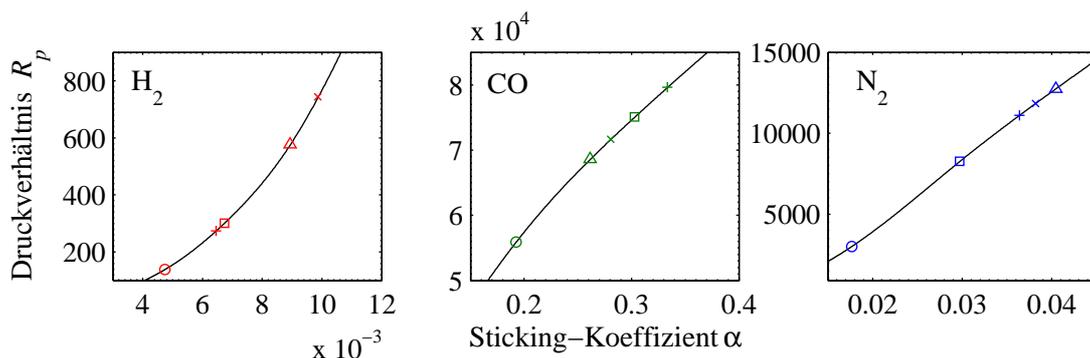
Durch zeitliche Integration des Gasstromes lässt sich die Gasmenge durch den Leitwert  $C_2$  berechnen. Es handelt sich hierbei um eine Abschätzung, da der verwendete Versuchsaufbau von einem definierten System wie dem Fischer-Mommsen Dom [52] abweicht. Der Leitwert von  $C_2$  für  $CO/N_2$  bei 296 K beträgt  $23,67 \ell \text{ s}^{-1}$  und es wird eine Getteroberfläche mit  $A = 9846,55 \text{ cm}^2$  angenommen.

### 5.4.3 Ergebnisse der Transmissionsmessungen

Anhand des stufenförmigen Druck-Zeit-Verlaufs von  $p_{inj}$  und  $p_{RGA}$  (vgl. Abbildung 5.7) lassen sich etwa 2 bis 8 Druckverhältnisse  $R_p$  berechnen. Werden diese auf die Kalibrierkurve aus Abschnitt 3.1.3 aufgetragen, lassen sich die korrespondierenden  $\alpha$ -Werte bestimmen. Die Ergebnisse der durchgeführten Transmissionsmessungen sind in Abbildung 5.8 und Tabelle 5.3 zusammengefasst. Hierfür wurden nur die Maximalwerte – d. h. Messwerte mit dem höchsten Druckverhältnis – auf der Kalibrierkurve aufgetragen. Ausführlich tabellarisierte Messdaten sind im Anhang B hinterlegt.



(a) Transmissionsmessungen verschiedener Gase und Parameter im Vergleich zueinander. Die Druckverhältnisse sind auf einer mit Monte-Carlo simulierten Kurve aufgetragen.



(b) Detail-Plot der obigen Abbildung. Symbole sind aus der Legende in Abbildung (a) entnommen.

**Abbildung 5.8:** Vergleich von Druckverhältnissen  $R_p$  mit der Monte-Carlo-Simulation eines 3 m langen NEG-Rohres. Durch Projektion der  $R_p$ -Werte auf die Kurve lassen sich die Sticking-Koeffizienten  $\alpha$  ermitteln. In beiden Grafiken sind Maxima von  $R_p$  aufgeführt.

Die Lage der Messpunkte auf der Kurve ist in Abbildung 5.8(a) qualitativ sichtbar. In Abbildung 5.8(b) sind die einzelnen Bereiche hervorgehoben.

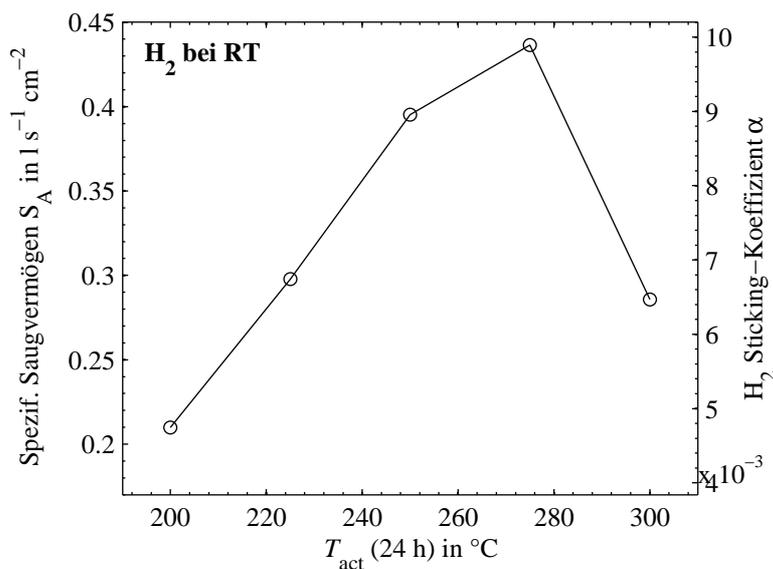
**Tabelle 5.3:** Ergebnisse der Transmissionsmessungen für verschiedene Aktivierungstemperaturen (24 h) mit Angabe der Minima und Maxima der ermittelten Sticking-Koeffizienten.

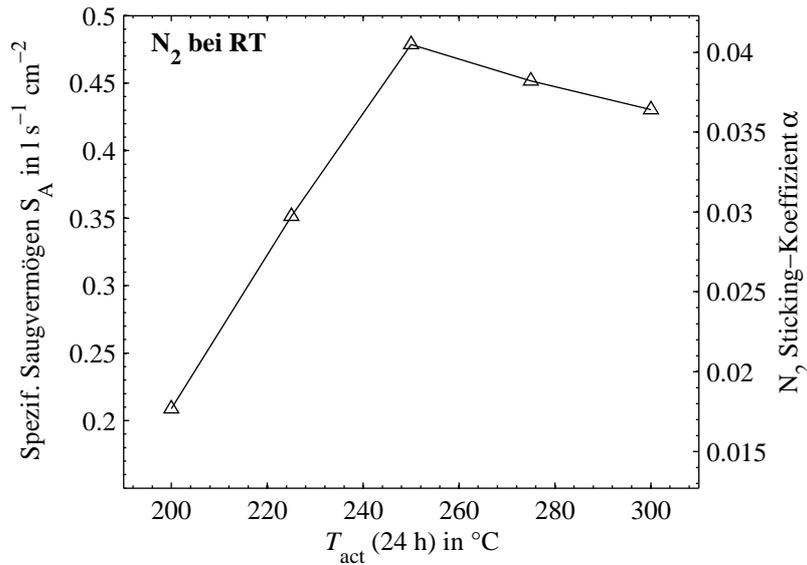
Gasart	Akt.-Temp. $T_{act}$ in °C	Druckverhältnis $R_p$		Sticking-Koeffizient $\alpha$		
		min	max	min	max	nach [10]
$H_2$	200	127	138	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	-
$H_2$	275	633	743	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
$CO$	200	35876	55889	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	-
$CO$	300	78684	79654	$3,27 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$
$N_2$	200	1424	3000	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-
$N_2$	250	9247	12747	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Die in Tabelle 5.3 aufgeführten max. Sticking-Koeffizienten können nun zur Orientierung mit Ergebnissen aus einer anderen Publikation verglichen werden [10]. Dabei sei darauf hingewiesen, dass experimentell ermittelte Sticking-Koeffizienten starken Streuungen unterliegen können. Ursachen hierfür sind verschiedene Einflussfaktoren wie Rauigkeit oder anfängliche Kontamination der Oberfläche, die das Getterverhalten maßgeblich beeinflussen können [3]. Auch experimentelle Fehler können nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Angaben in [10] sind bezogen auf eine Ti-Zr-V NEG-Schicht, welche mit ähnlichen Beschichtungsparametern erzeugt und das Sorptionsverhalten mit gleichen Testgasen bestimmt wurde.

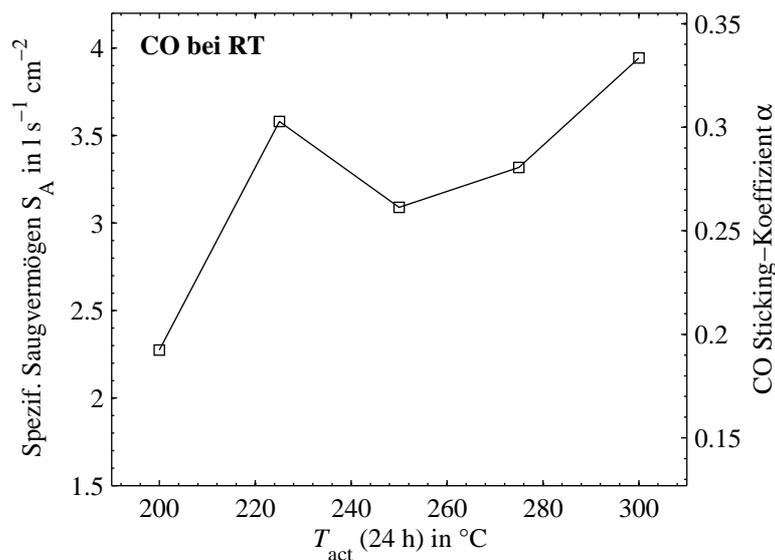
Im Falle von  $H_2$  und  $N_2$  gibt es beim Vergleich der Sticking-Koeffizienten mit [10] eine Übereinstimmung. Bei  $CO$  hingegen ist der ermittelte maximale Sticking-Koeffizient um einen Faktor von ca. 2 kleiner. Die Gründe hierfür werden in Kapitel 6 diskutiert.

Nun wird untersucht, welchen Einfluss die Höhe der Aktivierungstemperatur  $T_{act}$  (24 h) auf das Sorptionsverhalten der NEG-Schicht hat. In Abbildungen 5.9 bis 5.11 sind Maximalwerte von  $\alpha$  sowie die korrespondierenden  $S_A$  gegen  $T_{act}$  aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen  $S_A$  und  $\alpha$  wird im Abschnitt 5.4.2 erläutert.

**Abbildung 5.9:** Spezifisches Saugvermögen als Funktion der Aktivierungstemperatur (24 h) von  $H_2$ . Das Saugvermögen von  $0,437 \text{ l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  ist im Experiment nach einer Aktivierung bei  $275 \text{ °C}$  ermittelt worden. Die Linie zwischen den Messpunkten dient der Augenführung.



**Abbildung 5.10:** Aktivierungsverhalten von  $N_2$ . Das größte spezifische Saugvermögen von  $0,479 \ell s^{-1} cm^{-2}$  wird bei einer Aktivierungstemperatur von  $250 \text{ }^{\circ}C$  erreicht.



**Abbildung 5.11:** Spezifisches Saugvermögen in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur von  $CO$ . Das maximale, mittlere flächenspezifische Saugvermögen von  $3,94 \ell s^{-1} cm^{-2}$  wurde im Experiment mit einem Aktivierungszyklus bei  $300 \text{ }^{\circ}C$  ermittelt.

Bei allen Transmissionsmessungen wird beobachtet, dass  $S_A$  mit steigender Aktivierungstemperatur ab  $200 \text{ }^{\circ}C$  nicht stetig zunimmt. Ergebnisse aus Messungen mit  $H_2$  und  $N_2$  zeigen Maxima bei  $275 \text{ }^{\circ}C$  bzw.  $250 \text{ }^{\circ}C$ , danach ist der Trend rückläufig. Ob sich dieser Trend jenseits von  $300 \text{ }^{\circ}C$  fortsetzt, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Untersuchungen in [9] zeigten jedoch, dass  $S_A$  von  $H_2$  bei Temperaturen jenseits von  $300 \text{ }^{\circ}C$  erneut zunimmt. Zum Verhalten von  $N_2$  bei  $300 \text{ }^{\circ}C$  liegen keine Ergebnisse vor.

Bei  $CO$  hingegen wird ein Aktivierungsverhalten beobachtet, welches sich von  $H_2$  und  $N_2$  deutlich unterscheidet – also das Sorptionsverhalten eine stärkere Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur aufweist. In Abbildung 5.11 ist zunächst ein Anstieg von  $S_A$

im Bereich von 200 °C bis 225 °C um etwa 57 % (von  $2,3 \ell s^{-1} cm^{-2}$  auf  $3,6 \ell s^{-1} cm^{-2}$ ) sichtbar. Im weiteren Verlauf des Experiments, d. h. bei einer Aktivierungstemperatur von 250 °C, fällt  $S_A$  auf einen Wert von  $3,1 \ell s^{-1} cm^{-2}$  ab. Ein Anstieg der Aktivierungstemperatur jenseits von 250 °C resultiert in einer erneuten Zunahme von  $S_A$ . Bei der höchsten Aktivierungstemperatur des Experiments wird ein spezifisches Saugvermögen von  $3,9 \ell s^{-1} cm^{-2}$  erreicht, was einem Sticking-Koeffizienten von 0,33 entspricht. Ein ähnliches Verhalten wurde in [9] beobachtet, wobei sich das „Plateau“ über einen weiten Temperaturbereich (200 °C bis 300 °C) erstrecken kann.

#### 5.4.4 Abweichungen von der experimentellen Prozedur

Während der Transmissionsmessungen gab es Abweichungen von der im Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Prozedur. Diese Abweichungen betreffen die Dauer des Gaslast sowie die Reihenfolge der eingelassenen Testgase.

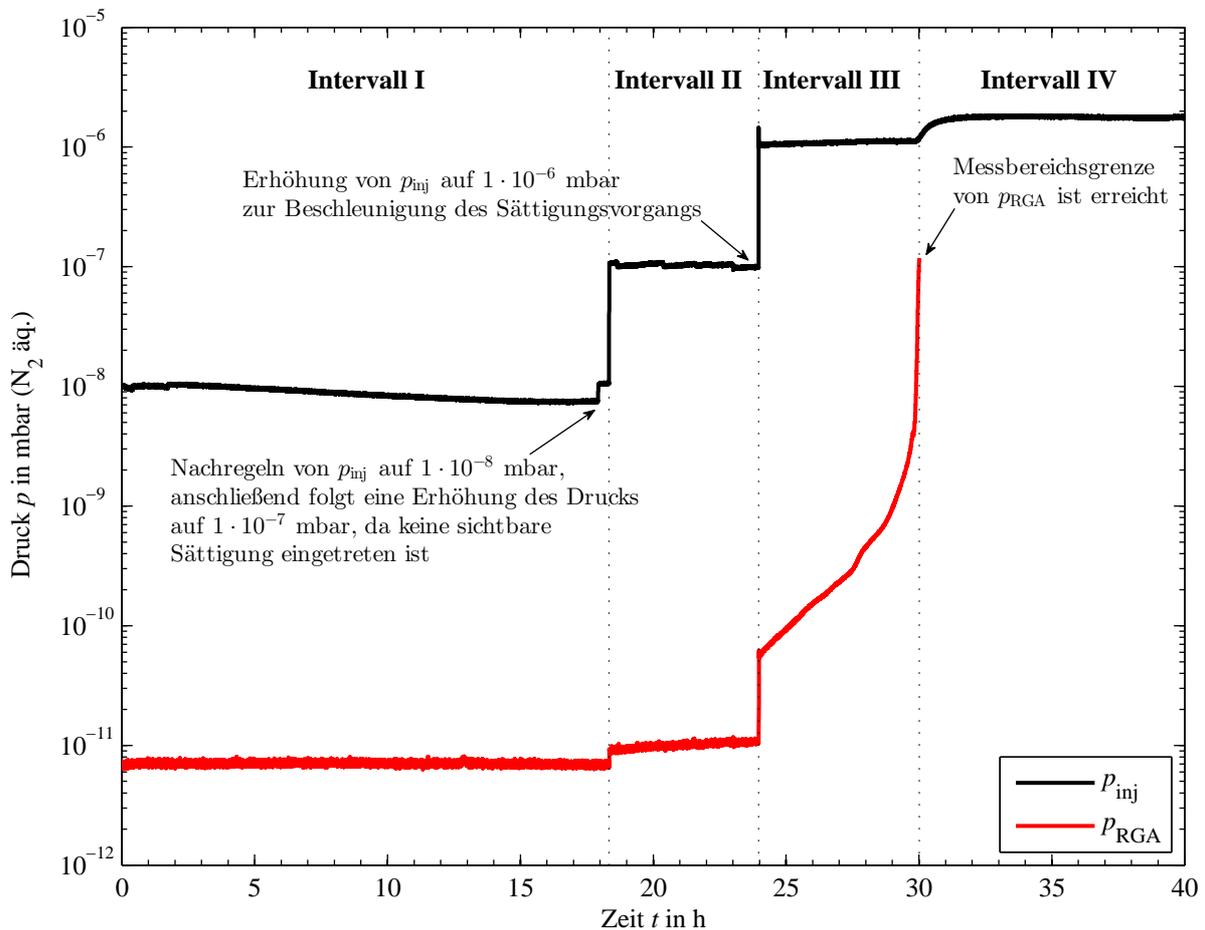
- Während der Transmissionsmessungen von  $CO$  und  $N_2$  ( $T_{act} = 200$  °C) wurde in die NEG-Kammer eine mittlere Gasrate von  $q_{CO} = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar  $\ell s^{-1}$  und  $q_{N_2} = 3 \cdot 10^{-9}$  mbar  $\ell s^{-1}$  über eine Dauer von etwa 15 min eingelassen. Bei Beobachtung von leichten Sättigungserscheinungen wurde die Gaslast abgestellt. Die nachfolgenden Experimente mit hohen Gaslasten wurden auf eine maximale Dauer von 5 bis 6 min reduziert, damit Sättigungserscheinungen vermieden werden.
- Während der Transmissionsmessung von  $CO$  ( $T_{act} = 275$  °C) gab es Datenverluste. Die Reihenfolge der Messungen bei diesem Experiment war wie folgend:  $H_2 \rightarrow CO$  (Datenverlust)  $\rightarrow N_2 \rightarrow CO$  (Nachmessung). Die in Abbildung 5.11 aufgenommenen Daten zu  $CO$  stammen aus einer Nachmessung.
- Die letzte Transmissionsmessung ( $T_{act} = 300$  °C) wurde in einer geänderten Reihenfolge der Testgase durchgeführt. Die ursprüngliche Reihenfolge wurde in  $H_2 \rightarrow N_2 \rightarrow CO$  geändert, sodass im Anschluss an die  $CO$ -Transmissionsmessung das Sättigungsverhalten der NEG-Schicht untersucht werden konnte.

## 5.5 Sättigungsverhalten der NEG-Schicht

Durch das Sättigungsexperiment wird eine weitere, wichtige Kenngröße der Ti-Zr-V Schicht ermittelt: die CO-Getterkapazität. Während dieses Experiments wird eine hohe Gaslast über eine Dauer von mehreren Stunden aufrecht gehalten, sodass eine vollständige Sättigung der NEG-Schicht erreicht wird. Der experimentelle Aufbau erlaubt eine Beobachtung des zeitlichen Druckverlaufs an verschiedenen Positionen entlang der NEG-Kammer. Sobald die NEG-Schicht gesättigt ist, kann eine Abschätzung der CO-Getterkapazität anhand der Gleichung 5.5 vorgenommen werden.

### 5.5.1 Bestimmung der Getterkapazität

In Abbildung 5.12 ist der zeitliche Druckverlauf der Sättigungsmessung mit CO bei Raumtemperatur (296 K) dargestellt. Während der durchgeführten Messung wird der Druck in der Vorkammer zweimal um jeweils eine Dekade erhöht. Die Messkurve wird dabei in vier Intervalle  $\Delta t_I$  bis  $\Delta t_{IV}$  unterteilt, welche im Folgenden diskutiert werden.

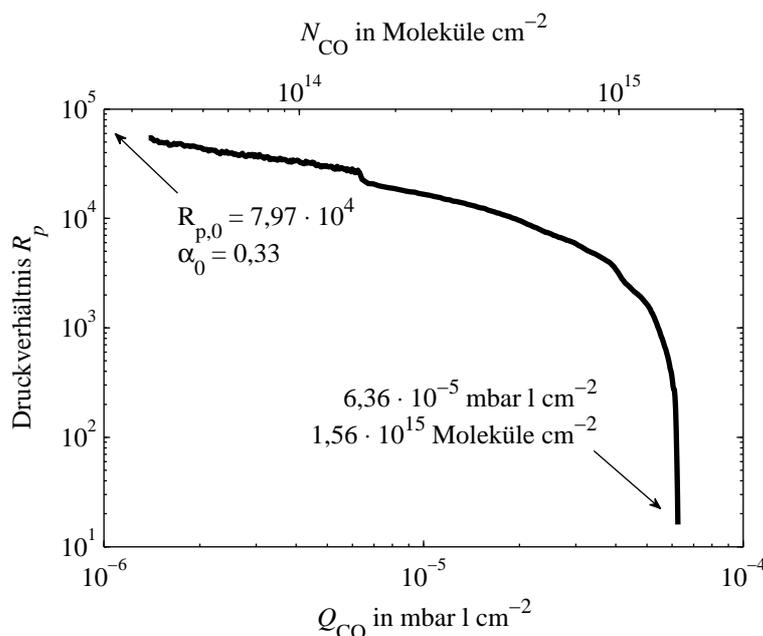


**Abbildung 5.12:** Verlauf der Sättigungsmessung mit CO ( $T_{act} = 300$  °C) bei Raumtemperatur (296 K). Die Sättigung der NEG-Schicht ist anhand des Druckanstiegs von  $p_{RGA}$  im Intervall III deutlich sichtbar.

Als Anfangsdruck ist zunächst ein Wert von  $p_{inj} = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar eingestellt, wobei eine auftretende Drift während der Messung über Nacht (Intervall I) nicht nachgeregelt worden ist. Der Gasstrom durch die Blende beträgt dabei etwa  $q_{CO} = 2,4 \cdot 10^{-7}$  mbar  $\ell$   $s^{-1}$ . Nach

einer Dauer von etwa  $\Delta t_I = 18,33$  h sind noch keine Sättigungseffekte sichtbar, da  $p_{\text{RGA}}$  keinen Druckanstieg anzeigt. Eine Erhöhung des Gasstromes um eine Dekade auf etwa  $q_{\text{CO}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$  mbar  $\ell$  s $^{-1}$  zeigt über eine Dauer von  $\Delta t_{II} = 5,63$  h einen geringfügigen Druckanstieg von  $p_{\text{RGA}}$  (Intervall II). Zur Verkürzung der Dauer des Experiments wird der Gasstrom erneut erhöht (Intervall III), sodass der Druck in der Vorkammer nun  $p_{\text{inj}} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar beträgt. In diesem Intervall ist über eine Dauer von  $\Delta t_{III} = 6,05$  h ein deutlicher Druckanstieg von  $p_{\text{RGA}}$  sichtbar. Bei  $t = 30$  h steigt  $p_{\text{RGA}}$  in kurzer Zeit schnell an, wobei die obere Messbereichsgrenze von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar erreicht wird. Im Intervall IV ist ein leichter Anstieg von  $p_{\text{inj}}$  sichtbar, da die Sorption durch die NEG-Kammer zum Erliegen kommt und ein Druckausgleich in beiden Kammern stattfindet.

Zur Abschätzung der Getterkapazität wird das Druckverhältnis  $R_p$  als Funktion der Gasmenge  $Q_{\text{CO}}$  gemäß Abbildung 5.13 aufgetragen. Der initiale Sticking-Koeffizient  $\alpha_0$  ist während der letzten Transmissionsmessung bestimmt worden. Während des Sättigungsvorgangs wird das Sorptionsverhalten der NEG-Schicht inhomogen (ortsabhängig), sodass das Simulationsmodell aus Abschnitt 3.1.3 nicht zur Bestimmung des momentanen Sticking-Koeffizienten herangezogen werden kann. Anhand des qualitativen Verlaufs des Druckverhältnisses  $R_p$  kann dennoch ein Sättigungspunkt bestimmt werden.



**Abbildung 5.13:** Druckverhältnis  $R_p$  als Funktion der sorbierten Gasmenge  $Q_{\text{CO}}$  zur Abschätzung der Getterkapazität. Die Messung wurde bei Raumtemperatur (296 K) nach einer 24-stündigen Aktivierung bei  $T_{\text{act}} = 300$  °C durchgeführt.

Der Kurvenverlauf in Abbildung 5.13 zeigt eine Abnahme von  $R_p$  mit zunehmendem  $Q_{\text{CO}}$ . Der initiale Wert von  $R_{p,0} = 7,97 \cdot 10^4$  entspricht einem Sticking-Koeffizienten von  $\alpha_0 = 0,33$ . Eine Änderung der Gaslast (Intervall II  $\rightarrow$  III) resultiert mit einem leichten „Knick“ in der Kurve. Die Sorption von Ti-Zr-V kommt bei  $6,36 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\ell$  cm $^{-2}$  zum Stillstand, was einer umgerechneten Molekülanzahl von  $N_{\text{CO}} = 1,56 \cdot 10^{15}$  pro cm $^2$  entspricht. Der experimentell ermittelte Wert zu  $N_{\text{CO}}$  ist etwas höher im Vergleich zu  $8 \cdot 10^{14}$  Moleküle cm $^{-2}$ , wie in [10] angegeben. In Analogie zur Ermittlung des Sticking-Koeffizienten können Ergebnisse aus Messungen der Getterkapazität unterschiedlich stark streuen, da sie von verschiedenen Faktoren wie initialer Oberflächenkontamination, der

Rauigkeit sowie vom experimentellen Aufbau und Durchführung abhängig sind.

### 5.5.2 Sättigungsverlauf innerhalb des NEG-Rohres

Mit dem experimentellen Aufbau (vgl. Abbildung 5.1) ist es möglich, den zeitlichen und örtlichen Druckverlauf entlang des NEG-Rohres zu messen. Am Rohr sind in 75 cm Abständen Extraktor-Ionisationsvakuummeter (EX2, EX3 und EX4) angebracht, womit während der Sättigungsmessung zusätzliche Druckmesswerte an den jeweiligen Positionen aufgezeichnet werden. Interessant ist insbesondere der Druckverlauf im Intervall III aus Abbildung 5.12, da in diesem Bereich die größte Dynamik herrscht. Eine Übersicht der Sättigungsmessung mit Berücksichtigung aller Drucksensoren ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Aus diesen Messkurven werden nun orts- und zeitabhängige Druckprofile extrahiert.

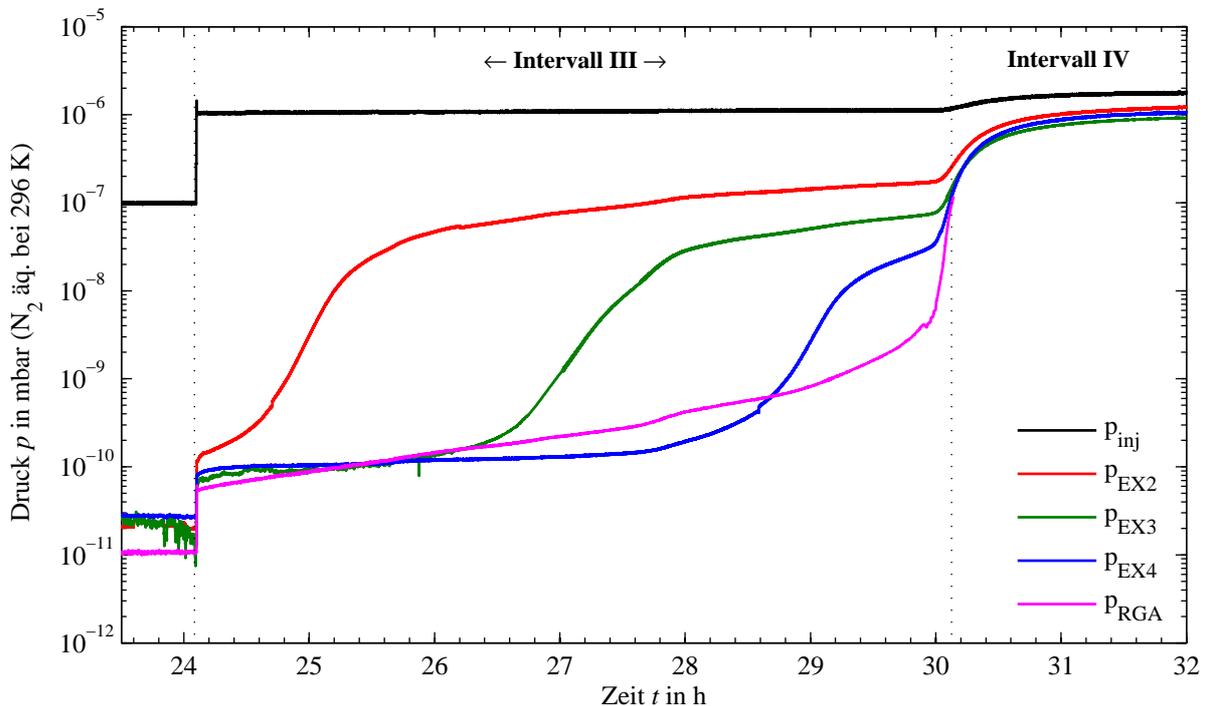
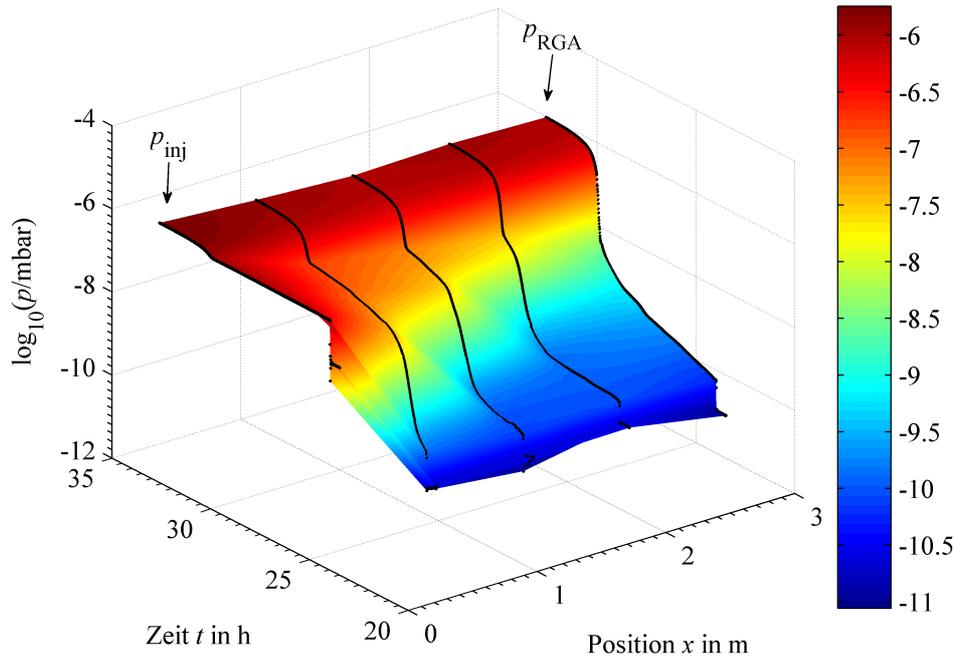
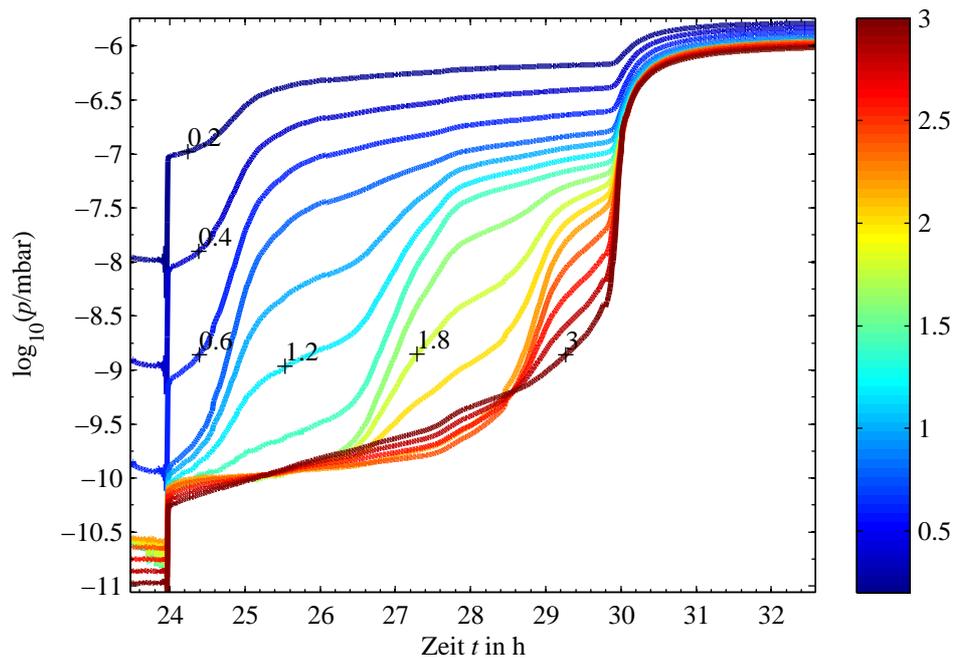


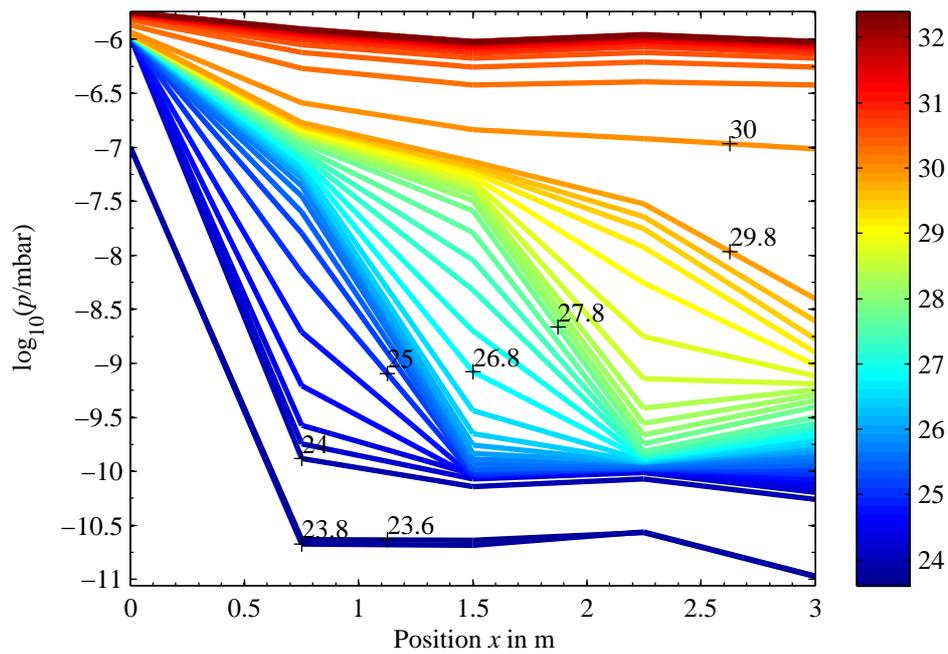
Abbildung 5.14: Zeitlicher Druckverlauf des Sättigungsexperiments im Intervall III und IV.

Die orts- und zeitabhängigen Verläufe des Drucks aus Abbildung 5.14 werden nun getrennt betrachtet. Diese Verläufe sind in Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt. Hierfür wurden Druckmesswerte  $p$  zur besseren Darstellung logarithmiert und auf einer linearen Skala im Bereich von  $-11$  bis  $-6$  grafisch dargestellt. Der dekadische Logarithmus  $\log_{10}(p/\text{mbar})$  des Drucks soll im Folgenden mit  $p_{\log}$  bezeichnet werden. Des Weiteren wurden fehlende Messwerte von  $p_{\text{RGA}}$  im Bereich  $p > 1 \cdot 10^{-7}$  mbar mit Messwerten von  $p_{\text{EX4}}$  ergänzt, da beide Kurven ab Intervall IV einen nahezu identischen Verlauf haben.

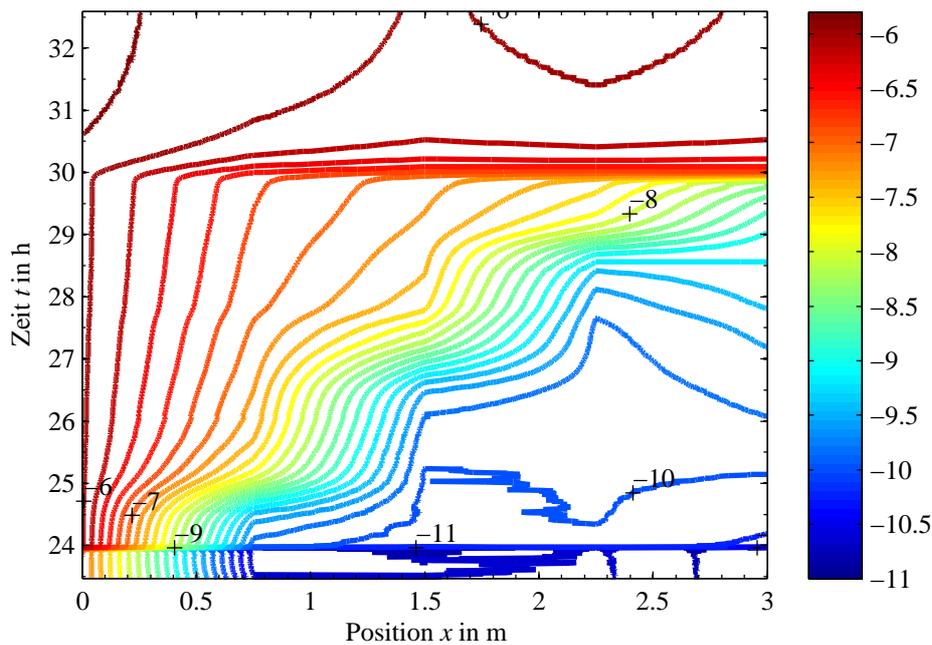
Abbildung 5.15(a) zeigt die Druckentwicklung in einem 3D-Oberflächendiagramm. Sichtbar sind die Messkurven der vier Ionisationsvakuummeter sowie des Restgasanalysegeräts. Zum Zeitpunkt  $t = 24$  h wird die Gaslast erhöht, wobei bei  $x = 0$  m ein stufenförmiger Druckanstieg registriert wird. Im weiteren Verlauf der Messung registrieren die Vakuummeter einen Druckanstieg, welcher sich entlang des Rohres bis zum RGA bei  $x = 3,0$  m ausbreitet.

(a) Oberflächendiagramm von  $p_{\log}(x, t)$ , Farbskala indiziert  $p_{\log}$ (b) Konturdiagramm als  $x(t, p_{\log})$ , Farbskala indiziert die Position  $x$  in m

**Abbildung 5.15:** In Bild (a) ist eine Übersicht des zeit- und ortsabhängigen Druckverlaufs sichtbar, wobei die Druckmesswerte ( $\text{N}_2$  äq. bei 296 K) zur Darstellung auf einer linearen Skala logarithmiert worden sind. In Bild (b) wird die Druck-Zeit-Ebene aus Bild (a) senkrecht betrachtet. Die Schrittweite zwischen zwei benachbarten Konturlinien beträgt 0,2 m.



(a) Konturdiagramm zu  $t(x, p_{\log})$ , Farbskala indiziert die Zeit  $t$  in h



(b) Konturdiagramm zu  $p_{\log}(x, t)$ , Farbskala indiziert  $p_{\log}$

**Abbildung 5.16:** In Bild (a) ist das Druckprofil entlang der NEG-Kammer dargestellt. Die Schrittweite zwischen zwei benachbarten Konturlinien beträgt 0,2 h. In Bild (b) stellen die Konturlinien logarithmierte Druckmesswerte dar ( $N_2$  äq. bei 296 K), welche in Schritten von 0,2 gewählt worden sind. Mit dem wellenförmigen diagonalen Verlauf ist eine Druckfront angedeutet, welche über die Dauer von etwa 6 Stunden einen Weg von 3 m innerhalb der NEG-Kammer zurücklegt.

**Zeitabhängiger Druckverlauf** In Abbildung 5.15(b) ist der Druckverlauf  $p_{\log}$  als Funktion der Zeit  $t$  dargestellt. Der qualitative Druckverlauf in dieser Grafik ist vergleichbar mit der Messung aus Abbildung 5.14. Die Konturlinien, welche Drücke an Positionen zwischen den Messstellen darstellen, sind das Ergebnis einer linearen Interpolation.

Abbildung 5.15(b) zeigt, dass ein schneller Druckanstieg bei  $t = 24$  h zunächst in der Umgebung der Blende (bis  $x = 0,8$  m) erfolgt. Im weiteren Verlauf der Sättigung zeigen benachbarte Konturlinien einen Druckanstieg an, der in zeitlicher Abfolge geschieht. Nach einer Dauer von  $\Delta t \approx 6$  h sind die Drücke in der gesamten NEG-Kammer angeglichen.

**Ortsabhängiger Druckverlauf** In Abbildung 5.16(a) ist das ortsabhängige Druckprofil des NEG-Rohres dargestellt. Die Konturlinie zu  $t = 23,8$  h zeigt das Druckprofil unmittelbar vor der Erhöhung der Gaslast. In der Vorkammer wird ein Druck von  $p_{\text{inj}} \approx 10^{-7}$  mbar gemessen, während in der NEG-Kammer Drücke von  $p < 10^{-10,5}$  mbar herrschen. Die Erhöhung der Gaslast bei  $t = 24$  h erzeugt einen ortsabhängigen Druckanstieg. Die Konturlinien im Bereich der  $t = 27,8$  h Marke deuten eine Druckdifferenz von etwa 2,5 bis 3 Dekaden zwischen  $p_{\text{EX2}}$  bei  $x = 0,75$  m und  $p_{\text{EX4}}$  bei  $x = 2,25$  m an. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist, dass die NEG-Schicht in Richtung des Gaseinlasses bei  $x = 0$  m teilweise gesättigt ist und das Saugvermögen für CO stark abgenommen hat. In Richtung des RGA bei  $x = 2,25 \dots 3$  m kann die noch getterfähige Ti-Zr-V-Schicht CO-Moleküle binden, sodass lokal die Teilchenanzahldichte geringer ist als im Rest der NEG-Kammer. Sobald die NEG-Schicht vollständig gesättigt ist, gleichen sich die Drücke innerhalb des NEG-Kammer dem Druck der Vorkammer an. Ein Endwert von etwa  $10^{-6}$  mbar wird somit bei  $t > 30$  h erreicht.

**Ort-Zeit-Diagramm** Eine interessante Darstellung der orts- und zeitabhängigen Druckentwicklung ist in Abbildung 5.16(b) sichtbar. Entlang der Diagonalen verlaufen die Konturlinien wellenförmig, was einem Fortschreiten eines etwa  $1,0 \pm 0,2$  m breiten Druckgradienten entlang der NEG-Kammer entspricht. Anhand der Konturlinie bei  $p_{\log} = -8$  wird die Geschwindigkeit des Druckgradienten mit  $v = \Delta x / \Delta t$  abgeschätzt. Diese beträgt etwa  $v = 0,35 \pm 0,05$  m h<sup>-1</sup>.

## 5.6 Langzeiteffekte

Während des Betriebs des Vakuumteststandes wurden verschiedene Langzeitmessungen durchgeführt. Hierzu zählt die Aufzeichnung der Drücke sowie der Zusammensetzung der Restgasatmosphäre. Mit der Auswertung dieser Daten lässt sich das Verhalten des Vakuumsystems während der verschiedenen Experimente beschreiben.

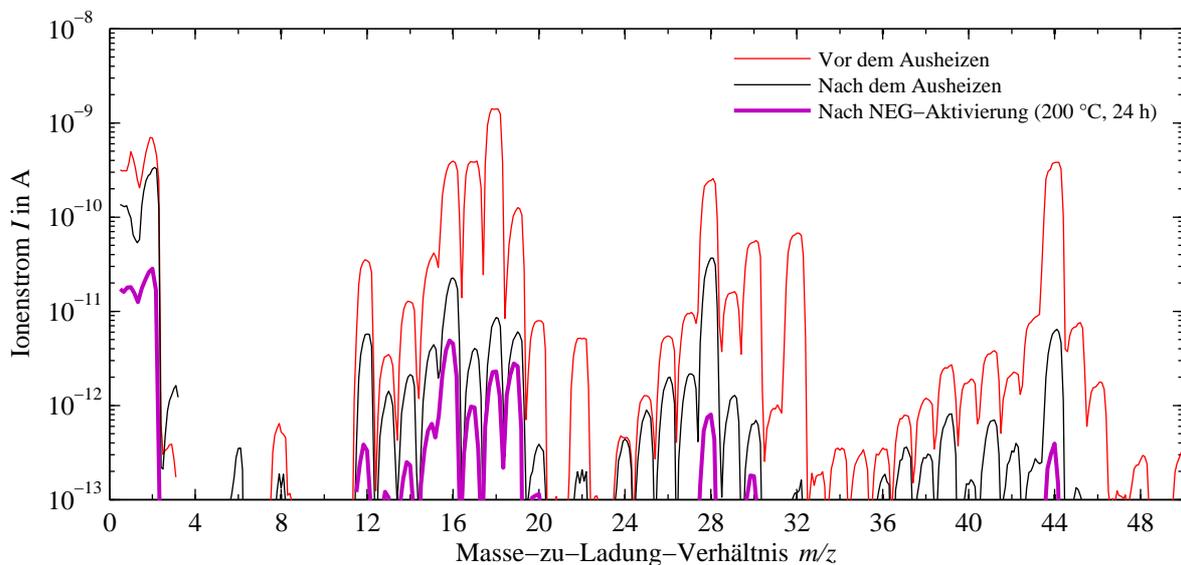
### 5.6.1 Massenspektrum

Das Massenspektrum in Abbildung 5.17 zeigt die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre in der NEG-Kammer unmittelbar nach der Inbetriebnahme des Teststandes, nach dem partiellen Ausheizen gemäß Abschnitt 5.3.1 sowie nach der ersten Aktivierung bei  $T_{\text{act}} = 200 \text{ °C}$  (24 h).

Vor dem Ausheizen sind im Massenspektrum typische Peaks von Gaskomponenten wie Stickstoff ( $m/z = 14$  und  $28$ ), Sauerstoff ( $m/z = 16$  und  $32$ ), Kohlendioxid ( $m/z = 44$ ), leicht flüchtigen Komponenten (z. B. kurzkettige Kohlenwasserstoffe, Methan mit  $m/z = 15$  und  $16$ ), Wasserstoff ( $m/z = 1$  und  $2$ ) und Wasserdampf ( $m/z = 17$  und  $18$ ) sichtbar.

Nach dem partiellen Ausheizen der Komponenten werden die Signale von Wasser, Sauerstoff, Methan und Kohlendioxid um 1 bis 2 Dekaden reduziert, bleiben jedoch deutlich oberhalb der Untergrundschwelle von  $I = 10^{-13} \text{ A}$ .

Nach der NEG-Aktivierung besteht die Restgasatmosphäre hauptsächlich aus Wasserstoff. Signale von anderen Bestandteilen wie Methan, Stickstoff Wasser oder Stickstoff/Kohlenmonoxid sind um etwa eine Dekade schwächer als das Signal des Wasserstoffs. Kohlenwasserstoffe sowie einige für Lecks typische Signale (Stickstoff/Sauerstoff) sind im Massenspektrum nicht sichtbar. Die Restgaszusammensetzung ändert sich bei höheren Aktivierungstemperaturen nicht wesentlich, sodass ein gutes Ergebnis bezüglich der Vakuumqualität bereits bei  $T_{\text{act}} = 200 \text{ °C}$  erreicht wird.



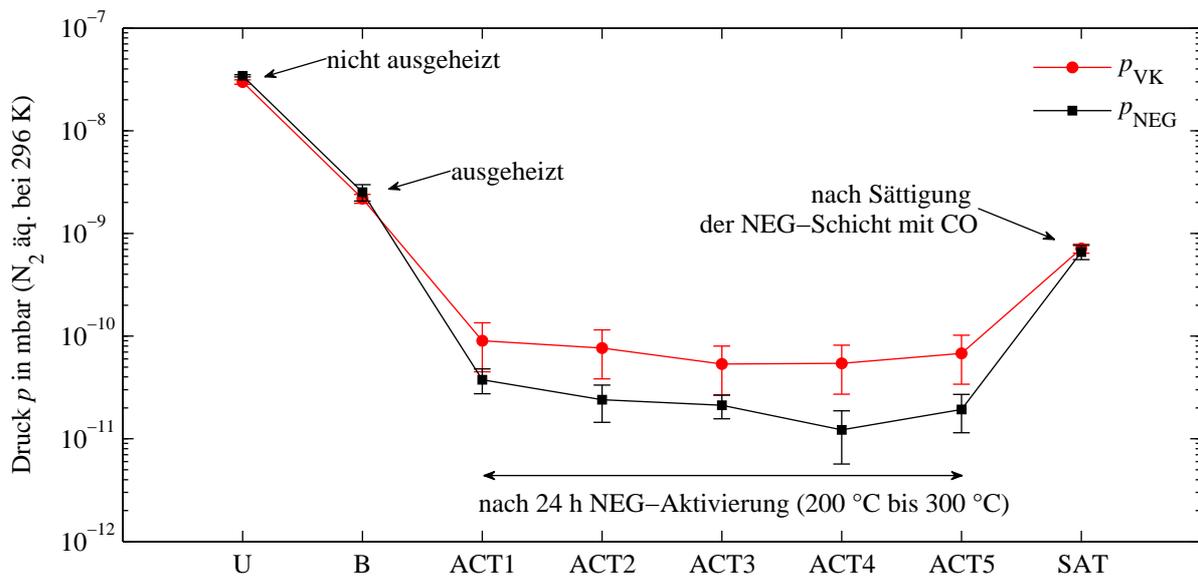
**Abbildung 5.17:** Vergleich der ermittelten Massenspektren bei Raumtemperatur innerhalb der NEG-Kammer für ein nicht ausgeheiztes, ein ausgeheiztes und ein NEG-aktiviertes System.

### 5.6.2 Erreichbare Enddrücke

Die erreichten Enddrücke in der Vorkammer  $p_{VK}$  sowie entlang der NEG-Kammer  $p_{NEG}$  sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Dabei ist  $p_{NEG}$  der arithmetische Mittelwert, gebildet aus Messwerten von  $p_{EX2}$ ,  $p_{EX3}$  und  $p_{EX4}$ . Nach der Inbetriebnahme des Pumpstands und einer Pumpdauer von ca. 7 Tagen wurde ein Enddruck von etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar (Punkt „U“ in Abbildung 5.18) erreicht. Mit dem partiellen Ausheizen der Komponenten (B) und nach einer Pumpdauer von ca. 6 Wochen wurde ein Enddruck mit  $2,5 \cdot 10^{-9}$  mbar gemessen.

Mit der ersten NEG-Aktivierung (ACT1) bei  $T_{act} = 200$  °C (24 h) konnte der Enddruck innerhalb der NEG-Kammer um zwei Dekaden auf einen Wert von ca.  $4 \cdot 10^{-11}$  mbar reduziert werden. Es ist sichtbar, dass der Druck in der Vorkammer stets höher ist als der Druck innerhalb der NEG-Kammer. Dies ist bedingt durch eine Leitwertbegrenzung des NEG- und TMP-Saugvermögens durch Blenden. Nach der Durchführung von weiteren Aktivierungen (ACT2 bis ACT5) konnte der mittlere Enddruck innerhalb der NEG-Kammer auf einen Wert von etwa  $1,2 \cdot 10^{-11}$  mbar (ACT4) reduziert werden. Der Druck außerhalb der NEG-Kammer ist stets etwas höher als innerhalb dieser und beträgt  $5,4 \cdot 10^{-11}$  mbar bei ACT4.

Der minimal erreichbare Druck innerhalb der NEG-Kammer ist mit  $p_{EX2} = 7 \cdot 10^{-12}$  mbar ( $N_2$  äq. bei 296 K) nach der Aktivierung bei  $T_{act} = 275$  °C (24 h) gemessen worden. Limitierungen des Enddrucks sind dabei hauptsächlich auf die hohe Ausgasrate der Filamente sowie ein geringfügig undichtes Belüftungsventil an der Turbomolekularpumpe zurückzuführen.



**Abbildung 5.18:** Gemessene Enddrücke in der Vorkammer ( $p_{VK}$ ) und in der NEG-Kammer ( $p_{NEG}$ ). Die Druckmessungen wurden bei Raumtemperatur zum Zeitpunkt U (nicht ausgeheizt), B (ausgeheizt), ACT1 bis ACT5 (nach Aktivierungszyklen 1 bis 5) sowie SAT (nach CO-Sättigung) durchgeführt. Die Standardabweichung ist angegeben in  $\pm 1\sigma$ , die durchgezogene Linie dient der Augenführung.

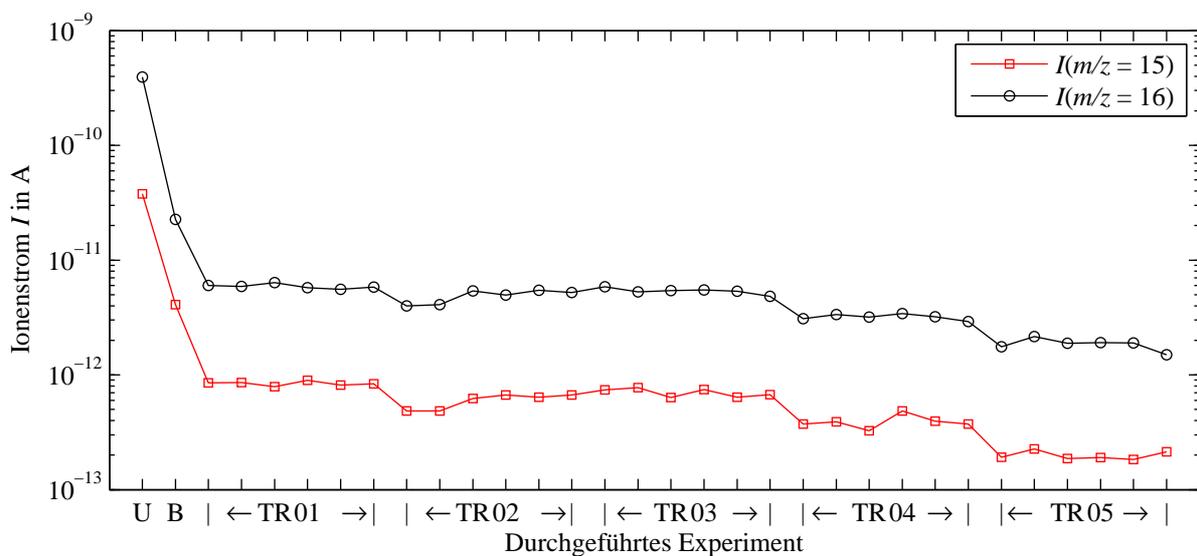
Nach dem Sättigungsexperiment mit CO (SAT) gleichen sich die Enddrücke in der Vorkammer sowie der NEG-Kammer an ( $p_{VK} \approx p_{NEG} \approx 7 \cdot 10^{-10}$  mbar), analog zum Zeitpunkt „B“. Der Enddruck ist hierbei jedoch um Faktor 30 bis 40 höher als zum Zeitpunkt ACT5. Welchen Einfluss die NEG-Schicht auf den erreichbaren Enddruck innerhalb der Vakuumkammer nimmt wird somit deutlich sichtbar.

### 5.6.3 Zeitlicher Verlauf des Methan-Signals

Methan entsteht durch katalytische Reaktionen von CO/CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> an den etwa 2000 °C heißen Wolframfilamenten [44]. Methan ist aufgrund einer hohen Dissoziationsenergie chemisch inert und wird von NEG nicht gepumpt. Es besteht somit die Möglichkeit, dass sich Methan in leitwertbegrenzten Systemen anreichert und somit zu einem höheren Enddruck beiträgt. Eine qualitative Untersuchung zweier Peaks im Massenspektrum ( $m/z = 15$  und  $16$ ), welche dem Methan zugeordnet werden, ist in Abbildung 5.19 dargestellt.

Zum Zeitpunkt U (nicht ausgeheizt) bzw. zum Zeitpunkt B (ausgeheizt) wird ein starkes Signal von  $m/z = 15$  und  $16$  angezeigt. Ursache hierfür ist der Sauerstoff (O<sup>+</sup>,  $m/z = 16$ ), der zur Signalstärke beiträgt. Dies ändert sich mit der Aktivierung der NEG-Schicht.

Über die Dauer der Transmissionsexperimente (TR01 bis TR05) wurden Massenspektren vor und nach jeder Transmissionsmessung aufgenommen. Laut dem Kurvenverlauf in Abbildung 5.19 reichert sich kein Methan im NEG-Rohr an. Das Saugvermögen der Turbomolekularpumpe reicht aus, um die gebildeten Gasmengen abzupumpen.



**Abbildung 5.19:** Qualitativer Verlauf der Ionenströme von CH<sub>4</sub> während der durchgeführten Experimente. U: nicht ausgeheizt, B: ausgeheizt, TR01 bis TR05: Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie dient der Augenführung.

## 5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Nach der Beschichtung mit Ti-Zr-V wurden die NEG-Kammern in einen Ultrahochvakuum-Teststand installiert, welcher ausheizbar bis 300 °C und mit Total- und Partialdruckmesstechnik ausgestattet war. Nach dem partiellen Ausheizen des Teststands – d. h. unter Vermeidung einer vollständigen Aktivierung der NEG-Schicht – wurden die Messinstrumente mit H<sub>2</sub>, CO und N<sub>2</sub> kalibriert.

Anschließend wurde die NEG-Schicht schrittweise über eine Dauer von 24 h bei Temperaturen im Bereich von 200 °C bis 300 °C aktiviert. Nach jedem Temperaturschritt wurden Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur (296 K) durchgeführt, wobei die Ergebnisse sich wie folgend zusammenfassen lassen:

- Bei allen Testgasen wird ein von der Aktivierungstemperatur abhängiges Sorptionsverhalten beobachtet. Untersuchungen zu Sticking-Koeffizienten von H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zeigen im untersuchten Temperaturbereich jeweils einen lokalen Maximalwert, während bei CO ein Bereich mit einem „Plateau“ beobachtet wird.
- Im Falle von H<sub>2</sub> nimmt der Sticking-Koeffizient mit steigender Aktivierungstemperatur von  $4,7 \cdot 10^{-3}$  (200 °C) auf einen Maximalwert von  $9,9 \cdot 10^{-3}$  (275 °C) zu. Hin zu höheren Aktivierungstemperaturen (300 °C) wird eine Abnahme des Sticking-Koeffizienten beobachtet.
- Bei N<sub>2</sub> wird ein maximaler Sticking-Koeffizient von  $4,1 \cdot 10^{-2}$  (250 °C) erreicht. Bei Aktivierungstemperaturen ab 250 °C wird ein leichter Rückgang von  $\alpha$  auf einen Wert von  $3,6 \cdot 10^{-2}$  (300 °C) beobachtet.
- Transmissionsmessungen mit CO zeigen ein Sorptionsverhalten, welches deutlich von der Aktivierungstemperatur abhängig ist. Im Bereich bis 225 °C ist zunächst ein Anstieg des Sticking-Koeffizienten auf einen Wert von 0,3 sichtbar. Es folgt eine geringe Abnahme im Temperaturbereich von 225 °C bis 250 °C auf einen Wert von 0,26 („Plateau“). Zu höheren Aktivierungstemperaturen hin wird der Sticking-Koeffizient regeneriert und erreicht einen Maximalwert von 0,33 bei  $T_{\text{act}} = 300$  °C.

Nach der Durchführung der Transmissionsexperimente wurde die NEG-Schicht mit CO gesättigt. Aus dem Sättigungsexperiment konnte eine adsorbierte Gasmenge von  $6,36 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\ell$  cm<sup>-2</sup> ermittelt werden. Dies entspricht einer Anzahl von  $1,56 \cdot 10^{15}$  Moleküle cm<sup>-2</sup>. Während des Sättigungsexperiments wurde das zeitliche Druckprofil entlang der NEG-Kammer gemessen. Dabei bildete sich ein  $(1,0 \pm 0,2)$  m breiter Druckgradient bzw. eine Sättigungsfront aus, welcher sich entlang des Rohres mit einer Geschwindigkeit von  $v = (0,35 \pm 0,05)$  m h<sup>-1</sup> ausbreitete.

Weitere Analysen der Daten aus Langzeitmessungen zeigten, dass die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre nach der ersten Aktivierung bei 200 °C der eines UHV-Systems ohne Kontaminationen entspricht. Ein mittlerer Enddruck von  $1,2 \cdot 10^{-11}$  mbar (N<sub>2</sub> äq. bei 296 K,  $T_{\text{act}} = 275$  °C) konnte innerhalb der NEG-Kammer gemessen werden. Auswertungen des Methan-Peaks in aufgezeichneten Massenspektren zeigten keine Akkumulation des Gases innerhalb der NEG-Kammer über die Dauer der Transmissionsmessungen.

# Kapitel 6

## Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war, drei Vakuumkammern mit Ti-Zr-V NEG zu beschichten, die Qualität der Beschichtung mit oberflächenanalytischen Methoden zu untersuchen und mithilfe der Transmissionsmethode die Sorptionseigenschaften der NEG-Schicht *in situ* zu bestimmen. Im Anschluss an die Transmissionsmessungen wurde das Sättigungsverhalten der NEG-Schicht mit CO beobachtet. Anhand der Ergebnisse aus diesen Untersuchungen können Aussagen über den Herstellungsprozess sowie das Verhalten der NEG-Schicht unter UHV-Bedingungen im Rahmen der durchgeführten Experimente getroffen werden.

### Qualität der NEG-Beschichtungen

Die Transmissionsmessungen wurden anhand der in Kapitel 4 beschriebenen Reinigungs- und Beschichtungsprozedur vorbereitet. An Proben wurden oberflächenanalytische Untersuchungen durchgeführt, um die Qualität der Beschichtung quantitativ beurteilen zu können. Mittels der elektronenmikroskopischen Untersuchung wurde eine ausreichend hohe Schichtdicke sowie eine nanokristalline Morphologie festgestellt.

EDX-Analysenergebnisse zeigten, dass sich die elementare Zusammensetzung der NEG-Schicht in einem Kompositionsbereich befindet, welchem gute Gettereigenschaften wie z. B. eine niedrige Aktivierungstemperatur ( $T_{\text{act}} \approx 200 \text{ °C}$ , 24 h) und eine Oberflächenkapazität im Bereich von  $10^{14}$  bis  $10^{16}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$  zugeordnet werden.

XPS-Analysenergebnisse zeigten ein gutes Aktivierungsverhalten für Kohlenstoff und Sauerstoff im Temperaturbereich bis  $250 \text{ °C}$  (1 h). Anhand der Ergebnisse aus der Oberflächenanalyse entspricht die Qualität der gesputterten NEG-Schicht den erwarteten physikalisch-chemischen Eigenschaften.

### Sorptionseigenschaften der NEG-Schicht

Als Vorbereitung auf die Transmissionsmessungen wurde eine Monte-Carlo-Simulation (MCS) mithilfe eines vereinfachten CAD-Modells des Teststandes durchgeführt. Durch Modellierung der Sorptionseigenschaften der NEG-Schicht konnte der Zusammenhang zwischen dem Druckverhältnis  $p_{\text{inj}}/p_{\text{RGA}}$  und der Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  hergestellt werden. Das Ergebnis der MCS war eine Kalibrierkurve, welche zur Auswertung der Transmissionsmessungen benötigt wird.

Zur Durchführung der Transmissionsmessungen wurden die NEG-Rohre in einen ausheizbaren Vakuumteststand mit Gaseinlass, Blenden, sowie Total- und Partialdruckmess-

geräten integriert. Nach einem Ausheizvorgang ohne NEG-Aktivierung wurden zunächst die Messinstrumente mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  kalibriert. Nachfolgend wurden Aktivierungen über eine Dauer von 24 h schrittweise im Bereich von  $200\text{ °C}$  bis  $300\text{ °C}$  durchgeführt, wobei nach jedem Aktivierungsschritt eine Transmissionsmessung für die entsprechende Gasart bei Raumtemperatur durchgeführt wurde.

## Sticking-Koeffizienten von $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ und $\text{N}_2$

Die ermittelten maximalen Sticking-Koeffizienten für  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  sind vergleichbar mit Werten in anderen Publikationen. Die Sticking-Koeffizienten unterliegen einer unterschiedlich starken Streuung, welche vom durchgeführten Experiment, der Oberflächenrauigkeit sowie der initialen Kontamination der NEG-Schicht abhängt.

Messungen mit  $\text{CO}$  ergaben einen maximalen Sticking-Koeffizienten von  $\alpha_{\text{CO}} = 0,33$ . Im Zusammenhang mit der EDX-Analyse wurde für die gegebene NEG-Komposition ein  $\text{CO}$  Sticking-Koeffizient im Bereich  $0,4 \leq \alpha_{\text{CO}} \leq 0,8$  erwartet.

Eine mögliche Erklärung für die Unterschätzung des  $\text{CO}$ -Sticking-Koeffizienten könnte in der Rohrgeometrie – bedingt durch das große Verhältnis der Rohrlänge zum Radius ( $L/R > 10$ ) – in Kombination mit einem hohen Sticking-Koeffizienten ( $\alpha > 0,1$ ) der NEG-Schicht liegen. Während der Transmissionsmessung ist eine hohe Gaslast notwendig, damit das Restgasanalysegerät ein vom Untergrund unterscheidbares Signal registrieren kann. Durch hohe oder lang andauernde Gaslasten wird die NEG-Schicht partiell gesättigt. Sättigungseffekte können dazu führen, dass der Gültigkeitsbereich der MCS verlassen wird.

## Sorptionsverhalten in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur

Es wurde gezeigt, dass das Sorptionsverhalten der jeweiligen Gasart von der 24-stündigen Aktivierungstemperatur abhängig ist. Für  $\text{H}_2$  wird der maximale Sticking-Koeffizient bei  $T_{\text{act}} = 275\text{ °C}$ , für  $\text{N}_2$  bereits bei  $T_{\text{act}} = 250\text{ °C}$  erreicht. Jenseits des Maximums, d. h. hin zu höheren Aktivierungstemperaturen, nehmen die Sticking-Koeffizienten ab.

Bei  $\text{CO}$  ist eine Verringerung des Sticking-Koeffizienten zwischen  $225\text{ °C}$  und  $250\text{ °C}$  beobachtbar, welche sich bis  $T_{\text{act}} = 300\text{ °C}$  regeneriert. Dieses Verhalten kann für den Einsatz der NEG-Schicht in einer Vakuumkammer berücksichtigt werden. Ist die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre in der Vakuumkammer bekannt und die Gaslast eines der hier untersuchten Gase das entscheidende Kriterium, so muss der Ausheizprozess bei entsprechender Aktivierungstemperatur angestrebt werden, wo das Sorptionsverhalten ein Maximum aufweist. Als Kompromiss für alle drei Gase wären Aktivierungstemperaturen bei  $T_{\text{act}} = 225\text{ °C}$  oder  $T_{\text{act}} = 275\text{ °C}$  sinnvoll.

## Oberflächenkapazität und Sättigungseffekte

Im Anschluss an die letzte  $\text{CO}$ -Transmissionsmessung für  $T_{\text{act}} = 300\text{ °C}$  wurde die Oberfläche der NEG-Schicht mit gleichem Gas bei Raumtemperatur gesättigt. Die sorbierte Gasmenge entspricht einem Wert von  $N_{\text{CO}} = 1,56 \cdot 10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$ . Dieser Wert entspricht einer erwarteten Oberflächenkapazität im Bereich von  $10^{14}$  bis  $10^{16}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$ . Die Anzahl der adsorbierten Moleküle kann unter anderem stark variieren und ist von der Rauigkeit des Getterfilms abhängig.

Während der Sättigungsmessung wurde das zeitliche Druckprofil in axialer Richtung durch drei äquidistant angeordnete Extraktor-Ionisationsvakuummeter sowie durch ein Restgasanalysegerät am Ende des Rohres registriert. Es wurde ein Druckgradient beobachtet, welcher sich vom Gaseinlass in Richtung des Restgasanalysegeräts mit einer Geschwindigkeit von  $v = (0,35 \pm 0,05) \text{ m h}^{-1}$  entlang des Rohres fortbewegte. Anhand dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass die Druckverteilung innerhalb des Rohres während einer hohen Gaslast inhomogen ist und die Sättigung progressiv von der Gasquelle aus erfolgt.

## Langzeiteffekte

Während der Dauer der Experimente wurden die Drücke an den jeweiligen Messstellen innerhalb und außerhalb der NEG-Kammer gemessen. Die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre wurde am Ende des NEG-Rohres gemessen.

Die Auswertung der Massenspektren zeigt, dass sich die qualitative Zusammensetzung der Restgasatmosphäre mit dem partiellen Ausheizen sowie nach der Aktivierung signifikant ändert. Im Verlauf der weiteren Aktivierungszyklen ab  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  wird keine signifikante Änderung der Zusammensetzung der Restgasatmosphäre beobachtet. Bei Anwesenheit von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  kann an ca.  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  heißen Filamenten Methan gebildet werden, welches von der NEG-Schicht nicht gepumpt wird. Die Mengen des gebildeten Methans konnten durch die Turbomolekularpumpe abgepumpt werden, sodass eine Anreicherung des Gases im NEG-Rohr nicht statt fand.

Ein mittlerer Enddruck von  $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$  ( $\text{N}_2$  äq. bei  $296 \text{ K}$ ;  $T_{\text{act}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $24 \text{ h}$ ) konnte innerhalb des NEG-Rohres gemessen werden, während in der Vorkammer des Rohres ein Druck von  $5,4 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$  gemessen wurde. Der geringste Druckwert wurde innerhalb der NEG-Kammer mit  $p_{\text{EX2}} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ mbar}$  gemessen ( $\text{N}_2$  äq. bei  $296 \text{ K}$ ;  $T_{\text{act}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $24 \text{ h}$ ). Der Enddruck wird in diesem Bereich durch die ausgasenden Filamente sowie durch Gasrückströmung der Turbomolekularpumpe begrenzt.

# Anhang A

## NEG-Beschichtung und Oberflächenanalytik

### A.1 Bezeichnung der Heizkreise

**Tabelle A.1:** Bezeichnung der Heizkreise mit Angaben zu Temperatur-Sollwerten für den Ausheiz- und Beschichtungsvorgang. Die Temperaturregelung wird von zwei Reglern vom Typ Feller CR10+ übernommen. Kanälen (1) bis (8) ist Regler Nr. 2 (Prozesskammer) zugewiesen, Kanäle (9) bis (16) sind am Regler Nr. 1 (Systemkammer) angeschlossen.

Abschnitt	Kanal-Nr.	Bezeichnung	Soll-Temp. in °C beim	
			Ausheizen	Beschichten
Prozess- kammer	(1)	Spanndurchführung	250	100
	(2)	Flansch DN 150 CF	250	100
	(3)	Rohr DN 150 CF	250	100
	(4)	Opferrohr DN 100 CF	250	100
	(5)	Flansch DN 100 CF	250	100
	(6)	NEG-Rohr	250	100
	(7)	Flansch DN 40 CF	250	100
	(8)	Flansch DN 200 CF	250	100
System- kammer	(9)	Pumpkammer	250	25
	(10)	Flansch DN 100 CF (x3)	250	25
	(11)	Flansch DN 40 CF (x6)	250	100
	(12)	Ventil zur Pumpkammer	250	25
	(13)	Flansche DN 150 CF, Schauglas	180	100
	(14)	Gaseinlass	180	100
	(15)	Quadrupol-Massenspektrometer	250	100
	(16)	Rohr vorne DN 200 CF	250	100

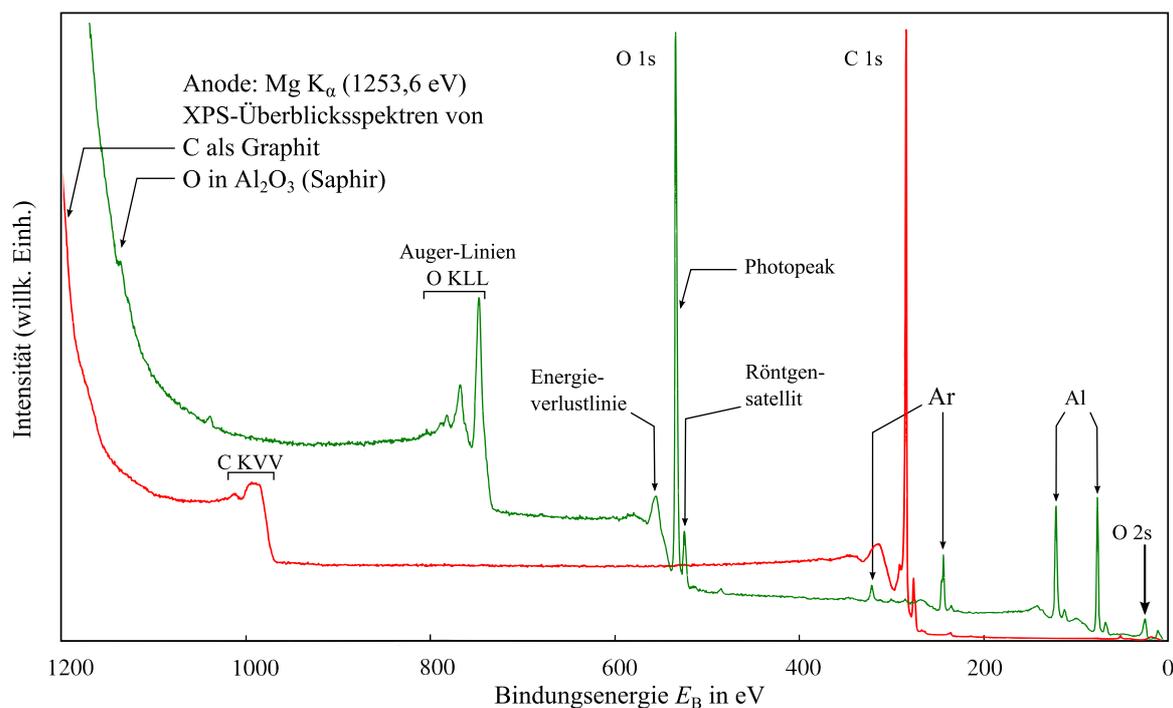
## A.2 Einstellparameter des Rasterelektronenmikroskops

Zur Darstellung eines Bilds mithilfe eines REM tragen viele elektrische und mechanische Komponenten bei. Dem Bediener steht eine große Anzahl von Einstellparametern zur Verfügung. Die korrekten Parameter müssen für jede Problemstellung neu gefunden werden. So sind oft Kompromisse notwendig. Einige wichtige „Stellschrauben“ am REM sind:

- Beschleunigungsspannung  
Die Beschleunigungsspannung bestimmt die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Primärelektronen und somit deren Eindringtiefe. Für die Untersuchung der Morphologie sind geringere Beschleunigungsspannungen im Bereich von 5 . . . 15 kV empfohlen [53].
- Working Distance (WD)  
Dies ist der Abstand zwischen dem unteren Ende der Objektivlinse und der Probenoberfläche. Meist wird WD in mm angegeben. Aufgrund der extrem hohen Schärfentiefe (depth of field, DOF) des REM lässt sich die Probe kippen, um z. B. die Ausbeute der Sekundärelektronen zu erhöhen.
- Signalart  
Je nach Wahl des Signals werden unterschiedliche Details der untersuchten Probe sichtbar. In der Regel werden die Sekundärelektronen als Signalquelle verwendet, da diese Signalart Informationen über die Topografie der Probe enthält. Mit Rückstreu-elektronen als Signalquelle lassen sich Materialkontraste/Orientierungskontraste sichtbar machen. Eine weitere Signalquelle ist der Probenstrom. Der Probenstrom enthält gemischte Informationen über  $Z$ -Kontrast und Oberflächentopografie [40].
- Spot Size  
Mit dem Parameter „Spot Size“ lässt sich der Durchmesser des Primärelektronenstrahls einstellen und damit auch der Probenstrom. Bei hohen Probenströmen (große Strahldurchmesser) wird die Auflösung herabgesetzt. Das Bild wirkt etwas weicher und die Probe kann durch einbrennen des Elektronenstrahls beschädigt werden. Schonender ist es, niedrigere Probenströme (kleine Strahldurchmesser) einzustellen. Dadurch wird die Auflösung besser, allerdings wird das Bildrauschen deutlich erhöht [53].
- Weitere Parameter  
Helligkeit, Kontrast, Blendendurchmesser, Astigmatismus, Fokus etc. werden in einem iterativen Prozess verändert, um möglichst gute Aufnahmen zu erhalten.

### A.3 XP-Spektren von Ti, Zr, V, C und O

Das Ergebnis einer XPS-Untersuchung ist ein Spektrum gemäß Abbildung A.1 und A.2, bei dem die Anzahl der gezählten Elektronen pro Zeiteinheit und Energieintervall gegen die Bindungsenergie in Bezug zur Fermi-Energie als Nullpunktenergie aufgetragen ist. Die Bindungsenergie wird dabei nach links aufsteigend aufgetragen, beginnend mit dem Wert Null (Fermi-Energie). Die Röntgenstrahlung wird durch eine Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgenquelle erzeugt, deren Photonenenergie  $E = 1253,6$  eV beträgt.



**Abbildung A.1:** XPS-Referenzspektren für Kohlenstoff und Sauerstoff. Einige Merkmale wie Photo-, Auger-, Energieverlustlinien und wie Röntgensatelliten sind angedeutet. Spektren entnommen aus [43].

Elektronen, die aus dem Festkörper ohne Energieverluste emittiert wurden, werden durch scharfe Peaks dargestellt. Die Lage dieser Peaks auf der Abszisse enthält qualitative Informationen über die Elementspezies, während die Fläche unter den Peaks abzüglich des Untergrunds eine quantitative Aussage über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche aussagt.

Die Deutung von XP-Spektren, bei denen die Zusammensetzung der Festkörperoberfläche unbekannt ist soll hier nicht behandelt werden. Die folgend gelisteten Merkmale eines XP-Spektrums sind in Abbildung A.1 angedeutet.

- Photolinien

Diese Linien treten als schmale, intensive Peaks auf. Sie stammen von den Photoelektronen, die ohne Energieverluste den Festkörper verlassen konnten. Die Form und Position dieser Linien ist vom Zustand der Materie an der Oberfläche sowie der eingestrahlten Röntgenphotonen abhängig [43].

- Auger-Linien

Auger-Linien sind beobachtbar als eine komplexe Abfolge von Linien, die im XP-Spektrum unter der Bezeichnung KLL, LMM, MNN und NOO auftreten. Die Be-

zeichnung KLL gibt an, dass eine Leerstelle im 1s-Orbital (K-Schale) mit einem Elektron aus dem 2s- oder 2p-Orbital aufgefüllt wurde (L-Schale) unter Emission eines Auger-Elektrons aus dem 2s- oder 2p-Orbital (L-Schale). Eine Bezeichnung der Auger-Linien mit den Buchstaben V deutet an, dass der Auger-Prozess im Valenzorbital stattgefunden hat (z. B. KVV). Die Lage der Auger-Linien im Spektrum ist von der Energie der eingestrahlteten Photonen unabhängig, da der Auger-Effekt elementspezifisch ist. Diese Information kann zur Elementidentifikation herangezogen werden [38, 43].

- Röntgen-Satelliten

Verwendet man zur XPS-Untersuchung das Emissionsspektrum einer polychromatischen Röntgenquelle (z. B.  $K_{\alpha}$  Emissionslinien einer Magnesium-Anode), so können auch andere Komponenten des Emissionsspektrums Photopeaks erzeugen, die jedoch eine geringere Intensität und in Begleitung des Hauptphotopeaks auftreten. Die Bindungsenergien solcher Satellitenpeaks sind etwas geringer (auf der Skala nach rechts verschoben) und haben einen festen Abstand zum Hauptphotopeak (vgl. Abbildung A.1). Der Abstand der Mg  $K_{\alpha 3}$ -Linie zum Hauptphotopeak, der sich aus Mg  $K_{\alpha 1,2}$ -Linien zusammensetzt, beträgt beispielsweise 8,4 eV [43].

- Shake-Up Linien

Während der Emission des Photoelektrons finden Umordnungsprozesse innerhalb der Elektronenhülle statt. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass bei dem Umordnungsprozess ein Valenzelektron in ein höheres Energieniveau angeregt wird und somit ein Ion im angeregten Zustand zurück bleibt. In diesem Fall wird die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons verringert. Im Spektrum wird dies in einem Satellitenpeak sichtbar, der eine etwas höhere Bindungsenergie als der Hauptphotopeak besitzen kann. Shake-Up Linien sind charakteristisch bei  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen in Sauerstoffverbindungen bzw. bei Kohlenwasserstoffverbindungen mit Doppel- oder Dreifachbindungscharakter.

- Multiplettaufspaltung

Bei Atomen, die ungepaarte Valenzelektronen besitzen – also mit Spin – gibt es bei der Umordnung der Elektronenhülle verschiedene Besetzungsmöglichkeiten, die energetisch unterschiedlich sein können. Im XP-Spektrum wird dies durch eine asymmetrische Aufspaltung des Photopeaks in mehrere Komponenten sichtbar [43].

- Energieverlustlinien

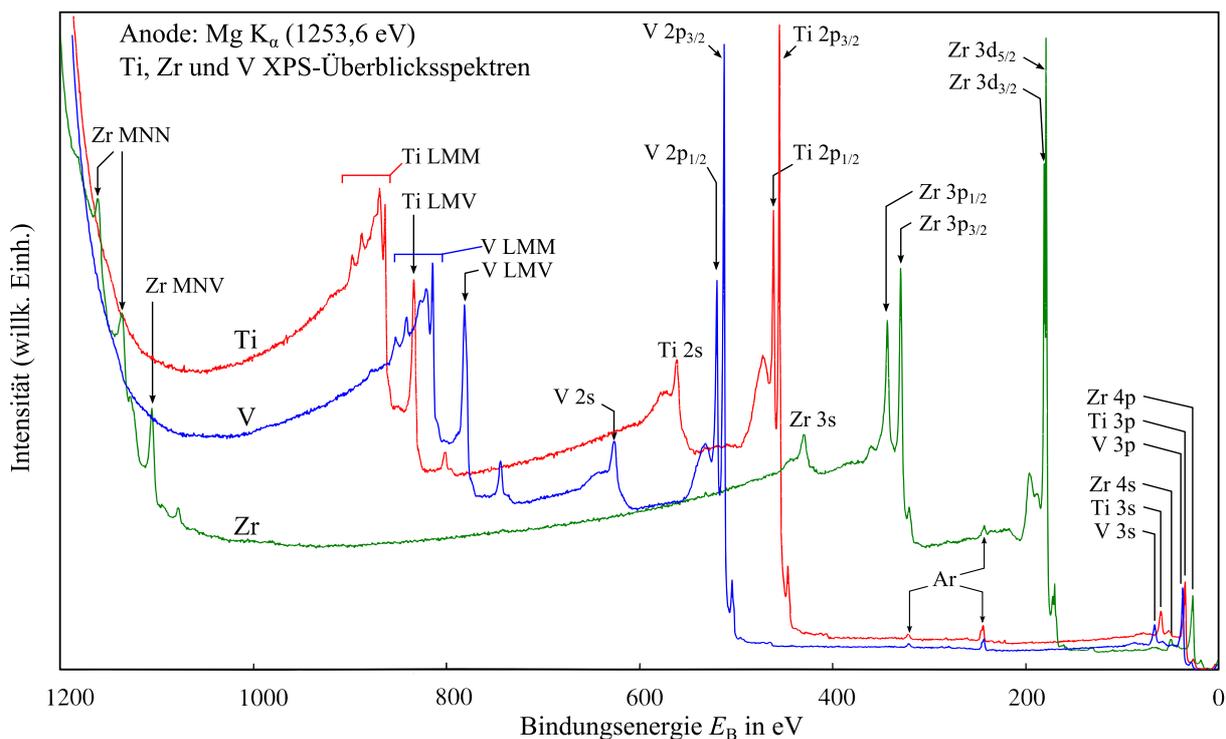
Bei Wechselwirkung von Photoelektronen mit Elektronen in der Umgebung der Oberfläche (z. B. mit Sekundärelektronen, Leitungselektronen etc.) geht ein gewisser Teil der kinetischen Energie verloren. Dies wird im XP-Spektrum an einem Satelliten sichtbar, der ca. 20 – 25 eV höhere Bindungsenergie als der Photopeak aufweist. Bei Metallen kann dieser Effekt stark ausgeprägt sein [43].

- Valenzlinien und -bänder

Diese Linien sind im Bereich zwischen der Fermi-Energie (0 eV) und einer Bindungsenergie von ca. 10 – 20 eV sichtbar. Der Ursprung dieser Photolinien liegt in Molekülorbitalen oder Leitungs-/Valenzbändern. Je nachdem, ob Photopeaks in diesem Bereich vorhanden sind oder nicht, können diese zur Identifizierung eines Materials mit leitenden oder nichtleitenden Eigenschaften herangezogen werden, da

der Ursprung der Photoelektronen auf die jeweiligen Bänder (Leitungsband oder Valenzband) zurückgeführt werden kann [43].

In Abbildung A.2 sind die XP-Spektren von Titan, Zirkonium und Vanadium – den Hauptkomponenten der NEG-Beschichtung – dargestellt und die Positionen der wichtigsten Peaks/Linien markiert. Die Referenzspektren von Kohlenstoff und Sauerstoff<sup>1</sup> sind in Abbildung A.1 dargestellt. Werte mit Bindungsenergien und Bezeichnung der Photolinien sind in Tabelle A.2 aufgeführt.



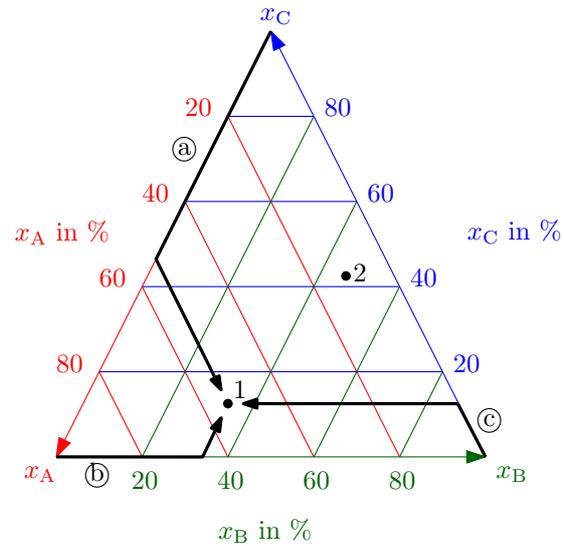
**Abbildung A.2:** Überblicksspektren von Titan, Zirkonium und Vanadium in ihrer Reinform. Spektren entnommen aus [43].

**Tabelle A.2:** Übersicht der Bindungsenergien von Photolinien mit der höchsten Intensität. Werte entnommen aus [43].

Element	Photolinie	Bindungsenergie $E_B$ in eV
Zirkonium	Zr 3d <sub>5/2</sub>	178,9
	Zr 3d <sub>3/2</sub>	181,33
Kohlenstoff	C 1s	284,5
Titan	Ti 2p <sub>3/2</sub>	458,8
	Ti 2p <sub>1/2</sub>	464,34
Vanadium	V 2p <sub>1/2</sub>	525,0
	V 2p <sub>3/2</sub>	517,14
Sauerstoff	O 1s	531,0

<sup>1</sup>Es handelt sich dabei um chemisch gebundenen Sauerstoff in Form von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir).

## A.4 Ternäres Phasendiagramm



**Abbildung A.3:** Beispiel zum Auslesen der Messpunkte in einem ternären Phasendiagramm.

Mit Hilfe eines ternären Phasendiagramms – auch Dreiecksdiagramm oder Konzentrationsdreieck genannt – lassen sich die Zusammensetzungen von drei Komponentensystemen mit  $x_A$ ,  $x_B$  und  $x_C$  anschaulich darstellen. In Abbildung A.3 ist ein ternäres Phasendiagramm schematisch dargestellt. Um die Konzentrationsangaben des Punkts 1 zu erhalten, verfolgt man entlang der Achsen die Linien (a), (b) und (c) wie in der Abbildung dargestellt.

Das Ergebnis von Punkt 1 (in %) ist mit  $x_A = 54$ ,  $x_B = 34$ ,  $x_C = 12$  angegeben. Im zweiten Beispiel lautet das Ergebnis von Punkt 2:  $x_A = 12$ ,  $x_B = 46$ ,  $x_C = 42$ .

# Anhang B

## Tabellen mit Messdaten

Im folgenden Abschnitt sind numerische Daten aus der Monte-Carlo-Simulation (Tabelle B.1) sowie den durchgeführten Transmissionsmessungen in Tabellen B.2 bis B.4 zusammengetragen worden. Die Transmissionsmessungen wurden mithilfe von MATLAB<sup>®</sup> ausgewertet und mit einer höheren Genauigkeit berechnet als hier dargestellt. Einfluss der Rundungsfehler auf das Ergebnis wird im Bereich  $< 1 \%$  angenommen.

**Tabelle B.1:** Numerische Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation aus Abschnitt 3.1.3

Anzahl desorbierter Teilchen $N$	Sticking-Koeffizient $\alpha$	Druckverhältnis $R_p$
$1,00 \cdot 10^7$	$1,00 \cdot 10^0$	144018
$1,00 \cdot 10^7$	$9,00 \cdot 10^{-1}$	135967
$1,00 \cdot 10^7$	$7,00 \cdot 10^{-1}$	122738
$1,00 \cdot 10^7$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	102113
$1,00 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	74593
$1,00 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	57433
$1,00 \cdot 10^7$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	32937
$1,00 \cdot 10^7$	$9,00 \cdot 10^{-2}$	30166
$1,00 \cdot 10^7$	$7,00 \cdot 10^{-2}$	24498
$1,00 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	16553
$1,00 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	8371
$1,00 \cdot 10^6$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	3907
$1,00 \cdot 10^6$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	767
$1,00 \cdot 10^6$	$9,00 \cdot 10^{-3}$	585
$1,00 \cdot 10^6$	$7,00 \cdot 10^{-3}$	327,5
$1,00 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	154,9
$1,00 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	56,7
$1,00 \cdot 10^5$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	28,6
$1,00 \cdot 10^5$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	10,8
$1,00 \cdot 10^5$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	9,69
$1,00 \cdot 10^5$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	7,23
$1,00 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	5,11
$1,00 \cdot 10^5$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	3,31
$1,00 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	2,51
$1,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,69
$1,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	1,07

**Tabelle B.2:** Messdaten aus Transmissionsmessungen von H<sub>2</sub>. Drücke sind angegeben N<sub>2</sub> äq. bei 296 K. Eine Untergrund-Korrektur wurde vorgenommen. Die zufälligen Fehler sind in  $\pm 1\sigma$  angegeben. Die Haftwahrscheinlichkeiten wurden anhand der Kalibrierkurve aus Abschnitt 3.1.3 ermittelt.

$(p_{\text{inj}} - p_{\text{inj},0})$ in mbar	$(p_{\text{RGA}} - p_{\text{RGA},0})$ in mbar	$R_p$	$\alpha$	Kommentar
$(2,33 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	$(1,83 \pm 0,19) \cdot 10^{-11}$	127,7	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$T_{\text{act}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$
$(6,75 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$	$(4,87 \pm 0,23) \cdot 10^{-11}$	138,6	$4,7 \cdot 10^{-3}$	
$(1,03 \pm 0,09) \cdot 10^{-8}$	$(7,63 \pm 0,23) \cdot 10^{-11}$	135,6	$4,7 \cdot 10^{-3}$	
$(2,31 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(1,76 \pm 0,03) \cdot 10^{-10}$	131,1	$4,6 \cdot 10^{-3}$	
$(7,36 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	$(1,13 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$	–	–	Untergrund
$(8,82 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$	$(2,93 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	300,9	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$T_{\text{act}} = 225 \text{ }^\circ\text{C}$
$(2,19 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	$(7,35 \pm 0,11) \cdot 10^{-11}$	298,6	$6,7 \cdot 10^{-3}$	
$(4,82 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(1,66 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	289,9	$6,6 \cdot 10^{-3}$	
$(8,24 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	$(3,07 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$	268,5	$6,4 \cdot 10^{-3}$	
$(1,59 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(6,40 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	247,9	$6,2 \cdot 10^{-3}$	
$(3,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,06 \pm 0,06) \cdot 10^{-9}$	290,7	$6,6 \cdot 10^{-3}$	
$(7,16 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(2,86 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$	250,7	$6,2 \cdot 10^{-3}$	
$(6,27 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	$(9,01 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	–	–	Untergrund
$(1,77 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(3,07 \pm 0,18) \cdot 10^{-11}$	577,1	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$T_{\text{act}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$
$(3,53 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(6,22 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	567,2	$8,9 \cdot 10^{-3}$	
$(6,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	$(1,15 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$	551,7	$8,8 \cdot 10^{-3}$	
$(1,07 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	$(2,08 \pm 0,03) \cdot 10^{-10}$	513,3	$8,5 \cdot 10^{-3}$	
$(1,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(3,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$	494,8	$8,4 \cdot 10^{-3}$	
$(3,51 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(7,38 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$	475,2	$8,2 \cdot 10^{-3}$	
$(5,49 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(9,94 \pm 0,08) \cdot 10^{-10}$	552,2	$8,8 \cdot 10^{-3}$	
$(1,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(2,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-9}$	513,9	$8,5 \cdot 10^{-3}$	
$(6,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	$(9,05 \pm 0,01) \cdot 10^{-11}$	–	–	Untergrund
$(9,85 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$	$(1,46 \pm 0,13) \cdot 10^{-11}$	675,1	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$T_{\text{act}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$
$(2,55 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	$(3,49 \pm 0,20) \cdot 10^{-11}$	730,5	$9,8 \cdot 10^{-3}$	
$(5,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	$(7,83 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	723,3	$9,8 \cdot 10^{-3}$	
$(1,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$	$(1,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$	672,3	$9,5 \cdot 10^{-3}$	
$(2,19 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(3,34 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$	655,9	$9,4 \cdot 10^{-3}$	
$(4,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$(7,34 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$	632,8	$9,3 \cdot 10^{-3}$	
$(9,18 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(1,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-9}$	743,6	$9,9 \cdot 10^{-3}$	
$(2,60 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(4,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	650,0	$9,4 \cdot 10^{-3}$	
$(5,99 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	$(8,45 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	–	–	Untergrund
$(3,28 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	$(1,35 \pm 0,24) \cdot 10^{-11}$	243,6	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$T_{\text{act}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$
$(1,13 \pm 0,01) \cdot 10^{-8}$	$(4,46 \pm 0,21) \cdot 10^{-11}$	254,1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	
$(3,81 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	$(1,50 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	254,5	$6,3 \cdot 10^{-3}$	
$(8,12 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$	$(3,44 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	236,1	$6,0 \cdot 10^{-3}$	
$(1,91 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(8,59 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$	222,6	$5,9 \cdot 10^{-3}$	
$(4,70 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(1,71 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	274,1	$6,5 \cdot 10^{-3}$	
$(1,18 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(4,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	241,4	$6,1 \cdot 10^{-3}$	
$(5,35 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	$(7,99 \pm 0,17) \cdot 10^{-11}$	–	–	Untergrund

**Tabelle B.3:** Messdaten aus Transmissionsmessungen von CO in Analogie zu Daten aus Tabelle B.2.

$(p_{\text{inj}} - p_{\text{inj},0})$ in mbar	$(p_{\text{RGA}} - p_{\text{RGA},0})$ in mbar	$R_p$	$\alpha$	Kommentar	
$(8,27 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(1,48 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	55890	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$T_{\text{act}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$	
$(1,62 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(3,06 \pm 0,13) \cdot 10^{-11}$	52794	$1,8 \cdot 10^{-1}$		
$(2,74 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(5,59 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	49005	$1,6 \cdot 10^{-1}$		
$(5,23 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(1,22 \pm 0,03) \cdot 10^{-10}$	42959	$1,4 \cdot 10^{-1}$		
$(8,19 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	$(2,28 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	35877	$1,1 \cdot 10^{-1}$		
$(6,88 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	$(1,19 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	–	–		Untergrund
$(1,67 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(2,37 \pm 0,44) \cdot 10^{-12}$	70746	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$T_{\text{act}} = 225 \text{ }^\circ\text{C}$	
$(4,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(5,66 \pm 0,37) \cdot 10^{-12}$	73915	$3,0 \cdot 10^{-1}$		
$(9,77 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(1,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$	75092	$3,0 \cdot 10^{-1}$		
$(2,37 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(3,27 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	72503	$2,9 \cdot 10^{-1}$		
$(5,58 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(8,24 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$	67776	$2,6 \cdot 10^{-1}$		
$(1,18 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(2,07 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$	57197	$2,0 \cdot 10^{-1}$		
$(6,15 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	$(9,58 \pm 0,30) \cdot 10^{-11}$	–	–	Untergrund	
$(7,78 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(1,13 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	68623	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$T_{\text{act}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$	
$(1,58 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	67804	$2,6 \cdot 10^{-1}$		
$(3,40 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(5,34 \pm 0,15) \cdot 10^{-11}$	63697	$2,3 \cdot 10^{-1}$		
$(9,41 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	$(1,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$	58982	$2,1 \cdot 10^{-1}$		
$(5,93 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	$(1,04 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$	–	–		Untergrund
$(2,42 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(3,37 \pm 0,49) \cdot 10^{-12}$	71655	$2,8 \cdot 10^{-1}$		$T_{\text{act}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$
$(4,58 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(6,71 \pm 0,63) \cdot 10^{-12}$	68275	$2,6 \cdot 10^{-1}$		
$(1,27 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(1,94 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	65235	$2,4 \cdot 10^{-1}$		
$(4,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(6,79 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	59658	$2,1 \cdot 10^{-1}$		
$(7,79 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(1,43 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	54575	$1,9 \cdot 10^{-1}$		
$(8,12 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	$(8,39 \pm 0,09) \cdot 10^{-12}$	–	–	Untergrund	
$(3,86 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(4,84 \pm 0,38) \cdot 10^{-12}$	79654	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$T_{\text{act}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$	
$(1,70 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(2,16 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	78684	$3,3 \cdot 10^{-1}$		
$(5,13 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	$(6,39 \pm 0,02) \cdot 10^{-12}$	–	–		Untergrund

**Tabelle B.4:** Messdaten aus Transmissionsmessungen von  $N_2$  in Analogie zu Daten aus Tabellen B.2 und B.3.

$(p_{\text{inj}} - p_{\text{inj},0})$ in mbar	$(p_{\text{RGA}} - p_{\text{RGA},0})$ in mbar	$R_p$	$\alpha$	Kommentar
$(3,30 \pm 0,03) \cdot 10^{-8}$	$(1,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	2993,7	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$T_{\text{act}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$
$(6,58 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$	$(2,35 \pm 0,13) \cdot 10^{-11}$	2805,1	$1,7 \cdot 10^{-2}$	
$(1,07 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$	$(3,98 \pm 0,15) \cdot 10^{-11}$	2686,3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	
$(1,99 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(7,88 \pm 0,26) \cdot 10^{-11}$	2524,7	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
$(4,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(1,87 \pm 0,07) \cdot 10^{-10}$	2163,2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
$(8,46 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(5,94 \pm 0,27) \cdot 10^{-10}$	1424,8	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
$(9,99 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$	–	–	
$(4,50 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	$(5,44 \pm 0,48) \cdot 10^{-12}$	8267,5	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$T_{\text{act}} = 225 \text{ }^\circ\text{C}$
$(9,48 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$	$(1,29 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	7322,9	$2,8 \cdot 10^{-2}$	
$(2,14 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(3,03 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	7075,1	$2,7 \cdot 10^{-2}$	
$(4,11 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(6,11 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	6721,5	$2,6 \cdot 10^{-2}$	
$(1,04 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(1,69 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	6156,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
$(7,50 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	$(1,07 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	–	–	
$(6,51 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$	$(5,11 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$	12747	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$T_{\text{act}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$
$(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,20 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$	11368	$3,7 \cdot 10^{-2}$	
$(2,70 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(2,48 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	10904	$3,6 \cdot 10^{-2}$	
$(5,32 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(5,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-11}$	10422	$3,5 \cdot 10^{-2}$	
$(1,59 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,72 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	9247	$3,2 \cdot 10^{-2}$	
$(8,54 \pm 0,48) \cdot 10^{-11}$	$(1,09 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	–	–	
$(4,40 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(3,72 \pm 0,67) \cdot 10^{-12}$	11844	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$T_{\text{act}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$
$(1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$	$(1,01 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	11294	$3,7 \cdot 10^{-2}$	
$(2,71 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(2,42 \pm 0,11) \cdot 10^{-11}$	11192	$3,7 \cdot 10^{-2}$	
$(5,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(4,85 \pm 0,14) \cdot 10^{-11}$	10728	$3,6 \cdot 10^{-2}$	
$(1,58 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$	$(1,53 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$	10302	$3,4 \cdot 10^{-2}$	
$(9,22 \pm 0,43) \cdot 10^{-11}$	$(9,08 \pm 0,27) \cdot 10^{-12}$	–	–	
$(4,76 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(4,29 \pm 0,42) \cdot 10^{-12}$	11106	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$T_{\text{act}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$
$(1,76 \pm 0,02) \cdot 10^{-7}$	$(1,70 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$	10335	$3,5 \cdot 10^{-2}$	
$(4,53 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(4,55 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	9946	$3,4 \cdot 10^{-2}$	
$(1,12 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(1,27 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$	8831	$3,1 \cdot 10^{-2}$	
$(5,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$	$(6,48 \pm 0,20) \cdot 10^{-12}$	–	–	

# Anhang C

## LabVIEW Frontpanel und Blockdiagramm

Die Datenaufnahme erfolgte mittels LabVIEW 2013, einer grafischen Programmierumgebung zur Messwerterfassung der Firma National Instruments. Ein LabVIEW-Programm wird in zwei Bereiche unterteilt: Frontpanel und Blockdiagramm. Im Frontpanel sind verschiedene Bedienelemente (Felder, Schalter) sowie Anzeigeelemente (Diagramme, numerische Felder) angeordnet, sodass der Nutzer einen Überblick über die Messung hat. In Abbildung C.1 ist solch ein Frontpanel dargestellt. Die Anzeigeelemente im linken oberen Bereich (p\_Ex1 bis p\_Ex4) geben den Druckwert in mbar aus. Darunter befindet sich ein Signalverlaufdiagramm (Extraktorröhren), welches den Druckverlauf von vier Drucksensoren über einen kurzen Zeitraum (Sekunden oder Minuten) anzeigt. Damit können schnelle Signaländerungen detaillierter dargestellt werden. Unterhalb des Diagramms „Extraktorröhren“ befinden sich Bedienelemente zur Beschriftung der Kommentarzeile sowie der Benennung der ASCII-Datei.

Im Bereich der rechten Hälfte des Frontpanels sind zusätzliche Bedien- und Anzeigeelemente vorhanden. Im oberen Feld (Spannungen in V Ex1/2/4) werden Spannungswerte der Extraktor-Controller dargestellt. Darunter ist ein Diagramm (Langzeittrend), welches den Druckverlauf über einen längeren Zeitraum (Minuten bis Stunden) anzeigt. Das Diagramm (Druckprofil axial) zeigt die Drücke an den jeweiligen Positionen  $x$  an. Im Bedienelement unten rechts (milliseconds to wait) wird ein Wert eingegeben, mit dem sich die Breite der Zeitintervalle zwischen zwei Messwerten einstellen lassen. Mit dem Stop-Button wird eine Messung ordnungsgemäß beendet.

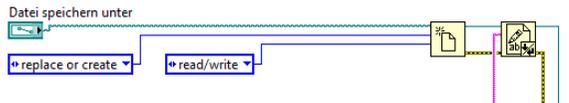


Abbildung C.1: LabVIEW-Frontpanel während einer Messung.

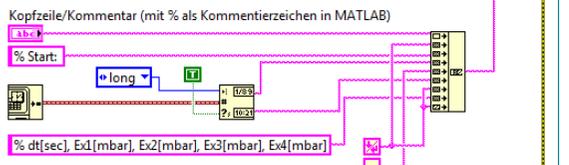
Das zum Frontpanel dazugehörige Blockdiagramm ist in Abbildung C.2 dargestellt. In LabVIEW werden Elemente mit unterschiedlichen Funktionen miteinander verdrahtet, sodass der Datenfluss von einer Quelle zu einem Endpunkt verläuft. Als Quelle kann z. B. ein Eingabefeld oder eine Variable dienen, Endpunkte können bereits vorhandene oder beliebig erstellte Funktionen sein (z. B. ein Graph). Die Farbe der Verdrahtung indiziert den Datentyp (z. B. violett für einen STRING-Typ, orange für DOUBLE, blau für INTEGER etc.). Die Funktionsweise des Blockdiagramms ist in Abbildung C.2 erläutert.

LabVIEW-Blockdiagramm zur Aufnahme von Extraktor-Messdaten  
Version vom 2014-09-27, erstellt von D. Nordmann

1) Erstellen und öffnen einer ASCII-Datei



2) Kopfzeilen beschriften, Startzeitpunkt protokollieren



3) RS232-Schnittstelle zur Kommunikation mit dem Leybold IONIVAC IMS40 Extraktor-Controller initialisieren



**Erläuterung der markierten Bereiche innerhalb der WHILE-Schleife**

A - Auslesen der Spannungen mittels DAQ-Karte und senden der Daten an B.  
 B - Umrechnen der Spannungen U in Druckwerte p mithilfe von experimentell ermittelten Fitparametern. Anschließend werden p-Werte an C, D und H weitergeleitet.  
 C - Ausgabe der Druckwerte p\_EX1 bis p\_EX4 auf dem Frontpanel.  
 D - Umwandlung der Druckwerte aus B in Zeichenketten (Strings), Weiterleitung an F.  
 E - Hier wird der Zeitabstand T zum Durchlaufen der WHILE-Schleife in ms eingestellt. Mit jedem Schleifendurchlauf "i" findet eine Berechnung eines Zeitstempels t gemäß  $t = iT/1000$  statt. Der Zeitstempel t wird anschließend in einen String umgewandelt und an F weitergeleitet.  
 F - Zeit- und Druckstrings werden in einem String zusammengefasst, wobei dieser die Form "t p\_EX1 p\_EX2 p\_EX3 p\_EX4" besitzt. Strings werden fortlaufend in die ASCII-Datei geschrieben.  
 G - Senden des Strings "MES R" an IONIVAC IMS40. Der Controller beantwortet die Anfrage mit einem Messwert-String (z. B. 1.00E-08). Dieser Stringtyp wird in eine Zahl mit dem Datentyp DOUBLE gewandelt und an C, D und H weitergeleitet.  
 H - In diesem Bereich werden Messdaten aus B und G an Signalverlaufsdiagramme übermittelt, welche den zeitlichen Druckverlauf auf dem Frontpanel darstellen.  
 I - Bei Betätigung des "STOP"-Buttons auf dem Frontpanel endet die Messung.  
 J - Bei Beendigung der Messung wird ein Zeitstempel an das Ende der ASCII-Datei angehängt.  
 K - Schließen der RS232-Verbindung, schließen der geöffneten ASCII-Datei.

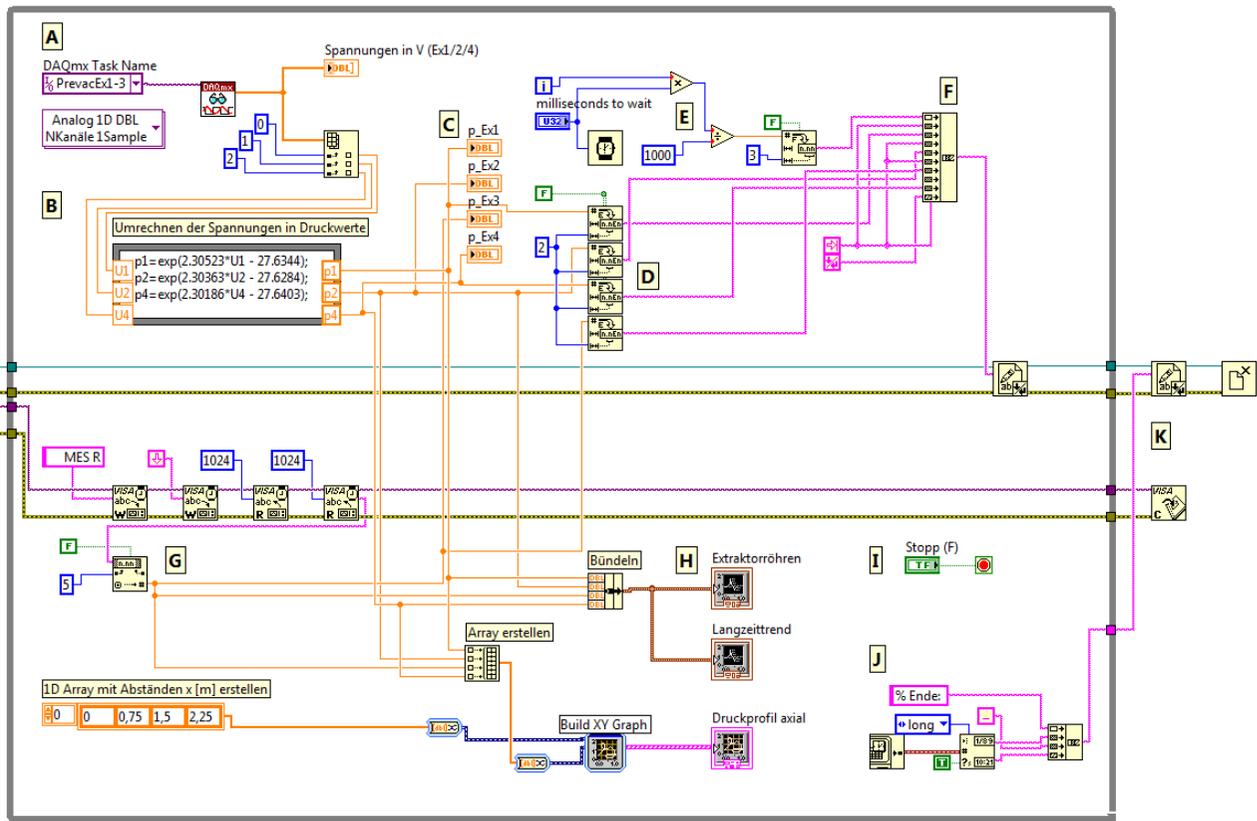


Abbildung C.2: LabVIEW-Blockdiagramm des Programms zur PC-gestützten Aufnahme der Messwerte.

# Literatur

- [1] C. Benvenuti. „Non-Evaporable Getters: from Pumping Strips to Thin Film Coatings“. In: *Proceedings of EPAC98* (1998) (siehe S. 1 f., 23, 25).
- [2] S. Turner und P. Bryant, Hrsg. *CERN Accelerator School: General Accelerator Physics*. Bd. 85-19. Geneva, 1985 (siehe S. 1).
- [3] S. Turner, Hrsg. *CERN Accelerator School: Vacuum Technology*. Bd. 99-05. Geneva, 1999 (siehe S. 1 f., 16 f., 20, 22, 69).
- [4] C. Benvenuti und F. Francia. „Room-temperature pumping characteristics of a Zr–Al nonevaporable getter for individual gases“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6.4 (1988), S. 2528. DOI: [10.1116/1.575541](https://doi.org/10.1116/1.575541) (siehe S. 2, 19 ff.).
- [5] P. Chiggiato und C. Benvenuti. „Pumping characteristics of the St707 nonevaporable getter (Zr 70 V 24.6-Fe 5.4 wt %)“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14.6 (1996), S. 3278. DOI: [10.1116/1.580226](https://doi.org/10.1116/1.580226) (siehe S. 2).
- [6] C. Benvenuti und P. Chiggiato. „Obtention of pressures in the  $10^{-14}$  torr range by means of a Zr-V-Fe non evaporable getter“. In: *Vacuum* 44.5-7 (1993), S. 511–513. DOI: [10.1016/0042-207X\(93\)90084-N](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90084-N) (siehe S. 2).
- [7] C. Benvenuti. „Nonevaporable getter films for ultrahigh vacuum applications“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16.1 (1998), S. 148. DOI: [10.1116/1.580963](https://doi.org/10.1116/1.580963) (siehe S. 2).
- [8] C. Benvenuti u. a. „Vacuum properties of Ti-Zr-V non-evaporable getter films“. In: *Vacuum* 60.1-2 (2001), S. 57–65. DOI: [10.1016/S0042-207X\(00\)00246-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00246-3) (siehe S. 2, 24).
- [9] A. E. Prodromides. „Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications“. Diss. Lausanne: Ecole Polytechnique, 01.09.2002 (siehe S. 2, 19, 22, 25 f., 28, 49 f., 52, 56, 70 f.).
- [10] P. Chiggiato und P. Costa Pinto. „Ti-Zr-V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider“. In: *Thin Solid Films* 515.2 (2006), S. 382–388. DOI: [10.1016/j.tsf.2005.12.218](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.218) (siehe S. 2, 22 ff., 28, 69, 73).
- [11] M. C. Bellachioma u. a. „Study of the Pressure Profile Inside the NEG Coated Chambers of the SIS 18“. In: *Proceedings of IPAC2012* (2012), S. 2519–2521 (siehe S. 2, 4, 28).
- [12] J. G. Alessi u. a. „The Brookhaven National Laboratory electron beam ion source for RHIC“. In: *Review of Scientific Instruments* 81.2 (2010), 02A509. DOI: [10.1063/1.3292937](https://doi.org/10.1063/1.3292937) (siehe S. 2).

- [13] M. J. Grabski u. a. „NEG Thin Film Coating Development for the MAX IV Vacuum System“. In: *Proceedings of IPAC2013* (2013), S. 3385–3387 (siehe S. 2).
- [14] H. H. Gutbrod, Hrsg. *FAIR Baseline Technical Report: Vol. 2: Accelerator and Scientific Infrastructure*. Bd. 2. Accelerator and Scientific Infrastructure. Darmstadt: GSI, 2006 (siehe S. 2 f.).
- [15] O. B. Malyshev, R. Valizadeh und A. N. Hannah. „Pumping properties of Ti–Zr–Hf–V non-evaporable getter coating“. In: *Vacuum* 100 (2014), S. 26–28. DOI: [10.1016/j.vacuum.2013.07.035](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.07.035) (siehe S. 3).
- [16] H. H. Gutbrod, Hrsg. *FAIR Baseline Technical Report: Vol. 1: Executive Summary*. Bd. 1. Executive Summary. Darmstadt: GSI, 2006 (siehe S. 3).
- [17] M. C. Bellachioma u. a. „Thin film getter coatings for the GSI heavy-ion synchrotron upgrade“. In: *Vacuum* 82.4 (2007), S. 435–439. DOI: [10.1016/j.vacuum.2007.07.050](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.07.050) (siehe S. 3, 28).
- [18] M. C. Bellachioma u. a. „Thin Film Coating for the Upgrade of the Ion Synchrotron SIS18 at GSI“. In: *Proceedings of PAC09* (2009), S. 378–380 (siehe S. 3).
- [19] L. Urban. „Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes für die Bestimmung von Druckprofilen in einer SIS18-ähnlichen Vakuumumgebung“. Diss. Rüsselsheim: Hochschule RheinMain, 2011 (siehe S. 4, 41).
- [20] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Vakuumtechnik; Benennung und Definitionen; Allgemeine Benennungen*. Berlin, 1990 (siehe S. 5).
- [21] W. Umrath u. a. *Grundlagen der Vakuumtechnik*. Köln, 2007 (siehe S. 5, 10, 14).
- [22] W. Demtröder. *Mechanik und Wärme*. 6., neu bearb. und aktualisierte Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer Spektrum, 2013 (siehe S. 5, 9).
- [23] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 2., bearb. und erw. Aufl. Weinheim: VCH, 1985 (siehe S. 6 f., 9).
- [24] K. Jousten, Hrsg. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Mit 124 Tabellen und 102 Beispielen*. 10. überarb. und erw. Aufl. Praxis. Wiesbaden: Vieweg Teubner, 2010 (siehe S. 7–18, 41, 43, 61).
- [25] A. Roth. *Vacuum technology*. Amsterdam: North-Holland, 1990 (siehe S. 7, 16, 18).
- [26] L. Bergmann und C. Schaefer. *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. 10. Aufl. Bd. 3. Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann. Berlin: de Gruyter, 2004 (siehe S. 9, 30).
- [27] J. M. Lafferty, Hrsg. *Foundations of vacuum science and technology*. New York: Wiley, 1998 (siehe S. 11–19).
- [28] BOC Edwards. *Edwards XDS10, XDS5, Dry Scroll Vacuum Pump, Users Manual*. 2007 (siehe S. 12).
- [29] Pfeiffer Vacuum GmbH. *HiPace 80 für TCP 350, DN 63 CF-F Datenblatt*. 2014 (siehe S. 12 f.).
- [30] Chr. Edelmann. *Vakuumphysik: Grundlagen, Vakuumherzeugung und -messung, Anwendungen*. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 1998 (siehe S. 16).

- [31] C. Benvenuti und F. Francia. „Room temperature pumping characteristics for gas mixtures of a Zr–Al nonevaporable getter“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8.5 (1990), S. 3864. DOI: [10.1116/1.576460](https://doi.org/10.1116/1.576460) (siehe S. 19).
- [32] C. Benvenuti u. a. „A novel route to extreme vacua: the non-evaporable getter thin film coatings“. In: *Vacuum* 53.1-2 (1999), S. 219–225. DOI: [10.1016/S0042-207X\(98\)00377-7](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00377-7) (siehe S. 21, 23).
- [33] O. B. Malyshev u. a. „Activation and measurement of nonevaporable getter films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 27.2 (2009), S. 321. DOI: [10.1116/1.3081969](https://doi.org/10.1116/1.3081969) (siehe S. 22, 65).
- [34] O. B. Malyshev u. a. „Influence of deposition pressure and pulsed dc sputtering on pumping properties of Ti–Zr–V nonevaporable getter films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 27.3 (2009), S. 521. DOI: [10.1116/1.3112623](https://doi.org/10.1116/1.3112623) (siehe S. 22, 49).
- [35] J. L. Vossen und W. Kern. *Thin film processes*. New York: Academic Press, 1978 (siehe S. 26–29).
- [36] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2002 (siehe S. 27).
- [37] J. A. Thornton. „High Rate Thick Film Growth“. In: *Annual Review of Materials Science* 7.1 (1977), S. 239–260. DOI: [10.1146/annurev.ms.07.080177.001323](https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323) (siehe S. 28 f., 43).
- [38] T. L. Alford, L. C. Feldman und J. W. Mayer. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Boston: Springer US, 2007. DOI: [10.1007/978-0-387-29261-8](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29261-8) (siehe S. 34, 88).
- [39] Heinrich, K. F. J. *Electron beam x-ray microanalysis*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1981 (siehe S. 31).
- [40] R. Egerton. *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York: Springer, 2005 (siehe S. 31 f., 52, 86).
- [41] JEOL Ltd. *Scanning Electron Microscope A To Z*. Hrsg. von JEOL. Tokyo, 2009 (siehe S. 30 f.).
- [42] J. P. Eberhart. *Structural and Chemical Analysis of Materials*. Chichester: Wiley, 1991 (siehe S. 32, 56).
- [43] J. Chastain und J. F. Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Update. Eden Prairie und Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992 (siehe S. 33, 87 ff.).
- [44] D. Brandt, Hrsg. *CERN Accelerator School: Vacuum in accelerators*. Bd. CERN–2007–003. Geneva, 2007 (siehe S. 35, 62, 80).
- [45] D. H. Davis. „Monte Carlo Calculation of Molecular Flow Rates through a Cylindrical Elbow and Pipes of Other Shapes“. In: *Journal of Applied Physics* 31.7 (1960), S. 1169. DOI: [10.1063/1.1735797](https://doi.org/10.1063/1.1735797) (siehe S. 36).
- [46] P. Clausing. „Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge“. In: *Annalen der Physik* 404.8 (1932), S. 961–989. DOI: [10.1002/andp.19324040804](https://doi.org/10.1002/andp.19324040804) (siehe S. 36).

- 
- [47] C. G. Smith und G. Lewin. „Free Molecular Conductance of a Cylindrical Tube with Wall Sorption“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 3.3 (1966), S. 92. DOI: [10.1116/1.1492459](https://doi.org/10.1116/1.1492459) (siehe S. 36 f., 40).
- [48] M. Ady und R. Kersevan. *MolFlow+ User Guide*. Geneva, 2013 (siehe S. 37).
- [49] A. Bonucci u. a. „Measurement of the Sorption Characteristics of NEG Coated Pipes: The Transmission Factor Method“. In: (2006) (siehe S. 38).
- [50] W. A. Roth. *Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen*. Fünfte · Umgearbeitete und Vermehrte Auflage. SpringerLink : Bücher. Berlin und Heidelberg: Springer, 2013 (siehe S. 52).
- [51] G. Bregliozzi u. a. „Achievement and Evaluation of the Beam Vacuum Performance of the LHC Long Straight Sections“. In: *Proceedings of EPAC08* (2008) (siehe S. 65).
- [52] E. Fischer und H. Mommsen. „Monte Carlo computations on molecular flow in pumping speed test domes“. In: *Vacuum* 17.6 (1967), S. 309–315. DOI: [10.1016/0042-207X\(67\)92176-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(67)92176-8) (siehe S. 67).
- [53] JEOL Ltd. *SEM Q and A*. Hrsg. von JEOL. Tokyo, 2009 (siehe S. 86).

# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung meiner Betreuer, Kollegen, Freunde und Familie nicht möglich gewesen. Hierfür möchte ich mich bei allen bedanken.

Meine tiefste Dankbarkeit gilt meinem Betreuer Hans-Justus Eifert, welcher mich während meines langjährigen Studiums als Mentor, Professor und eine wichtige Inspirationsquelle begleitet hat. Sein persönlicher Einsatz in der Lehre war fast unermesslich, oft verbunden mit viel Geduld und Nachsicht für uns junge Studis. Für alles, was er uns auf den weiteren Lebensweg mitgegeben hat, möchte ich Ihm gerne danken.

Ebenso möchte ich mich bei meiner Betreuerin Maria Cristina Bellachioma am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung bedanken. Sie hat mich in Ihre Obhut genommen und jederzeit – fachlich wie auch persönlich – unterstützt. Ohne konstruktive Diskussionen, ihren Einsatz für mich und ihren einzigartigen Humor wäre diese Arbeit nicht gelungen. Grazie, Cristina!

Ein besonderer Dank gilt meinem Co-Betreuer Jörg Kurdal. Sein Stil als Diplomingenieur ist einfach einzigartig. Gerne möchte ich mich erinnern an die Diskussionen über Vakuumtechnik oder Vakuumsimulationen – egal ob am Tag oder bei Nacht (irgendwann zwischen 2 und 4 Uhr morgens). Er hat mich während der Diplomarbeit stets unterstützt, mich gelehrt meine Worte und Taten stets kritisch zu hinterfragen und war immer für einen Spaß zu haben. Danke Jörg!

Bei Andreas Krämer und Hartmut Reich-Sprenger möchte ich mich gerne für die Aufnahme in die Vakuumgruppe der GSI bedanken. Eure Bürotür war für mich stets offen. Vielen Dank!

## *An die GSI-Vakuumgruppe*

Zunächst möchte ich gerne Jose Cavaco da Silva und Christian Kolligs für Ihre Unterstützung danken. Sie waren meine Ansprechpartner auf allen Gebieten der Vakuumtechnik – egal ob beim Aufbau der Experimente oder bei der NEG-Beschichtung. Bei Jose möchte ich mich herzlich für die CAD-Zeichnungen und das Modell für MolFlow+ bedanken. Obrigado, Jose! Danke Christian!

Stefan Wilfert danke ich für seine Diskussionen und Unterstützung rund um die Diplomarbeit. Ob in der Zigarettenpause oder beim Frühstück – es gab immer ein vakuumphysikalisches Gesprächsthema, über das ich mit Stefan sprechen konnte. Eine wahre Inspiration, ein großartiger Naturwissenschaftler und Vakuumphysiker! Danke Stefan! Ich drücke Dir für SIS100/SIS300 die Daumen!

Meinen Bürokollegen Christian Sledz und Ivan Pongrac möchte ich für jegliche Unterstützung danken. Christian hatte immer einen MATLAB-Hack parat, konnte mir bei Problemen auf den Gebieten der Signalverarbeitung und Elektrotechnik sowie mit  $\LaTeX$  helfen. Ivan hatte immer ein Ohr für mich wenn es um die Vakuumtechnik oder  $\LaTeX$  ging. Vielen Dank Christian! Puno hvala Ivane!

Mein Dank geht an Lukas Urban und Phe Man Suherman, die mich während der Diplomarbeit unterstützt haben. Lukas konnte ich alles fragen! Vakuumtechnik? Basst scho! Er konnte fast jede Vakuumkomponente herbeizaubern und war ein Vorbild für alle Jungs und Mädchen, die in der Vakuumgruppe ihr Praktikum absolviert haben. Einfach cool! Phe war immer eine Inspiration für mich als Physikerin, Ingenieurin und Kollegin. Sie half mir bei Korrekturen in englischer Sprache, bei der Erstellung des Posters für die EVC XIII in Portugal und war immer für eine charmante, intelligente Diskussion mit jeder Menge Humor bereit. Dankeschön Lukas! Thank you very much Phe!

Bei Marcel Lotz möchte ich mich gerne für die zahlreichen Diskussionen und Gesprächsthemen bei jeder Gelegenheit sowie seine sehr schnelle und intensive Korrekturhilfe der Diplomarbeit bedanken. Alles Gute für die Zukunft Marcel! Semi Strohenger, Bernd Müller, Marc Wengenroth, Hans Rittelmeyer, Hans-Peter Horn, Graziano Savino, Sven Norcia, Alexandra Reck und Thomas von Schawen danke ich für Ihre Unterstützung während der Diplomphase! Ohne Eure Hilfe wäre der Pumpstand beheizt mit einem Gaskocher, das Vakuum wäre auf dem Level eines Industriestaubsaugers und für die Druckmessung würde ich ein U-Rohr Manometer verwenden. Dass es soweit nicht kommen musste, verdanke ich Euch! Merci.

Gerne möchte ich mich bei Holger Kollmus, Christoph Maurer, Frederic Chill und Lars Bozyk für die zahlreichen Diskussionen bedanken. Egal ob über Vakuumtechnik, Physik, Futurama, MacGyver, Simpsons, Game of Thrones,  $\LaTeX$ , . . . mit Euch konnte man über alles reden! Viel Glück Leute!

Für die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop möchte ich mich gerne bei Firouz Sakhilov (THM) und Ina Alber (GSI) bedanken. Die XPS-Analysen wurden mit freundlicher Unterstützung von Bernd Garke (Uni Magdeburg) durchgeführt. Für die sehr zuverlässige LabVIEW-Messtechnik (DAQ-Karte & Lizenz) möchte ich mich gerne bei Holger Brand (GSI) bedanken.

Mein Dank gilt außerdem einigen Freunden und Kollegen an der Technischen Hochschule Mittelhessen, Campus Friedberg: Klaus Schmidt, Daniel Thölken, Tim Tobisch, Jan Heimann, Guido Pudel, Walter Fehr, Burkhard Gröninger, Stefan Zinn, Markus Merkel, Pia Kreuz, meinen Kommilitonen (in Aachen und Friedberg) sowie den Friedberger Professoren Hoeppe, Merkel, Ohlert, Behler, Klein, Eckhardt, Siebert, Kuznietsov, Friedrich, Götz und Deister. Für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung in den letzten sechs Jahren danke ich Euch allen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie – meinem Bruder Dario und meiner Mutter Jadranka – ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre. Puno hvala!