

DOI:10.3969/j.issn.1674-7135.2022.04.012

碳/钛复合薄膜结构二次电子发射规律

柴雅芳¹,朱淑凯¹,赵亚楠¹,胡天存²,杨晶²,
何 璠²,胡忠强¹,刘 明¹

(1. 西安交通大学 电子科学与工程学院 电子陶瓷与器件教育部重点实验室与国际电介质研究中心,西安 710049;
2. 中国空间技术研究院西安分院 空间微波技术重点实验室,西安 710000)

摘 要:随着我国航天事业的发展,航天器中搭载的微波部件趋于小型化、集成化,而由此带来的微放电效应愈发显著,如何有效抑制微放电效应已成为当前研究的热点。文章使用磁控溅射技术制备了不同掺杂比例的钛/碳复合薄膜。对薄膜样品进行形貌、拉曼光谱及二次电子发射特性的测试分析。结果表明:随着金属钛掺杂比例的提高,薄膜按照柱状结构生长的规律越明显,致密度和平整度越好。结合测试结果及相关理论分析薄膜作用的机理,在碳/钛原子比为0.764时,复合薄膜的最大二次电子发射系数为1.40。碳/钛纳米复合薄膜对微放电效应具有良好的抑制效果,且具有大面积制备及工艺简单等特点。有助于未来有效载荷系统向高功率、高频段、集成化的方向发展。

关键词:表面结构;钛/碳基纳米薄膜;微放电效应;二次电子发射系数

中图分类号:V443

文献标志码:A

文章编号:1674-7135(2022)04-0093-06

Research on the structure and suppression of secondary electron emission of carbon/titanium composite films

CHAI Yafang¹, ZHU Shukai¹, ZHAO Yanan¹, HU Tiancun², YANG Jing², HE Yun²,
HU Zhongqiang¹, LIU Ming¹

(1. Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education,
School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology on Space Microwave,
China Academy of Space Technology (Xi'an), Xi'an 710000, China)

Abstract: With the continuous development of China's aerospace industry, as well as the miniaturization and integration of microwave components, the multipactor effect occurred in microwave components becomes increasingly significant. How to effectively suppress the multipactor becomes a research hotspot. In this paper, titanium/carbon composite films with different doping ratios were prepared by magnetron sputtering. The morphology, Raman spectrum and secondary electron emission characteristics of the film samples were tested and analyzed. With the increase of titanium doping ratio, the films grow obeying the columnar structure, and a better the density and flatness are achieved. Combined with the test results and related theories, the influence mechanism of film physical properties on secondary electron yield is analyzed. The atomic ratio of carbon to titanium is 0.764, and the maximum secondary electron emission coefficient of the composite film is 1.40. Titanium/carbon nanocomposite films achieve a good inhibitory effect on multipactor, and possess the advantages of large-area preparation and simple process. It will help the future payload system to develop in the direction of high power, high frequency band and integration.

Key words: surface structure; titanium/carbon nanocomposite films; multipactor; secondary electron yield

收稿日期:2022-05-09; 修回日期:2022-06-03

基金项目:国防科技重点实验室开放项目(编号:6142411191110);国家青年项目(编号:12004297)

引用格式:柴雅芳,朱淑凯,赵亚楠,等. 碳/钛复合薄膜结构二次电子发射规律[J]. 空间电子技术,2022,19(4):93-98. CHAI Y F, ZHU S K, ZHAO Y N, et al. Research on the structure and suppression of secondary electron emission of carbon/titanium composite films[J]. Space Electronic Technology, 2022,19(4):93-98.

0 引言

微波部件趋于小型化、集成化,使微波部件的微放电问题愈加严峻^[1]。微放电效应的发生使部件壁表面温度升高,噪声电平增大,输出功率下降,反射功率增加以及信道阻塞等,极端情况下甚至可能造成微波部件永久性失效^[2-3]。如何抑制微放电效应已成为当前的研究热点。微放电与二次电子产额(也称为二次电子发射系数,secondary electron yield, SEY)有关,常采用抑制 SEY 的方式抑制微波器件微放电效应,目前主要的降低 SEY 的技术手段有^[4]:1)增大工作频率与部件间隙尺寸的乘积,这样会增加部件体积和质量,应用具有局限性;2)填充惰性气体,对微波部件的密封性具有极高的要求;3)填充介质减小部件内部电子的自由程,会增大信号传输过程中的能量损耗;4)表面处理法,通过改变部件表面状况来降低 SEY,主要采用表面镀层法和表面粗造化法。

表面粗造化法通过改变表面形貌调控 SEY,构建“陷阱”结构降低二次电子,工艺流程简单,效果明显。实际微波部件具有复杂的形貌且尺寸大,制备难度大,工作信号传输和能量损耗均增大,实际使用价值受限^[5]。表面镀层法是选择 SEY 较低的材料并将其制备在微波部件工作表面降低部件的 SEY,进而实现微放电效应的有效抑制。2018 年何鋈等^[6]在铝合金镀银样片表面镀铂,测试发现表面镀膜处理可以降低 SEY 并充分保证微波部件的电学性能。经研究发现 TiN 薄膜中氮/钛的比例接近于 1:1 时,有较高的电导率及较低的 SEY 值,并且具有良好的稳定性^[7]。材料的性质会影响 SEY 特性,具有低功函数的碳薄膜材料,其 SEY 相应的也较低^[8]。如采用碳薄膜或者石墨烯等薄膜涂覆基材,可以有效减缓样品表面氧化,降低 SEY^[9],但是石墨烯制备工艺复杂且与部件的结合效果较差。有研究发现非晶碳膜具有高的硬度、低的摩擦系数、耐磨损以及稳定的化学稳定性,应用前景良好^[10-12]。2018 年柳钰等^[13]在材料表面溅射 Ta-C 复合薄膜实现 SEY 的有效抑制,薄膜中除了同时存在 sp^2 与 sp^3 杂化键之外,薄膜边缘的 sp^3 键也转换为 sp^2 键,被激发的内二次电子在向材料的表面运动时与自由电子碰撞的概率增大,实现 SEY 的

降低。

因此,文章将研究金属钛掺杂碳基纳米薄膜的二次电子发射(secondary electron emission, SEE)特性。金属钛具有较小的 SEY 且导电性可以满足微波部件的涂层要求。因此,制备不同钛/碳掺杂比例的碳基纳米薄膜,通过一系列的表征方法得到掺杂的比例,薄膜形貌、拉曼光谱以及 SEY,根据样品的测试结果探究其与 SEE 特性之间的关系。

1 碳/钛复合薄膜的制备工艺

以表面镀银的铝合金基片(20 mm × 12 mm × 1 mm)为基底,通过控制磁控溅射功率制备不同掺杂比例碳/钛复合薄膜,以及纯碳、钛薄膜。通过改变碳靶位和钛靶位的溅射功率得到两种不同溅射体系的实验样品,标记为 A-G。由于表面镀银的铝合金基片表面粗糙度较大,为了确保磁控溅射的薄膜涂层性质稳定,设定的溅射时间为 1 h。其中,碳靶材安装于脉冲靶位,是因为在样品制备过程中通过脉冲靶位施加瞬时高功率脉冲作用,可以大幅度提高磁控溅射等离子体的密度,降低离子束的大颗粒占比^[14],有效提高薄膜结构的致密性,降低生长的温度、中和靶材表面的正电荷,使制备得到的薄膜具有优良的力学和电学性能^[15]。碳/钛复合薄膜的制备工艺如表 1 所列。图 1 所示为两种不同溅射体系的实验样品的实物图。

表 1 碳/钛复合薄膜的制备工艺参数

Tab. 1 Preparation process parameters of carbon/titanium composite film

序号	碳靶位/功率 /W	钛靶位/功率 /W	时间 /h	氩气压强 /Pa
	MC/150	/	1	1.5
	/	DC/65	0.5	1.5
A	MC/200	DC/15	1	1.5
B	MC/150	DC/15	1	1.5
C	MC/100	DC/15	1	1.5
D	MC/50	DC/15	1	1.5
E	MC/150	DC/35	1	1.5
F	MC/150	DC/55	1	1.5
G	MC/150	DC/75	1	1.5



图 1 碳/钛掺杂碳基纳米薄膜实物样片

Fig. 1 Physical sample of carbon/titanium doped carbon based nano film

2 性能测试及分析

2.1 碳/钛复合薄膜的分组分析

通过扫描电镜所附带的能量色散 X 射线谱仪 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 对碳/钛复合薄膜样品进行原位的元素种类和含量分析,如表 2 所列,发现随着钛溅射功率的提高,钛的掺杂比例依次增大。

表 2 碳/钛复合薄膜样品表面元素原子比例定量分析

Tab. 2 Quantitative analysis of atomic ratio of surface elements of carbon/titanium composite film samples

样品	n_{Ti}/n_C
A	0.233
B	0.287
C	0.295
D	0.344
E	0.427
F	0.566
G	0.764

利用场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征 A、B、F、G 号钛掺杂碳基纳米薄膜表面形貌,如图 2 所示。碳基复合薄膜中钛掺杂比例较小,薄膜的表面形成团簇、截面也相对比较致密 (A 号样品);随着复合薄膜中钛掺杂比例的增大,从截面的形貌可以看到明显的柱状生长结构,薄膜结构较为疏松 (B 号样品);复合薄膜中钛掺杂比例大于 0.566 时,薄膜表面纳米团簇面积减小,薄膜按照柱状结构生长,致密度越来越高 (F 和 G 样品)。样品 A、B 的横截面和表面结构相对疏松,而样品 F、G 表面纳米团簇面积小,致密度高。生长过程中碳原子在基片表面的扩散能

力优于钛原子,易扩散到柱状结构的间隙位置形核并长大。

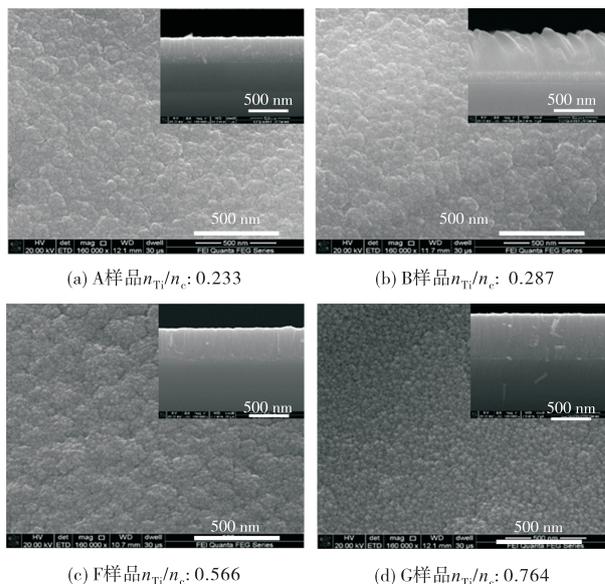


图 2 碳/钛复合薄膜样品形貌图

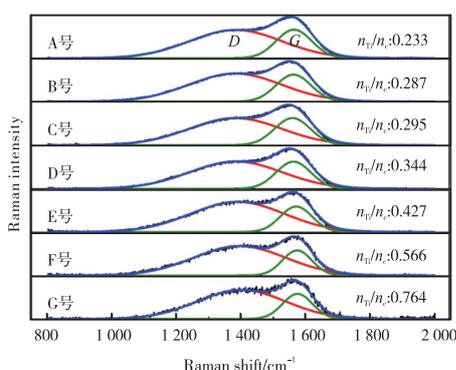
Fig. 2 Morphology of carbon/titanium composite film sample

因此,随着薄膜的致密度较高,没有形成与银或铜掺杂类似的“陷阱”结构。碳薄膜为层状结构,掺杂钛元素形成了以离子键连接的碳化钛,金属钛的掺杂达到一定比例后破坏了碳薄膜的层状结构,表面纳米团簇面积越来越小。此外,随着复合薄膜中钛掺杂比例的增加,薄膜结构变得致密,薄膜的内应力增大,碳/钛复合薄膜具有更高的表面硬度,内应力影响了膜-基之间的结合力。

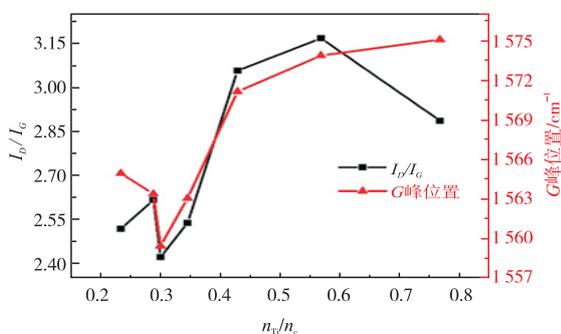
2.2 Raman 光谱分析

分别对 A-G 号样品钛掺杂碳基纳米薄膜样品进行拉曼光谱表征,如图 3(a) 所示。分析钛元素掺杂对于碳结构中配位键 sp^2 和 sp^3 杂化类型的调控机理。通过分峰拟合的数据处理方法,首先获得两个不同的 Gaussian 峰,分别位于 1385 cm^{-1} 附近的红色曲线所示的 D 峰和 1565 cm^{-1} 附近的绿色曲线所示的 G 峰。每个样品的 D 峰和 G 峰的峰强度之比 (I_D/I_G)、G 峰的峰位置以及 G 峰的半峰宽。随着金属钛掺杂比例的增大,G 峰的峰位置呈现出先增大后减小而后持续增大的变化趋势, I_D/I_G 呈现出先减小后增大的变化趋势,如图 3(b) 所示。 I_D/I_G 和 G 峰值呈递增变化趋势。当掺杂比大于 0.295 时 (样品 C-F), I_D/I_G 从 2.419 增加到 3.164, G 峰位置从 1559.41 cm^{-1} 增加到 1573.79 cm^{-1} ,表明薄膜材

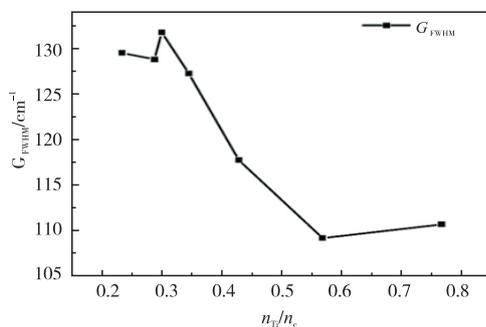
料中 sp^2 杂化键的含量在增大^[16]。如图 3(c)所示,随着钛含量的增加,G 峰的半峰宽先减小,然后增大,然后减小。总体上 G_{FWHM} 呈下降趋势,从 129.39 cm^{-1} 下降到 110.65 cm^{-1} , 下降约 14.48%。当掺杂比大于 0.295 (样品 C-F) 时, G_{FWHM} 从 131.63 cm^{-1} 降至 109.16 cm^{-1} , 大约减小了 17.07%, 表明随着钛掺杂比例的增加,薄膜结构无序度增加, sp^2 杂化键含量增加^[17-20]。



(a) 样品A-G的拉曼光谱图



(b) I_D/I_G 和G峰的变化趋势



(c) G_{FWHM} 的变化趋势

图 3 碳/钛复合薄膜的拉曼光谱分析

Fig.3 Raman spectroscopic analysis of carbon/titanium composite films

2.3 特性分析

利用 SEE 特性测试平台,测试了表面镀银的铝合金基片、纯镀钛薄膜样片以及纯镀碳薄膜样片的 SEY,测试结果如图 4(a)所示。文中采用偏压电流

法测量金属材料的 SEY,首先在样品上加 +500V 的直流偏压,测量某一能量下入射电子束照射样品的电流,由于绝大部分二次电子的能量小于 500 eV,因此这部分二次电子会在电场的作用下返回样品本身,这时皮安表测得的样品电流就是入射电子电流 I_p 。为了测量样品的二次电子电流,然后需要在样品上加 -20V 的直流偏压,此时被排斥离开样品表面,将测得的样品电流记为 I_N 。测量平台的样品托和样品之间导电性良好,所以不会存在电荷的积累,由式(1)所示。

$$\delta = 1 - I_N/I_p \quad (1)$$

计算 SEY。镀钛膜和碳膜的 δ_{max} 分别为 1.78 和 1.36。基体表面镀膜后 δ_{max} 显著降低,其中镀碳膜的降幅最大,约为 45.99%。镀钛和镀碳铝合金基板的 E_{max} 为 300 eV 和 200 eV。镀膜工艺可明显调控 SEE 的初始电子能量。

碳和钛元素的不同掺杂比的 SEY 曲线如图 4(b)所示。随着钛掺杂比的增加, δ_{max} 从 1.52 降至 1.40。样品 G 的抑制效果最好,400 eV 下的 δ_{max} 为 1.40。与镀银基底和纯钛膜相比,SEY 的抑制效果分别提高了 44.49% 和 21.31%;样品 A 的 SEY 抑制效果较差, δ_{max} 为 1.52。与镀银基底和纯钛膜相比,SEY 的抑制效果分别降低了 39.73% 和 14.56%。薄膜中 sp^2 杂化键的含量逐渐增加, δ_{max} 逐渐减小^[21]。这可能由于在钛含量增加时产生具有良好导电性的碳化钛晶粒,嵌入非晶碳基体,提高了薄膜的整体的电导率^[22-23]。A 样品和 B 样品在 300 eV 下的 δ_{max} 较大,且 δ_{max} 的值随 E_p 的增加下降幅度大;F 样品和 G 样品在 300 eV 下的 δ_{max} 较小, δ_{max} 的值随 E_p 的增加下降比较平缓。

表 3 为碳/钛复合薄膜的 δ_{max} 和 E_{max} 。根据表 3,通过最小二乘多项式拟合 δ_{max} 随钛/碳掺杂比变化的曲线,如图 4(c)所示。碳基纳米薄膜中钛的掺杂率与 δ 呈负相关。结果表明,在一定的掺杂比例范围内,随着金属钛掺杂比例的增加, δ 将继续减小。根据拉曼光谱分析,随着薄膜中钛含量的增加,薄膜中 sp^2 杂化键含量的增加,自由电子的数量增加,被激发的二次电子在向表面运动过程中与自由电子碰撞的概率提高。如式(2)所示^[24-25]。

$$f(x) = Be^{(-x/\lambda_0)} \quad (2)$$

由式(2)得到 SEY 减小。从结构和形貌的角度来看,G 样品表面有许多“凹凸”结构,整体密度高。但 G 样品中 sp^2 杂化键的含量较高,对 SEY 有一定

的抑制作用。因此,钛掺杂可以调节碳基纳米薄膜的致密性。 sp^2 杂化键的含量对抑制 SEE 有重要作用。

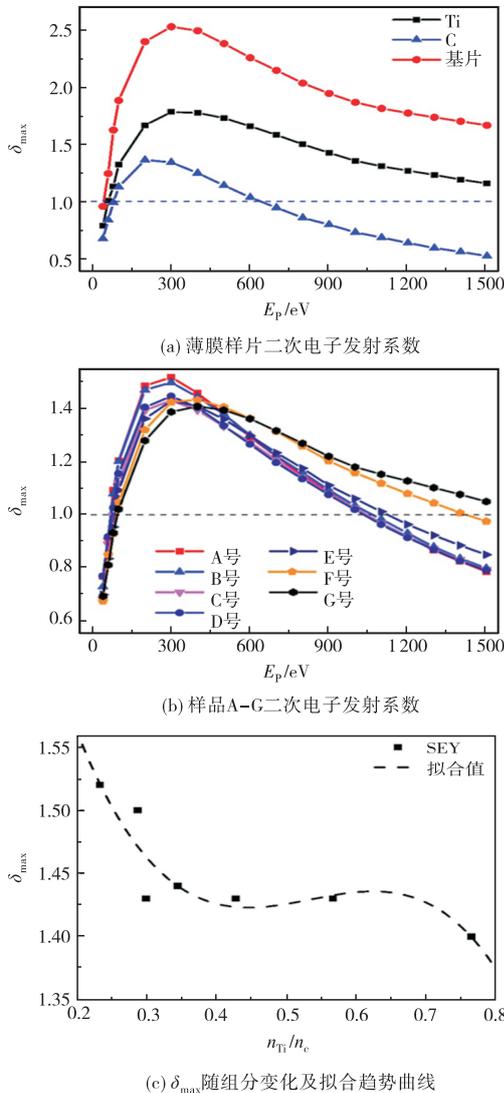


图 4 碳/钛复合薄膜的二次电子发射特性分析

Fig. 4 Analysis of SEE characteristics of carbon/titanium composite film

表 3 碳/钛复合薄膜的 δ_{max} 和 E_{max}

Tab. 3 δ_{max} and E_{max} of carbon/titanium composite films

样品	n_{Ti}/n_C	δ_{max}	E_{max}/eV
A	0.233	1.52	300
B	0.287	1.50	300
C	0.295	1.43	300
D	0.344	1.44	300
E	0.427	1.43	300
F	0.566	1.43	400
G	0.764	1.40	400

3 结论

文章研究了金属钛共掺杂碳基纳米薄膜的 SEE 特性,探究了元素掺杂浓度对 SEY 的抑制效果及作用机理。碳/钛掺杂碳基纳米薄膜的抑制效果相比于金属钛薄膜和镀银基片具有一定的抑制效果:在碳/钛原子比为 0.764 时,抑制效果最佳, δ_{max} 为 1.40。随着金属钛掺杂比例的增加,碳基纳米薄膜的致密度和平整度越好。但随着薄膜中 sp^2 杂化键的含量增加,薄膜的电导率提高,自由电子数目变多。入射电子进入薄膜中激发内二次电子的运动过程中和内二次电子被激发逃逸过程中与薄膜中自由电子碰撞的概率均提高,导致内二次被激发和逃逸概率降低,实现二次电子的有效降低。因此,可以通过控制金属钛含量调控 SEY,有效提高薄膜的致密性。

参考文献:

- [1] CUI W Z, LI Y, YANG J, et al. An efficient multipaction suppression method in microwave components for space application [J]. Chinese Physics B, 2016, 25(6): 068401.
- [2] 魏焕,王新波,胡天存,等. 航天器大功率微波部件微放电测试研究进展[J]. 空间电子技术, 2021, 18(1): 41-46.
- [3] 宋强强,崔万照,杨晶,等. 中国空间大功率微波部件微放电抑制表面处理技术最新进展[J]. 中国空间科学技术, 2019, 39(3): 43-54.
- [4] 胡天存,曹猛,鲍艳,等. 基于 ZnO 阵列的银表面二次电子发射抑制技术[J]. 中国空间科学技术, 2017, 37(2): 54-60.
- [5] MA J Z, WEI L F, BAI Y R, et al. Controllable preparation of silver nano-bowl coatings for suppressing secondary electron emission[J]. Thin Solid Films, 2021, 725: 138633.
- [6] 何黎,俞斌,王琪,等. 磁控溅射铂抑制镀银表面的二次电子发射[J]. 物理学报, 2018, 67(8): 087901.
- [7] 王丹,贺永宁,崔万照. 氮化钛薄膜二次电子发射特性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 9-14.
- [8] 王筱杰,王大威,李永东,等. 基于第一性原理计算的空间微波器件低的二次电子发射系数材料的研究[J]. 机械工程学报, 2018, 54(9): 115-120.
- [9] SIAN T, LIN Y, VALIZADEH R, et al. Graphene coating for the reduction of the secondary electron yield[C]//Proceedings of IPAC, 2016.
- [10] SALEMME R, KERSEVAN R, BREGLIOZZI G, et al. Amorphous carbon coatings at cryogenic temperatures with LHC type beams: First results with the COLDEX experiment[C]//

- International Particle Accelerator Conference, 2015
- [11] 左潇,孙丽丽,汪爱英,等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. 表面技术,2019,48(9):53-63.
- [12] CARO M A,DERINGER V L,KOSKINEN J,et al. Growth mechanism and origin of high sp³ content in tetrahedral amorphous carbon[J]. Physical Review Letters,2018,120(16):166101.
- [13] 柳钰,梁昌慧,梅策香,等. 镀膜对金属材料表面二次电子发射系数的影响[J]. 咸阳师范学院学报,2018,33(6):50-52.
- [14] ALAMI J,GUDMUNDSSON J,BOHLMARK J. Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge[J]. Plasma Sources Science and Technology,2005,14(3):525.
- [15] AIJAZ A,SARAKINOS K,LUNDIN D,et al. A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges[J]. Diamond and Related Materials,2012,13(1):1-4.
- [16] CHANG J F,UENG H Y,YOUNG T F,et al. Combined magnetron sputtering and ECR-CVD deposition of diamond-like carbon films[J]. Surface and Coatings Technology,2002,157(2/3):179-184.
- [17] ZHANG Y X,WANG Y G,WANG S H,et al. Comparison of carbon thin films with low secondary electron yield deposited in neon and argon[J]. Coatings,2020,10(9):884.
- [18] FERRARI A C,ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B,2000,61(20):14095.
- [19] CASIRAGHI C,FERRARI A C,ROBERTSON J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons[J]. Physical Review B,2005,72(8):085401.
- [20] FERRARI A C,ROBERTSON J. Raman spectroscopy of amorphous,nanostructured,diamond-like carbon,and nano-diamond[J]. Philosophical Transactions Series A,Mathematical,Physical,and Engineering Sciences,2004,362(1824):2477-2512.
- [21] TOH C T,ZHANG H J,LIN J H,et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon[J]. Nature,2020,577(7789):199-203.
- [22] 张文艳,张旭海,方峰,等. 磁控溅射 TiC/a-C 薄膜的结构和摩擦学性能研究[J]. 真空科学与技术学报,2009,29(3):282-286.
- [23] 张艳. 基于二维碳化钛的纳米复合薄膜与涂层功能材料的设计及电磁屏蔽性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2020.
- [24] DIONNE G F. Origin of secondary-electron-emission yield-curve parameters[J]. Journal of Applied Physics,1975,46(8):3347-3351.
- [25] DIONNE G F. Effects of secondary electron scattering on secondary emission yield curves[J]. Journal of Applied Physics,1973,44(12):5361-5364.

作者简介:柴雅芳(1997-),内蒙古包头人,硕士研究生。主要研究方向为纳米材料的制备及表面结构研究。E-mail: YafangChai@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者:赵亚楠(1984-),山东聊城人,博士,副教授。主持/参与国家重点研发计划、国家重点项目、国家自然科学基金青年项目、陕西省青年项目等课题;申请/授权国家发明专利 10 余项,以第一作者/通讯作者在 AFM、Mater. Horiz.、AMI、JPCC、JAP 及 JPD 等期刊上发表论文 30 余篇。主要研究方向为碳掺杂、金属纳米薄膜、强关联氧化物、柔性功能性氧化物。E-mail: zhaoyanan1984@xjtu.edu.cn

胡忠强(1984-),湖北枣阳人,博士,教授。主持国家重点研发计划课题、国家自然科学基金项目等科研课题,在 Science、AM、IEEE TIE 等国际期刊发表论文 120 余篇,获授权发明专利 10 余项。主要研究方向为电子材料与器件。E-mail: zhongqianghu@xjtu.edu.cn