



基于原子层沉积的氧化铝和氧化镁纳米薄膜二次电子发射特性

朱香平^{1,2*}, 王丹³, 汪辉^{4,5}, 周润东^{1,2}, 李相鑫¹, 洪云帆¹, 靳川¹, 韦永林¹, 罗朝鹏⁴, 赵卫^{1,2*}

1. 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710119;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 西安交通大学微电子学院, 西安 710049;

4. 近地面探测技术重点实验室, 无锡 214035;

5. 陆军研究院五所, 无锡 214035

* 联系人, E-mail: xpzhu@opt.ac.cn; weiz@opt.ac.cn

2022-02-10 收稿, 2022-03-25 修回, 2022-05-05 接受, 2022-05-06 网络版发表

中国科学院科研仪器设备研制项目、国家重点研发计划(2016YFB0303804)、国家自然科学基金(62101425, 62075237)和近地面探测技术重点实验室稳定支持项目(6142414200714)资助

摘要 氧化铝、氧化镁具有高二次电子产额(secondary electron yield, SEY)特性, 能够作为电子倍增器中打拿极的镀层材料以大幅提升器件的电子倍增效率。本文使用原子层沉积工艺在低阻硅表面分别制备了7组氧化铝、氧化镁纳米薄膜(1~50 nm), 并在20 nm氧化镁薄膜表面制备了5组氧化铝纳米薄膜(1~20 nm); 表征了薄膜的成分、形貌、厚度和SEY特性, 分析了薄膜厚度对样品SEY的影响规律。结果表明, 对于硅基底氧化铝和氧化镁纳米薄膜, 其SEY随薄膜厚度增加而逐渐增大, 但增量逐渐降低; 当膜厚超过30 nm时, SEY增量趋于0, 说明此时入射电子的侵入深度已经小于膜厚。双层结构SEY半物理理论计算结果表明, 纳米薄膜厚度对SEY有显著影响, 入射电子能量越低、薄膜越厚, SEY受膜厚影响越明显; 随入射电子能量增大, 薄膜厚度对SEY的影响逐渐变小, 这是由于电子的侵入深度也变大。本研究通过实验结合理论深入分析了纳米级超薄氧化铝和氧化镁薄膜的SEY特性, 对于开展电子倍增器中高SEY纳米介质薄膜应用研究具有重要意义。

关键词 二次电子, 纳米薄膜, 氧化铝, 氧化镁, 双层结构

二次电子发射(secondary electron emission, SEE)是指粒子轰击材料时, 材料表面有电子逸出的物理现象。SEE现象在物理学领域有多方面的应用, 目前国际上许多精密的科学仪器和电子器件中都利用了材料表面的SEE特性, 如扫描电子显微镜^[1]、电子倍增器^[2]、高功率微波源^[3]和微通道板^[4,5]等。此外, SEE现象还出现在一些典型的工作场景中, 其会诱发不良效应, 例如在空间高功率微波系统中SEE现象会诱发微放电效应^[6,7], 在粒子加速器中SEE现象会诱发电子云效应^[8,9], 在空

间航天器介质表面SEE现象会诱发表面充放电等^[10,11], 在这些工作场景中SEE现象通常需要被抑制。材料的SEE特性因材料结构和种类的不同而各有差异, 并应用于不同的工作场景中, 其中具有高二次电子产额(secondary electron yield, SEY, 记为 δ)特性的材料在电子倍增器中有重要应用。电子倍增器通常作为探测器中的电流放大单元用于探测微弱的电流信号^[12], 将高SEY材料以薄膜形式镀覆在电子倍增器的打拿极表面能够大幅提升器件的电子倍增效率, 获得较高的电子

引用格式: 朱香平, 王丹, 汪辉, 等. 基于原子层沉积的氧化铝和氧化镁纳米薄膜二次电子发射特性. 科学通报, 2022, 67: 2811–2820

Zhu X P, Wang D, Wang H, et al. Secondary electron emission of Al_2O_3 and MgO nanofilms fabricated by atomic layer deposition (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2811–2820, doi: 10.1360/TB-2022-0175

增益(通常在 10^3 以上). 微通道板是电子倍增器件的一种, 其中单个通道内的电子倍增原理如图1所示. 其原理可简述如下: 在微通道两端施加一定的偏压(通常为几百伏特), 电子以一定角度进入通道后, 会与通道内壁发生碰撞产生二次电子, 这些电子经两端电压加速至几百eV后再次与通道内壁碰撞, 产生更多的二次电子, 如此往复最终能够在通道末端获得较高的电子增益^[13~15]. 通常, 为了使微通道板器件拥有较高的电子增益, 需要在通道内壁上制备一层具有高SEY特性的电子发射功能层材料, 且该电子发射功能层的厚度需要控制在纳米量级以避免产生过多的电荷积累, 影响电荷的泄漏和补充.

材料的二次电子发射特性受到表面状态的强烈影响^[1,16], 因此表面处理是调控材料SEY的有效方法, 其中表面刻蚀、打毛等粗糙化处理通常能够实现SEY的显著降低^[17~19], 而在表面镀覆高(或低)SEY的介质膜则能够大幅增加(或减小)原始材料表面的SEY^[20~22]. 氧化铝(Al_2O_3)和氧化镁(MgO)具有较高的SEY, 是较为理想的微通道板电子发射功能层镀层材料. 国际上关于 Al_2O_3 和 MgO 的SEE特性研究显示不同工艺下制备得到的样品表面的SEY数值各有差异, 但普遍高于常见的各类材料. 例如, 早在1973年, Henrich和Fan^[23]使用溅射工艺获得了300 nm厚的 MgO -Au复合薄膜, 测试结果显示该陶瓷金属复合薄膜的SEY峰值(δ_m)高达8. 1985年, Rajopadhye和Bhoraskar^[24]报道了射频溅射 Al_2O_3 膜的 δ_m 约为4.3. 研究报道 Al_2O_3 膜的 δ_m 值约为4~8, 取得 δ_m 所对应的初始电子能量(E_p)范围约在300~500 eV之间^[24~27], MgO 的 δ_m 约为5~12, 取得 δ_m 所对应的 E_p 范围约在700~1000 eV之间^[23,28~30]. MgO 的高SEY特性使其在诸多方面都有所应用, 例如在通道电子倍增器内壁表面镀覆 MgO 膜层以提高电子倍增效率^[31], 在发射阴极表面镀覆 MgO 薄膜以降低显示器开

启电压^[32]; 使用 MgO 代替电容耦合射频等离子体源中的铝电极, 提高射频电压下所产生的等离子体密度^[33]. 目前, 国内外关于 Al_2O_3 和 MgO 材料SEY的研究大多限于块体材料以及厚度在数十nm以上的薄膜, 而关于纳米级超薄介质薄膜的相关研究却少有报道, 这使得将超薄 Al_2O_3 或 MgO 薄膜镀覆于微通道板内壁作为SEE功能层的设计缺乏系统的实验研究和理论支撑, 因此需要更进一步开展针对纳米级超薄介质薄膜SEE特性规律的研究.

本文针对纳米级 Al_2O_3 和 MgO 薄膜(1~30 nm)的SEE特性开展了深入而系统的研究, 从实验和理论两方面着手, 揭示了硅基 Al_2O_3 和 MgO 薄膜厚度对表面SEY水平的影响规律, 最终获得了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 和 MgO/Si 薄膜结构的SEE特性规律. 本研究使用原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)工艺制备了一系列厚度递增的 Al_2O_3 和 MgO 纳米薄膜, 并表征了不同厚度薄膜样品的SEY规律, 总结了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 和 MgO/Si 薄膜结构SEY水平对薄膜厚度依赖关系的实验规律. 使用双层结构SEE半物理理论模型, 对实验中所制备双层结构样品的SEY进行了计算, 给出了厚度递增情况下双层结构SEY变化的理论规律, 并根据计算结果论述了双层结构中薄膜层和衬底层对整体SEY的贡献水平, 从二次电子发生的物理过程角度解释了双层结构中薄膜厚度和入射电子能量对SEY变化趋势的影响规律. 此外, 用在高SEY材料表面制备低SEY纳米膜层的方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 双层结构, 验证了纳米薄膜厚度对SEY的调控作用.

1 实验

(i) 氧化镁薄膜的制备. 实验中, Al_2O_3 和 MgO 薄膜的制备使用ALD工艺实现. 实验中使用重掺杂的低阻单晶Si作为衬底(N型Si, 晶向 $\langle 100 \rangle$, 电阻率 $<0.3 \Omega \text{ cm}$), 使用ALD工艺制备了一系列厚度递增的 Al_2O_3 和 MgO 纳米薄膜, 两种薄膜的详细过程可以参考文献^[34]. 薄膜沉积过程中使用高纯氮气(纯度99.99%)作为载气, 制备 Al_2O_3 的前驱体为三甲基铝($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)和水蒸气, 制备 MgO 的前驱体为二茂镁($\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)和水蒸气. 实验中反应腔体内的温度均为 200°C , 载气的气体流量为20 sccm($1 \text{ sccm}=1.667 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$), 通过真空泵组将反应腔体的气压维持在0.1 Pa. 式(R1)、(R2)给出了ALD制备 Al_2O_3 纳米薄膜所涉及的中间过程化学反应式, 式(R3)为ALD制备 Al_2O_3 的总反应式:

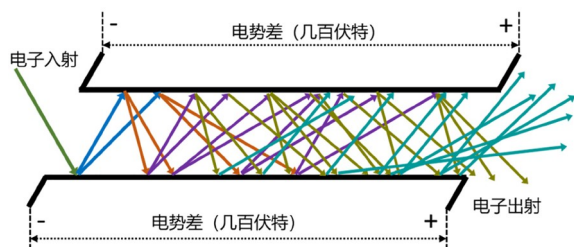
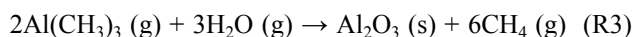
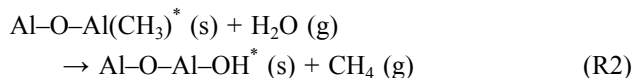
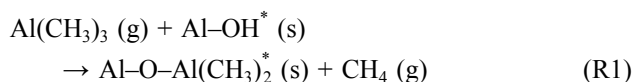
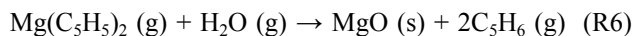
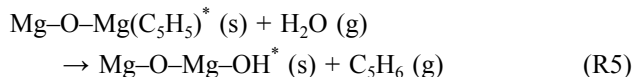
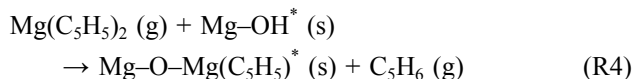


图1 (网络版彩色) 单个微通道内二次电子发射示意图
Figure 1 (Color online) Sketch map of SEE processes in a single microchannel



ALD工艺制备 Al_2O_3 的流程可简述如下: 首先引入三甲基铝并持续0.03 s, 待其与衬底表面的 $-\text{OH}$ 反应充分后(持续时间2 s, 衬底表面最初的 $-\text{OH}$ 由三甲基铝与水蒸气反应制得), 通入载气 N_2 (持续时间10 s)清除该部分反应中生成的副产物甲烷(CH_4); 然后向腔体通入水蒸气, 待其与表面的 $-\text{CH}_3$ 充分反应(持续时间0.03 s), 在表面生成 $-\text{OH}$; 而后再次通入载气 N_2 (持续时间10 s)清除副产物 CH_4 ; 至此为一个循环。

ALD制备 MgO 薄膜的流程与前述过程类似, 但两组化学反应的时间略有不同, 简述如下: 首先引入二茂镁并持续2 s, 反应后生成副产物环戊二烯(C_5H_6 , 沸点 42.5°C), 通入载气 N_2 (持续时间10 s)清除该副产物; 然后向腔体通入水蒸气, 待其与表面充分反应后(持续时间0.02 s), 再次通入 N_2 (持续时间10 s)清除副产物环戊二烯, 至此为一个循环。通过多次重复以上循环过程, 能够得到特定厚度的薄膜制备。式(R4)、(R5)为制备 MgO 所涉及的中间过程化学反应式, 式(R6)为ALD制备 MgO 的总反应式:



在本实验所使用的参数条件下, 每经过一个ALD循环, 薄膜厚度的增量约为0.1 nm, 并且实验表明循环次数越多沉积速率越稳定。实验过程中, 薄膜的厚度可以通过控制ALD的循环次数来精确控制, 本研究将ALD循环的次数分别设置为10、30、50、70、100、300和500次, 在该工艺条件和循环次数下, 预计得到的薄膜厚度分别为1、3、5、7、10、30和50 nm。

(ii) 二次电子发射特性表征方法。 Al_2O_3 和 MgO 薄膜样品均具有一定的绝缘性, 因此该类样品的SEE特性表征过程中, 需要对表面积累的电荷进行中和, 然后使用收集极法进行SEY测试。图2是本研究使用的SEE测试平台的内部结构示意图。该SEE测试设备由电子枪组件(包含测试电子枪以及中和电子枪)、二次电子收集组件(包含内层栅网、外层栅网和收集极)、电压源

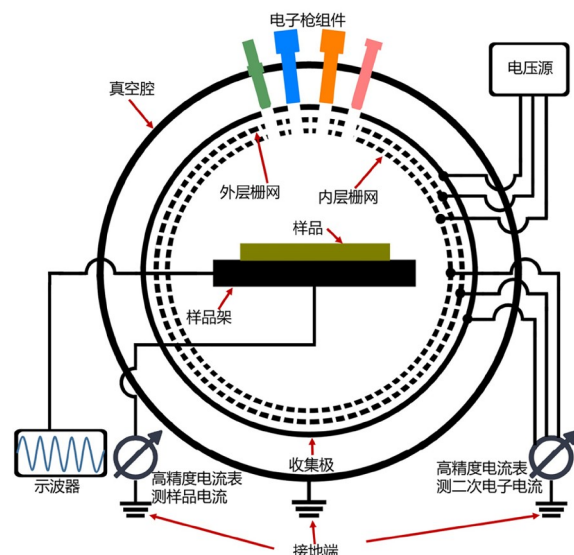


图2 (网络版彩色)二次电子产额测试装置内部结构图
Figure 2 (Color online) Inner structure of the SEY measurement facility

(Keithley 2400, Keithley, 美国)、高精度安培计(Keithley 6485, Keithley)、ADA4817-1型信号放大器单元、示波器(Rigol DS7014, 普源精电, 中国)和超高真空获取系统组成。该设备中外接的信号放大器以及示波器用于进行电流信号放大和脉冲信号监测。设备中内置的高精度电子枪(Kimball 3101D, Kimball, 美国)作为初级电子的产生源, 并连接信号发生器(Rigol DG4102, 普源精电)用于产生脉冲电子束。测量过程中所使用的脉冲电子束的上升和下降时间均为500 ns, 脉冲宽度为10 μs , 电子束流密度为80 nA。束斑大小随电子束能量而有所变化, $E_p=80$ eV时, 束斑直径约为900 μm , $E_p=1500$ eV时, 束斑直径约为80 μm 。表面电荷的中和通过中和电子枪实现, 当表面积累正电荷时, 第一电子中和枪向表面发射低能慢电子(能量 <10 eV)以消除表面正带电; 当表面积累负电荷时, 第二电子中和枪向表面发射能量约为400 eV的电子, 此时SEY通常 >1 , SEE过程使得表面积累的正电荷会对原始的负电荷产生中和作用。通过表面电位计外接的示波器监测表面中和过程, 并判断是否达到中和要求。

使用该设备进行SEY测试的步骤简述如下: 首先将腔室气压抽至低于 10^{-5} Pa, 以达到测试的环境要求; 然后调整测试电子枪出射的脉冲电子束能量, 对样品架进行辐照(不辐照样品), 同时使用外接的高精度电流表对样品电流(I_{SC})和二次电子电流(I_{SEC1})进行监测。其

中, I_{SEC1} 包括内层栅网电流、外层栅网电流和收集极电流. 而后, 将样品移动至电子束聚焦处, 使用相同的电子束流对样品进行辐照, 并测得二次电子电流(I_{SEC2}). 根据基尔霍夫电流定律, 在电路的任何一个节点上, 流入节点所有电流的代数和必须等于流出节点所有电流的代数和, 因此测量过程中的流入电流(即入射电流)等于所有流出电流的代数和(流出电流包括收集极测得的 I_{SEC1} 和 I_{SC}). 经过以上测试, 样品的SEY可以通过式(1)计算得到:

$$\delta = \frac{I_{\text{SEC2}}}{I_{\text{SC}} + I_{\text{SEC1}}}. \quad (1)$$

首先测试了Si片和厚膜 Al_2O_3 、 MgO 样品的SEY曲线, 样品的膜厚为50 nm, 此时所测试的电子能量范围内($E_p < 1500$ eV), 电子不能够穿透厚膜(根据文献[24]计算, $E_p = 1500$ eV时, 电子在 Al_2O_3 中的侵入深度约为18.5 nm, 在 MgO 中的侵入深度约为21.2 nm), 故衬底硅对测试得到的SEY并无贡献, 因此可认为膜厚为50 nm时测得的SEY数据为两种材料的本征SEY. 此外, 使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, Gemini SEM 500, Zeiss, 德国)表征了所制备薄膜样品的截面照片, 以提取样品的厚度信息. 使用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM, Bruker Innova AFM, Bruker, 德国)表征所制备薄膜样品的表面三维形貌及表面粗糙度.

2 结果与讨论

2.1 纳米薄膜形貌及厚度表征

图3(a)~(f)展示了部分 Al_2O_3 和 MgO 薄膜样品的截面图像(SEM图)与表面形貌(AFM图)结果, 不同图像的放大倍数略有差异. 如图3所示, 所制备10和30 nm Al_2O_3 薄膜的实际厚度 H 分别约为10.2和30.2 nm, 而同样循环次数下 MgO 薄膜的 H 分别约为10.6和30.6 nm. 厚度表征结果表明, 所制备薄膜样品的实际厚度与预测厚度相差很小, 说明实验使用的设备及选取的工艺参数均具有可靠性, 且该工艺条件下能够实现每个循环完成后薄膜厚度增加1 nm的薄膜沉积效率. 此外, AFM图像表明, 所制备的薄膜表面起伏程度很小, 大部分区域的平均粗糙度 < 1 nm, 说明所制备的薄膜样品表面较为平整, 也进一步说明使用SEM截面图像提取的薄膜厚度信息具有代表性.

2.2 纳米薄膜结构电子发射特性分析

实验所测得样品的SEY曲线如图4所示, 两组厚度为1 nm薄膜样品的SEY较Si片均有明显增加, 这说明在Si片表面镀覆纳米级的 Al_2O_3 和 MgO 薄膜会引起表面SEY的显著提升, 同时说明材料最表面的物理状态对SEY有较为明显的影响. 图4的测试结果表明, 纳米薄膜结构的SEY随薄膜厚度的增加而增加, 而SEY增量则随薄膜厚度的增加而逐渐减小, 并逐渐趋于0; 当薄

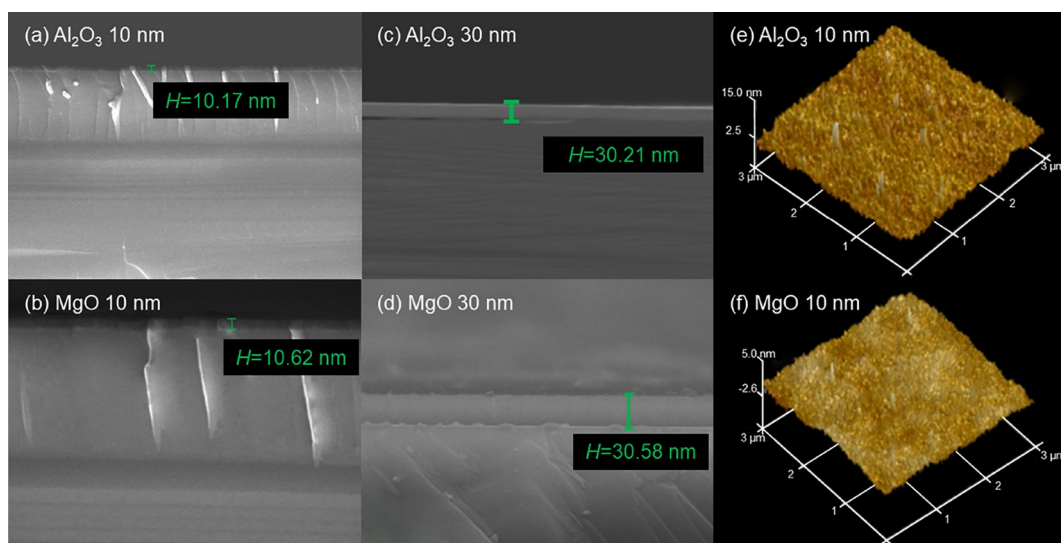


图3 (网络版彩色)部分 Al_2O_3 和 MgO 纳米薄膜样品的截面图像(SEM)(a~d)及表面粗糙度表征(AFM)(e, f)
Figure 3 (Color online) Section images (SEM) (a~d) and surface roughness characterization (AFM) (e, f) for the part of Al_2O_3 and MgO nanofilm samples

膜厚度超过30 nm时, 所测试能量范围内的SEY趋于稳定, 几乎不随厚度变化而变化. 此外, 对于所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 和 MgO/Si 纳米薄膜样品, 对比两种材料薄膜厚度分别为10、30和50 nm时的SEY曲线可知: 当膜厚超过10 nm时, 膜厚的增加几乎不会再对SEY产生明显影响($E_p < 1500$ eV范围内). 产生该现象的物理机制如下: 1500 eV电子轰击 Al_2O_3 、 MgO 时的入射深度分别约为18.5和21.2 nm, 由此可知在初始电子能量即将耗尽的行程末端, 受能量传递而被激发的内二次电子距离表面至少有十几纳米, 这些电子想要出射需要在垂直于表面的方向运动十几纳米, 仅有吸收能量较多、动能较高的受激电子才能运动如此长的距离达到表面, 在到达表面后还需要克服表面势垒才能够出射. 因此, 长的运动路径对于受激电子来说非常难以克服; 对于能量 >1000 eV的电子, 虽然其在行程末端依然能激发内二次电子, 但是这部分内二次电子距离表面较远, 难以出射. 图4中观察到当膜厚超过10 nm, SEY几乎不会再随膜厚的增加而增加, 这也是SEY曲线后半段会产生下降并逐渐趋于平稳的根本原因.

2.3 双层结构二次电子激发过程的理论分析

考虑到使用ALD工艺制备得到的硅片表面介质薄膜较为平整, 其表面粗糙程度在 <1 nm的量级, 且衬底表面也是原子级别的平整度, 因此在理论分析时可以将本实验所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 和 MgO/Si 纳米薄膜近似看作是理想的光滑且薄膜厚度均匀的双层结构. 图5给出了理想双层结构中的SEE过程, 包含初始电子的入射及其在运动路径上激发内二次电子的情形, 以及内二次

电子逃逸出射成为真二次电子的过程. 对于理想双层结构的SEE过程可分为以下两种情形: (1) 初始电子的能量过低时, 该电子不足以穿透顶层的薄膜, 此时仅有顶层薄膜影响样品的SEY, 底层的衬底材料对SEY没有影响; (2) 如果初始电子具有足够高的能量使其能够穿透顶层薄膜、并进入底层衬底中激发内二次电子, 则此时样品的SEY由顶层和底层材料共同决定. 对于上述的情形(1), 仅有顶层薄膜对样品SEY有贡献, 此时在薄膜中被激发的内二次电子如果要逃逸仅需要越过真空/膜所形成的界面1. 而情形(2)中, 底层衬底内被激发的内二次电子如果想要逃逸, 则需要向表面运动并越过膜/衬底形成的界面2以及真空/膜所形成的界面1, 两个界面的影响使得情形(2)中底层衬底内被激发的内二次电子想要逃逸更为困难. 考虑到1条SEY曲线包含不同能量范围内的电子产额信息, 因此双层结构的二次电子产生及逃逸过程, 及其SEY曲线的理论分析, 要比单层纯种材料的SEE特性复杂很多, 下面针对两种情形下的双层结构SEE过程分别进行讨论.

根据文献[35], 理想双层结构的SEY可以用如下的分段函数表示:

$$\delta_t = \begin{cases} P_1 \left(1 - e^{-\frac{d_{m1}}{\lambda_1}} \right), & d_{m1} \leq d_1, \\ P_1 \left(1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda_1}} \right) + P_2 B_1 \left(1 - e^{-\frac{d_2}{\lambda_2}} \right) \left(1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda_1}} \right), & d_{m1} > d_1. \end{cases} \quad (2)$$

式中, P_1 和 P_2 的计算公式如下:

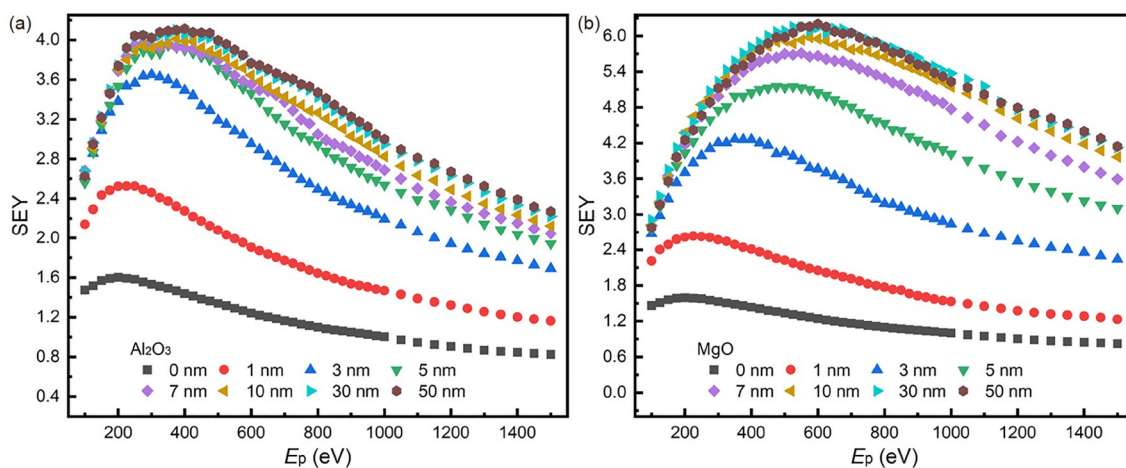


图4 (网络版彩色) Al_2O_3 纳米薄膜(0~50 nm)(a)和 MgO 纳米薄膜(0~50 nm)(b)的SEY测试结果

Figure 4 (Color online) Measured SEY curves of Al_2O_3 nanofilms (a) and MgO nanofilms (b) with 0–50 nm thickness

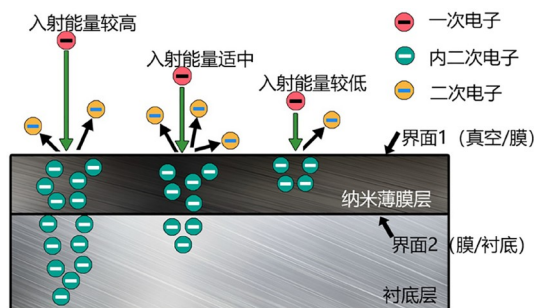


图5 一维情况下理想双层结构的二次电子发射物理过程示意图
Figure 5 Sketch map of SEE physical processes for an ideal double-layer structure in a unidimensional situation

$$P_1 = \frac{B_1}{E_{a1}} (A_1 n)^{\frac{1}{n}} \lambda_1 d_{m1}^{\frac{1}{n}-1}, \quad (3)$$

$$P_2 = \frac{B_{2-1}}{E_{a2}} (A_2 n)^{\frac{1}{n}} \lambda_2 d_2^{\frac{1}{n}-1}, \quad (4)$$

式中, λ_1 和 λ_2 分别表示薄膜层和衬底层中被激发内二次电子的平均自由程, 该参数与材料内部载流子的浓度和迁移率负相关, 也可认为该参数与材料的电导率负相关. E_{a1} 和 E_{a2} 分别表示在薄膜层和衬底层中激发一个内二次电子所需要的平均能量, 该参数在数值上等于将价带电子激发到真空能级所需的能量. B_1 和 B_{2-1} 分别代表电子穿过图5中界面1和界面2的逃逸几率常数, 该参数与材料表面和界面的状态相关. A_1 和 A_2 分别表示薄膜层材料和衬底层材料对初始电子在其内部运动时的阻碍能力, 称为初始电子吸收常数, 该参数与材料的物理密度直接正相关. 参数 n 为半物理模型拟合用幂指数, Young^[36]在1956年给出的 n 值为1.35, 也有其他学者根据实验拟合指出 n 值因SEY曲线的形状而各有差异^[37]. d_{m1} 和 d_2 分别表示初始电子在薄膜层和衬底层中

的最大侵入深度, 其与初始电子刚进入材料内部时所具有的能量直接正相关, 与材料的物理密度相关参数 A 直接负相关, d_{m1} 的计算公式如下:

$$d_{m1} = \frac{E_p^n}{A_1 n}, \quad (5)$$

参数 d_2 的计算需要考虑初始电子达到界面2时的剩余能量, 因此根据式(5), d_2 的计算公式如下:

$$d_2 = \frac{E_p^n - A_1 n d_1}{A_2 n}, \quad (6)$$

式中, d_1 表示薄膜层厚度. 此外, 对于能够穿透薄膜的初始电子, 根据初始电子的能量损失过程, 能够推导得到, 总SEY中有顶层薄膜和底层衬底贡献的SEY部分, 分别用 δ_1 和 δ_2 表示, 计算公式如下:

$$\delta_1 = P_1 \left(1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda_1}} \right), \quad (7)$$

$$\delta_2 = \delta_{2-1} f_1(d_1) = P_2 B_1 \left(1 - e^{-\frac{d_2}{\lambda_2}} \right) e^{-\frac{d_1}{\lambda_1}}. \quad (8)$$

要对双层结构SEY和薄膜厚度的关系进行理论分析, 首先需要对组成双层结构中两种材料的SEY曲线进行拟合, 这里使用Dionne^[38]在1973年综述的经典SEE半物理理论模型分别对厚膜 Al_2O_3 、 MgO 和 Si 片的SEY进行拟合:

$$\delta = \frac{B}{E_a} (A n)^{\frac{1}{n}} \lambda d_m^{\frac{1}{n}-1} \left(1 - e^{-\frac{x}{\lambda}} \right). \quad (9)$$

使用式(9)进行拟合得到的厚膜 Al_2O_3 (30 nm)、 MgO (30 nm)和 Si (0 nm)片的SEY曲线如图6所示. 拟合所使用的参数如表1所示, 其中 E_a 为二次电子激活能(材

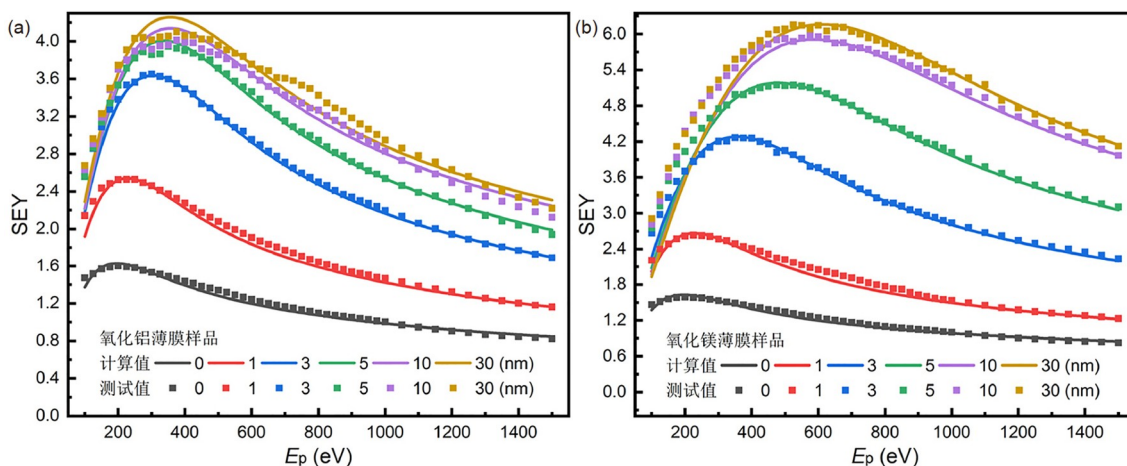


图6 Al_2O_3 (0~30 nm) 纳米薄膜结构(a)和 MgO (0~30 nm) 纳米薄膜结构(b) SEY的理论计算值
Figure 6 Calculated SEY curves of Al_2O_3 (0~30 nm) (a) and MgO (0~30 nm) (b) nanofilm structures

表 1 Si、Al₂O₃、MgO 三种材料SEY曲线拟合参数

Table 1 Fitting parameters of SEY curves for Si, Al₂O₃, and MgO

材料	A	B	λ	E_a (eV)
Si	2400	0.064	0.2	3.15
Al ₂ O ₃	3000	0.202	1.0	9.06
MgO	3500	0.227	1.3	9.16

料电子亲和能与禁带宽度之和), 表示将价带中的电子激发到真空能级所需的最小能量. 平均自由程参数 λ 表示内二次电子的运动能力, 根据半导体的载流子理论^[39], 导体材料内部有很多自由载流子运动, 内二次电子运动过程中受到自由载流子的散射, 因此导体的 λ 值较小. 相反, 绝缘材料中的自由载流子浓度很低, 因此介质的 λ 值较大. 参数 A 和 B 的数值与其物理意义相关, 并最终由3种材料SEY测试曲线的拟合结果来确定. 在拟合曲线的基础上, 可以用式(2)对实验中纳米薄膜结构的SEY进行理论计算. 图6给出了式(2)计算得到的不同厚度Al₂O₃和MgO薄膜的SEY曲线. 式(2)的双层结构SEY计算公式在 $E_p > 300$ eV的范围内能够较好地匹配不同厚度纳米薄膜样品的SEY曲线, 说明该双层结构SEY理论公式能够定量地解释纳米膜层厚度对于表面SEY的影响规律, 同时说明该理论对特定厚度纳米薄膜SEY的预测是准确的.

以上的实验和理论工作针对在低SEY衬底(Si)上镀覆高SEY纳米薄膜(Al₂O₃和MgO)的情况开展. 为了进一步验证双层结构二次电子发射特性受表面膜层厚度的影响规律, 这里选用在高SEY衬底上镀覆低SEY纳米薄膜进行验证. 研究选取了高SEY的MgO作为衬底层, 在该衬底层上实现了一系列厚度递增的Al₂O₃纳米薄膜, 由图4可知, 在1500 eV的测试范围内, 相同厚度Al₂O₃薄膜的SEY比MgO薄膜更低. 实验中先在Si片上使用ALD工艺制备了6组20 nm厚的MgO, 然后使用ALD工艺在其中5组样品表面制备了厚度分别为1、2、3、4和20 nm的Al₂O₃薄膜. 图7展示了制备的不同厚度Al₂O₃/MgO纳米薄膜结构的SEY测试结果, 同时展示了式(9)拟合得到的20 nm厚Al₂O₃和MgO膜的SEY拟合曲线, 以及式(2)计算得到的其他4组Al₂O₃/MgO纳米薄膜样品的SEY曲线. 结果表明, 薄膜厚度越大, SEY越小且越趋近于上层薄膜的SEY, 同时衬底的影响越小. 此外, 对于高SEY衬底上镀覆低SEY薄膜形成的双层结构, 式(2)的双层结构SEY计算公式依然能够得到较为符合实际情形的结果, 说明了该理论方法的准确性.

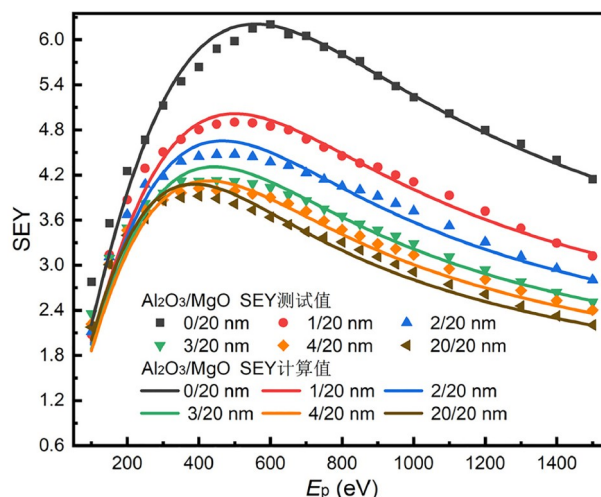


图 7 Al₂O₃/MgO纳米薄膜双层结构SEY曲线的测试值和拟合计算值
Figure 7 Measured and calculated SEY curves of Al₂O₃/MgO double-layer nanofilm structures

3 结论

本研究通过ALD工艺和SEY测试实验, 分析了薄膜厚度递增情况下Si基Al₂O₃和MgO纳米薄膜的二次电子发射特性变化规律, 并针对纳米薄膜厚度对SEY的影响规律开展了详尽的理论研究. 通过实验和理论研究成果可以得出以下结论: (1) 随着薄膜厚度的增加, Al₂O₃/Si、MgO/Si纳米薄膜样品SEY逐渐趋于薄膜材料的本征SEY, 且随薄膜厚度的增加, 衬底对样品SEY的影响程度逐渐变小; (2) 基于双层结构的二次电子半物理理论能够用于定量解释Al₂O₃/Si、MgO/Si以及Al₂O₃/MgO三种纳米薄膜结构中薄膜厚度对结构整体SEY的影响, 仿真计算结果与实验现象具有较好的一致性; (3) 纳米薄膜结构中, 电子能量的增加会诱发衬底层中内二次电子的出射, 而膜厚增加会致使衬底层中受激发的电子运动路径变长, 因此衬底对SEY的影响程度随入射电子能量增大而变大, 随膜厚增大而变小. 本工作用ALD工艺制备了厚度均匀、表面粗糙度小、电子产额水平高、SEY特性稳定的纳米级Al₂O₃和MgO超薄膜, 能够作为理想的微通道板电子发射功能层材料. 此外, 本文深入研究了典型Al₂O₃/Si、MgO/Si和Al₂O₃/MgO三种纳米薄膜所形成双层结构中薄膜厚度对SEY的影响, 通过双层结构理论揭示了纳米级介质薄膜结构中薄膜层和衬底层分别引起SEY变化的物理机制, 实验结果验证了双层结构SEY理论的适用性. 本工作对于使用纳米级高SEY介质薄膜作为电子倍增器中打拿极的研究具有重要的理论指导意义和实际应用价值.

参考文献

- 1 Seiler H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *J Appl Phys*, 1983, 54: R1–R18
- 2 Sauli F. The gas electron multiplier (GEM): Operating principles and applications. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A-Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2016, 805: 2–24
- 3 Xia L S, Yang A M, Chen Y, et al. Multi-pulsed intense electron beam emission from velvet, carbon fibers, carbon nano-tubes and dispenser cathodes. *Chin Phys C*, 2010, 34: 1733–1737
- 4 Leskovar B. Microchannel plates. *Phys Today*, 1977, 30: 42–49
- 5 Wiza J L. Microchannel plate detectors. *Nucl Instrum Methods*, 1979, 162: 587–601
- 6 Vaughan J R M. Multipactor. *IEEE Trans Electron Devices*, 1988, 35: 1172–1180
- 7 Kishek R A, Lau Y Y. Multipactor discharge on a dielectric. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 193–196
- 8 Guo Z Y, Liu Y D, Qin Q, et al. Studies on electron cloud instability in the BEPC (in Chinese). *High Energy Phys Nucl Phys*, 2006, 30: 102–104 [国智元, 刘瑜冬, 秦庆, 等. BEPC中的电子云不稳定性研究. *高能物理与核物理*, 2006, 30: 102–104]
- 9 Cimino R, Demma T. Electron cloud in accelerators. *Int J Mod Phys A*, 2014, 29: 1430023
- 10 Li S T, Li G C. Dielectric charging research status and prospect (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 990–1003 [李盛涛, 李国倡. 空间介质充放电研究现状及展望. *科学通报*, 2017, 62: 990–1003]
- 11 Wang D, Cai Y H, Mao Z S, et al. Evolution of dielectric surface potential induced by electron beam radiation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 212–220 [王丹, 蔡亚辉, 茅张松, 等. 电子束辐照诱导介质表面带电演化过程. *科学通报*, 2022, 67: 212–220]
- 12 Engstrom R W. Multiplier photo-tube characteristics: Application to low light levels. *J Opt Soc Am*, 1947, 37: 420–431
- 13 Liss R H, Lindsay D B, Catchpole C E. Rapid generation of whole-body radioautograms with microchannel plate electron image amplifiers. *Nature*, 1973, 242: 523–525
- 14 Feller W B, White P L, White P B, et al. Microchannel plate special nuclear materials sensor. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A-Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2011, 652: 25–28
- 15 O'Mahony A, Craven C A, Minot M J, et al. Atomic layer deposition of alternative glass microchannel plates. *J Vac Sci Technol A*, 2016, 34: 01A128
- 16 Wang D, Cai Y, He Y, et al. Electron emission properties of silver oxide and its impact on the secondary emission yield of air-exposed silver. *Results Phys*, 2022, 33: 105231
- 17 Wang D, He Y, Ye M, et al. Secondary electron emission characteristics of nanostructured silver surfaces. *J Appl Phys*, 2017, 122: 153302
- 18 Valizadeh R, Malyshev O B, Wang S, et al. Low secondary electron yield engineered surface for electron cloud mitigation. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 231605
- 19 Wang D, Ye M, Feng P, et al. An effective reduction on secondary electron emission yield of gold coated surfaces by laser etching (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2019, 68: 067901 [王丹, 叶鸣, 冯鹏, 等. 激光刻蚀对镀金表面二次电子发射的有效抑制. *物理学报*, 2019, 68: 067901]
- 20 Le Pimpec F, Kirby R E, King F K, et al. The effect of gas ion bombardment on the secondary electron yield of TiN, TiCN and TiZrV coatings for suppressing collective electron effects in storage rings. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A-Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2006, 564: 44–50
- 21 Zhou F, Zhang Q, Wang F, et al. Surface characterization and secondary electron emission properties of alumina containing MgO film on Ag-Mg-Al alloy. *Metals*, 2018, 8: 570
- 22 Zhu X, Guo J, Cao W, et al. Theoretical and experimental investigation of secondary electron emission characteristics of ALD-ZnO conductive films. *J Appl Phys*, 2020, 128: 065102
- 23 Henrich V E, Fan J C C. High-efficiency secondary-electron emission from sputtered MgO-Au cermets. *Appl Phys Lett*, 1973, 23: 7–8
- 24 Rajopadhye N R, Bhoraskar S V. Secondary electron emission of sputtered alumina films. *Pramana*, 1985, 25: 327–334
- 25 Song B P, Shen W W, Mu H B, et al. Measurements of secondary electron emission from dielectric window materials. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2013, 41: 2117–2122
- 26 Lei Y J, Xiao D Q, Tang B H. Character and measurements of secondary electron emission coefficients for aluminacermets (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34: 713–716 [雷杨俊, 肖定全, 唐兵华. 氧化铝陶瓷表面二次电子发射特性及测量. *硅酸盐学报*, 2006, 34: 713–716]
- 27 Suharyanto, Yamano Y, Kobayashi S, et al. Secondary electron emission and surface charging evaluation of alumina ceramics and sapphire. *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, 2006, 13: 72–78
- 28 Choi E H, Lim J Y, Kim Y G, et al. Secondary electron emission coefficient of a MgO single crystal. *J Appl Phys*, 1999, 86: 6525–6527
- 29 Prodanovic V, Chan H W, Mane A U, et al. Effect of thermal annealing and chemical treatments on secondary electron emission properties of atomic layer deposited MgO. *J Vac Sci Technol A*, 2018, 36: 06A102

- 30 Lee J, Jeong T, Yu S G, et al. Thickness effect on secondary electron emission of MgO layers. [Appl Surf Sci](#), 2001, 174: 62–69
- 31 Manalio A A, Burin K, Rothberg G M. More efficient channel electron multiplier by coating of the cone with a high secondary electron yield material. [Rev Sci Instrum](#), 1981, 52: 1490–1492
- 32 Vink T J, Balkenende A R, Verbeek R G F A, et al. Materials with a high secondary-electron yield for use in plasma displays. [Appl Phys Lett](#), 2002, 80: 2216–2218
- 33 Ohtsu Y, Fujita H. Production of high-density capacitively coupled radio-frequency discharge plasma by high-secondary-electron-emission oxide. [Appl Phys Lett](#), 2004, 85: 4875–4877
- 34 Cao W, Wang B, Yang Y, et al. Secondary electron emission characteristics of the Al₂O₃/MgO double-layer structure prepared by atomic layer deposition. [Ceram Int](#), 2021, 47: 9866–9872
- 35 Wang D, He Y, Guo J, et al. Investigation on secondary electron emission characteristics of double-layer structures. [J Appl Phys](#), 2021, 129: 093304
- 36 Young J R. Penetration of electrons and ions in aluminum. [J Appl Phys](#), 1956, 27: 1–4
- 37 Lane R O, Zaffarano D J. Transmission of 0–40 keV electrons by thin films with application to beta-ray spectroscopy. [Phys Rev](#), 1954, 94: 960–964
- 38 Dionne G F. Effects of secondary electron scattering on secondary emission yield curves. [J Appl Phys](#), 1973, 44: 5361–5364
- 39 Simon M S, Kwok K N. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley, 2006

Summary for “基于原子层沉积的氧化铝和氧化镁纳米薄膜二次电子发射特性”

Secondary electron emission of Al₂O₃ and MgO nanofilms fabricated by atomic layer deposition

Xiangping Zhu^{1,2*}, Dan Wang³, Hui Wang^{4,5}, Rundong Zhou^{1,2}, Xiangxin Li¹, Yunfan Hong¹, Chuan Jin¹, Yonglin Wei¹, Chaopeng Luo^{4,5} & Wei Zhao^{1,2*}

¹ Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ School of Microelectronics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

⁴ Science and Technology on Near-Surface Detection Laboratory, Wuxi 214035, China;

⁵ The Fifth Institute of Army Academy, Wuxi 214035, China

* Corresponding authors, E-mail: xpzhu@opt.ac.cn; weiz@opt.ac.cn

Electron multiplier devices are widely applied in many electronic instruments like mass spectrometers and atomic clocks. It is considerably crucial for a multiplier to possess a high electron gain, and this index can be directly determined by secondary electron yield (SEY) of the dynodes. Al₂O₃ and MgO possess a relatively high SEY level among majority of dynode materials, and their film products are excellent dynode candidates. Whereas, for some multipliers like microchannel plate (MCP), only an ultrathin film of several nanometers is allowed to be coated onto the inner wall of the micro channels to avoid the variation of the channel diameter. Therefore, SEY characteristics of the ultrathin films are necessary to be figured out. Here, by using the technology of atomic layer deposition, 7 groups of ultrathin Al₂O₃ and MgO nanofilms with increase thickness (1, 3, 5, 7, 10, 30, and 50 nm) are fabricated on silicon (Si) substrates. As well as, 5 groups of Al₂O₃ nanofilms (1, 2, 3, 4, and 20 nm) are deposited on MgO film (20 nm) substrate. Surface composition, morphology, film thickness, and SEY have been characterized in detail. Via the experiments, it is found that SEY of the Al₂O₃/Si and MgO/Si samples largely depends on the film thickness, namely, SEY increases obviously as the film thickness rises, meanwhile, the increment of SEY decreases gradually. The SEY tendency indicates that the effect of top film on SEY becomes enhanced, and the influence of bottom substrate on SEY becomes weakened. When the film thickness increases beyond 30 nm, SEY increment approaches to 0, and SEY tends to be saturated. This phenomenon demonstrates that the penetration depth of incident electrons is less than the film thickness under the circumstances. To interpret the experimental results, the SEE semi-physical theory developed for double layer structures is utilized. The calculation results indicate that the film thickness has a remarkable impact on SEY, especially when the incident energy becomes lower and the film becomes thicker, the results also reveal that the dielectric surface film possesses a great ability to modulate the surface SEY. However, SEY becomes less dependent on film thickness as the incident energy increases, and it results from the increase of penetration depth for the incident electrons. This work reveals the mechanism of the SEE characteristics for ultrathin Al₂O₃ and MgO nanofilms, which is of great significance for the subsequent research on the use of nanoscale high SEY dielectric films as the SEE functional layer in electron multipliers.

secondary electron, nanofilm, alumina, magnesium oxide, double-layer structure

doi: [10.1360/TB-2022-0175](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0175)