

基于 PS 球的银微米结构制备及二次电子发射性能

胡天存^{1,2}, 崔万照², 鲍艳³, 马建中³, 曹猛¹

(1. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

(2. 中国空间技术研究院 空间微波技术重点实验室, 陕西 西安 710100)

(3. 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 金属材料的二次电子发射是空间微波部件发生微放电效应的重要机制, 微放电效应是航天器有效载荷射频功率增大的限制因素。本实验通过在金属银表面构造大尺度聚苯乙烯 (PS) 微球阵列制备微米尺度的银膜陷阱结构, 实现对二次电子发射的抑制。重点研究了 PS 微球自组装方法对自组装效果的影响及镀银方式对银膜陷阱结构形貌的影响, 并对利用 PS 微球构造的银膜陷阱结构的二次电子发射性能进行研究。结果表明: 蒸发沉积法中的单基片法可有效实现 PS 微球的自组装, 电化学沉积法镀银可获得银膜陷阱结构, 且该银膜陷阱结构的二次电子发射系数最大值从 2.2 降低至 1.6。

关键词: 微放电; 二次电子发射; 聚苯乙烯; 陷阱结构

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2702-06

微放电效应是发生在两个金属表面之间或者是单个介质表面上的一种真空谐振放电现象, 又被称为二次电子倍增效应。它通常是由部件中传输的射频电场所激发, 在射频电场中被加速而获得能量的电子撞击表面产生二次电子而形成的^[1]。微放电是一种重要的失效机制, 它影响着许多系统的正常工作, 比如卫星有效载荷系统、空间微波定向传输系统、高能粒子加速器、可控核聚变装置及真空高功率射频器件等^[2]。当真空设备中发生微放电效应时, 常常会损害系统设备, 具体危害通常表现在以下几方面: (1) 使谐振类设备失谐, 导致所传输的微波信号失调。(2) 导致金属内部气体逸出, 产生更严重的气体放电。发生微放电效应以后, 便会使设备排气, 产生气体放电。气体放电相对于微放电效应会发射出更多的能量, 从而导致部件损坏或从根本上毁坏整个系统。(3) 产生靠近载波频率的窄带噪声。(4) 部件表面会由于微放电效应而产生电子侵蚀, 造成部件性能下降或系统的总体功能失效。

目前抑制微放电的方法主要有以下几种: (1) 充气加压法。在微波部件内部填充一定压力的惰性气体破坏微放电产生的真空必要条件。但在空间环境中, 大功率微波部件难以做到完全密封, 大大限制了该方法在航天器大功率微波部件中的应用。(2)

增大 $f \times d$ 法。通常情况下, 微波信号的频率与部件间隙尺寸的乘积 ($f \times d$) 越大, 微放电阈值越高, 因此工程中常采用增大间隙尺寸 d 的办法提高微放电阈值, 但该方法同时增加了微波部件的体积和质量, 而且有时受电性能的限制, 无法改变部件的间隙尺寸。(3) 介质填充法。在微波部件内局部填充介质, 降低电子的平均自由程, 等效扩大间隔尺寸, 但该方法同时增大了部件的损耗, 降低了 Q 值, 而且只适用于较低频段。

随着卫星有效载荷系统向更大功率、更高频段、更小体积的方向发展, 传统抑制微放电效应的方法很难继续应用。如何在不改变卫星大功率微波部件结构设计的前提下, 提高其微放电阈值成为一个重要的研究方向。许多的通过表面处理抑制微放电效应, 例如 Cr、CrN、TiCr^[3]、Cr₂O₃^[4]、碳^[5]及 TiN^[6], 其目的是抑制微放电效应, 但这些材料对微波器件引入的插损较大。Pivi 等通过仿真发现在金属表面构造沟槽状结构, 使电子在沟槽状结构内部多次反射, 可以显著降低金属表面的二次电子发射系数 (SEY), 而且沟槽状陷阱结构的深宽比越大, SEY 的抑制幅度越大^[7]。研究人员发现微孔结构的 SEY 特性主要受到微孔形貌及表面孔隙率影响^[8]。因此如何在部件表面构筑更小尺寸的陷阱结构 (如微纳米尺度的结构), 在不明显影

收稿日期: 2016-09-15

基金项目: 空间微波技术重点实验室基金资助 (9140C530101130C53013, 9140C530101140C53231)

作者简介: 胡天存, 男, 1983 年生, 博士生, 西安交通大学电子与信息工程学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-89253206, E-mail: tchu99@163.com

响器件使用性能的前提下，实现对部件表面 SEY 的抑制，是目前研究的一大热点。

本实验提出利用聚苯乙烯 (PS) 微球作模板，并结合电化学沉积法在镀银铝合金表面实现银膜微米结构的构筑。首先在镀银铝合金表面通过胶体球自组装法构筑 PS 微球模板；然后通过电化学沉积在 PS 微球间隙镀银，再除去模板，最终实现镀银铝合金表面银膜陷阱结构的构筑。采用 PS 微球作模板构筑银膜微米结构，可通过对模板形貌和分布的调节以及对镀银工艺的有效控制，实现更小尺寸银膜微米结构的构筑，以期在不明显恶化器件或系统性能的前提下，显著抑制部件表面的 SEY，提高大功率微波部件的微波放电阈值。

1 实验

1.1 药品与仪器

本实验用的药品包括无水乙醇、丙酮、二水合醋酸锌、六水合硝酸锌、聚乙烯亚胺-600、硝酸银、去离子水、镀银铝合金、PS 分散液。所用仪器如表 1 所示。

1.2 镀银铝合金表面 PS 微球的自组装

分别采用界面自组装-Langmuir-Blodgett 技术、界面自组装-直接蒸发溶剂法和蒸发沉积法 3 种方法进行 PS 微球的自组装。

界面自组装-Langmuir-Blodgett 技术：通过超声分散配制质量浓度为 1% 的 PS 微球水悬浮液，然后通过下述两种方法将 PS 微球在镀银铝合金表面进行自组装。方法一：用胶头滴管吸一滴 PS 悬浮液滴于一片呈 45°角放置、并经 piranha 溶液 (98% H_2SO_4 :37% H_2O_2 =7:3) 亲水化处理的载玻片上。静置 30 s 后，将表面附有 PS 微球的载玻片浸入事先配置好的、质量分数为 1% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液中，此时 PS 微球会脱离载玻片并在 SDS 溶液表面形成单分子层分布；取一

块干净的镀银铝合金样片迅速地“pick-up”溶液表面的 PS 微球；溶液表面的 PS 微球将在镀银铝合金表面形成单层分布，最后将样片置于 100 °C 的烘箱中干燥。方法二：取一片经亲水化处理，且裁剪过的载玻片置于培养皿中央，加入去离子水至水面刚超过载玻片边缘处。用胶头滴管吸取 PS 微球悬浮液并滴于载玻片上，此时 PS 微球自发向去离子水表面扩散并进行单层膜自组装。向自组装 PS 微球的液面滴加一滴 1% 的 SDS 溶液，将 PS 微球单层膜进行压缩。取一块洁净的镀银铝合金样片将自组装的 PS 微球单层膜捞起，最后将样片置于 100 °C 的烘箱中干燥。

界面自组装-直接蒸发溶剂法：通过超声分散配制质量浓度为 1% 的 PS 微球的无水乙醇悬浮液，然后将镀银铝合金样片水平放置于培养皿中，在其表面覆盖一层 2 mm 厚的水膜，使用 5 mL 针管滴加 1~3 滴 PS 微球的无水乙醇悬浮液。此时，PS 微球将在水-气界面自组装成单层薄膜。分别采用加热板 60 °C 加热、150 W 微波加热和自然挥发 3 种方式使镀银铝合金样片表面的溶剂挥发干，将样片转移至 100 °C 烘箱中继续干燥。

蒸发沉积法：通过超声分散配制质量浓度为 0.20% 的 PS 微球的无水乙醇-水悬浮液，然后取洁净的镀银铝合金样片置于 40 mm×25 mm 的称量瓶中，样片分别按照图 1 所示方法进行放置 (根据所需样片的数目分为单基片法和双基片法)；向称量瓶中注入 PS 微球悬浮液至淹没样片；将装置置于一定温度的烘箱中待溶剂蒸发完，取出样片，使用蒸馏水冲洗干净后 100 °C 烘干。

1.3 银膜的构筑

在镀银铝合金表面 PS 微球模板的存在下，采用磁控溅射法和电化学沉积法两种工艺构筑银膜。

磁控溅射法：准备磁控溅射镀膜设备，预热 5 min；打开真空室，将表面负载 PS 微球的样片正面向上置

表 1 实验所用的仪器及型号

Table 1 Instrument and model used in the experiment

Instrument	Model
Ultrasonic cleaner	JY98-3D
Ultrasonic cell crusher	JY98-3D
UV lamp	ULTRA VITALUX
Constant voltage stationary stream power source	PS-303D
Field emission scanning electron microscope	S-4800
Digital multimeter	UT58
Secondary electron emission yield measurement system	Non-standard

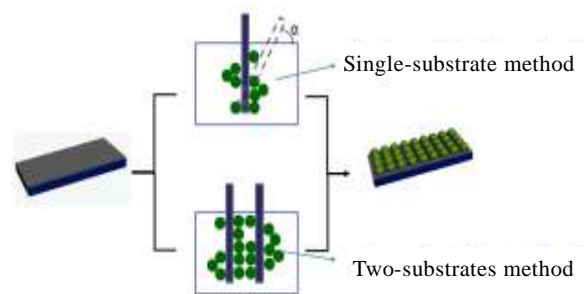


图 1 蒸发溶剂法进行 PS 微球自组装的示意图

Fig.1 Schematic diagram of self-assembly of PS microspheres via a solvent evaporation method

于样品台上，关闭真空室，打开真空泵抽真空至 1.0×10^{-3} Pa，打开流量计，控制氩气流速为 20~40 mL/min；打开磁控溅射靶电源，调节功率至 100~200 W，开始溅射镀膜，镀膜时间控制在 10~30 min；依次关闭流量计、机械泵，并打开放针阀缓慢向真空室中放入空气，当真空室压力与大气压平衡后，打开真空室，取出样品。

电化学沉积法：以表面负载有 PS 微球的样片为阴极，等面积的银箔为阳极，面间距离 2.5 cm 进行固定后，浸入 50 mL 浓度为 0.01 mol/L 硝酸银的水-无水乙醇（体积比为 2:8）溶液中，调节沉积电压或电流，电化学沉积镀银一定时间，然后取出样片，去离子水清洗干燥。

2 结果与讨论

2.1 PS 微球自组装方法对自组装效果的影响

图 2 为采用界面自组装-Langmuir-Blodgett 法自组装 PS 微球的 SEM 照片。从图 2a 可以看出，采用方法一进行 PS 微球的自组装，PS 微球在镀银铝合金表面分布不太均匀，且 PS 微球之间存在黏结。这主要是由于 PS 微球单层膜是悬浮于 SDS 溶液表面的，在 PS 微球单层膜转移过程中，由于毛细作用存在于 PS 微球间隙的 SDS 溶液一并被转移到镀银铝合金表面，后经挥发便形成了如图所示形貌的 PS 微球膜。采用方法二进行 PS 微球的自组装，PS 微球单层膜悬浮于去离子水表面，这时使用镀银铝合金样片转移 PS 微

球单层膜时，由于样片自身的疏水性较强，阻碍了样片与 PS 微球悬浮液的接触，故最终 PS 微球在镀银铝合金样片表面的负载情况如图 2b 所示更加不均匀，但此时 PS 微球间的黏结情况消失。

采用界面自组装-直接蒸发溶剂法自组装 PS 微球的扫描电镜照片见图 3 所示。对比图 3a、3c、3e 可以

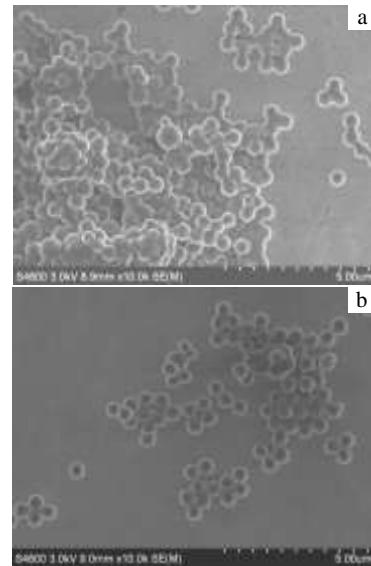


图 2 采用界面自组装-Langmuir-Blodgett 法自组装 PS 微球的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of PS microspheres self-assembled via interfacial assembly Langmuir-Blodgett technique: (a) method one and (b) method two

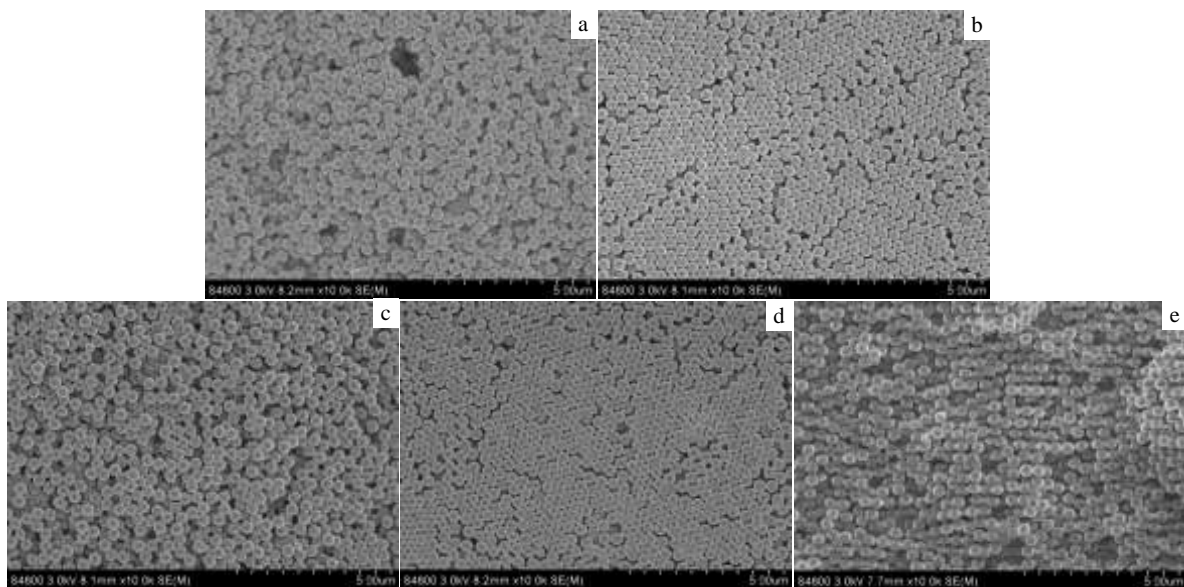


图 3 采用界面自组装-直接蒸发溶剂法自组装 PS 微球的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of PS microspheres self-assembled via interfacial assembly-direct solvent evaporation with 60 °C heating (a, b), 150 W microwave heating (c, d), and natural evaporation (e); (b, d) PS microspheres self-assembled after process optimization

看出, 分别采用加热板 60 °C 加热、150 W 微波加热和自然挥发 3 种方式进行 PS 微球的自组装, 最终 PS 微球在镀银铝合金表面都呈多层分布。其中, 采用自然挥发法自组装的 PS 微球在镀银铝合金样片表面的分布均匀性差于其它两种溶剂蒸发法自组装的 PS 微球, 且自然挥发法的工艺时间较长, 无法满足实际生产的需求。因此, 仅对加热板加热和微波加热两种方式进行优化, 其 SEM 照片分别如图 3b、3d 所示, 由图可知两种工艺都可实现 PS 微球在镀银铝合金表面的均匀自组装, 但所组装的 PS 微球均呈多层分布, 难以对层数进行有效调控。

图 4 为采用蒸发沉积法自组装 PS 微球的 SEM 照片。对比图 4a、4b 可以看出, 采用单基片法和双基片法两种蒸发沉积方式自组装的 PS 微球在镀银铝

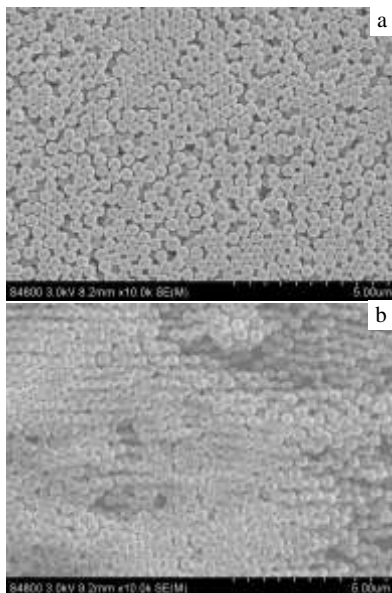


图 4 采用蒸发沉积法自组装 PS 微球的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of PS microspheres self-assembled via single-substrate (a) and two-substrate (b) vapor deposition

合金样片表面的分布情况基本相似, 且都呈多层分布。其中, 采用单基片法得到的 PS 微球自组装更加均匀。

综合比较图 2~图 4, 可知采用界面自组装-Langmuir-Blodgett 法较难实现 PS 微球在疏水性强的镀银铝合金样片表面的均匀负载, 采用界面自组装-直接蒸发溶剂法虽可经过工艺调节实现 PS 微球在镀银铝合金表面的均匀负载, 但较难实现对 PS 微球层数的有效调控, 采用蒸发沉积法可实现 PS 微球在镀银铝合金样片表面的均匀负载。另据文献报道通过对样片角度、PS 微球悬浮液浓度等工艺参数进行调节可实现 PS 微球自组装的有效控制, 且由于单基片法较双基片法负载的 PS 微球更加均匀, 故后期主要采用蒸发沉积法中的单基片法进行 PS 微球在镀银铝合金样片表面的自组装。

2.2 镀银方式对陷阱结构形貌的影响

采用如图 5a 所示密度的 PS 微球模板进行磁控溅射镀膜, 从镀膜后的扫描电镜照片 (见图 5b) 可以看出, 靶材颗粒均匀的沉积在 PS 微球间隙及表面, 其中微球尺寸在镀膜后增大了将近 200 nm。然而, 当使用四氢呋喃腐蚀 PS 微球模板时, 半个小时后即发现块状的镀膜脱落, 最终样片的表面形貌如图 5c 所示。这主要是由于通过磁控溅射法得到的镀膜彼此间的结合力强于其与镀银铝合金衬底间的结合力, 因而当使用四氢呋喃溶胀 PS 微球时, 镀膜受到 PS 微球膨胀力的影响发生整体脱落。

通过电化学沉积法构筑银膜, 镀银前、后及除模板后样品的 SEM 照片如图 6 所示。对比图 6a、6b 镀银前后样品的形貌可以看出, 通过电化学沉积法构筑的银膜呈片状结构穿插于 PS 微球之间, 且片状结构的尺寸大于作为模板的 PS 微球。使用四氢呋喃溶胀并去除 PS 微球后的样品形貌见图 6c, 可以看出 PS 微球模板已被完全除去, 衬底表面只剩下片状结构的银,

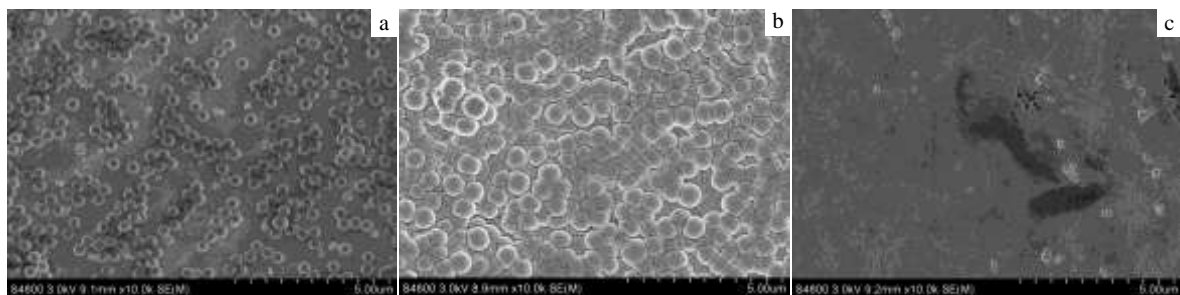


图 5 以 PS 微球为模板通过磁控溅射法镀膜前、镀膜后、除模板后的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of silver film constructed before (a), after (b) magnetron sputtering and removal of template (c) with PS microspheres as the template

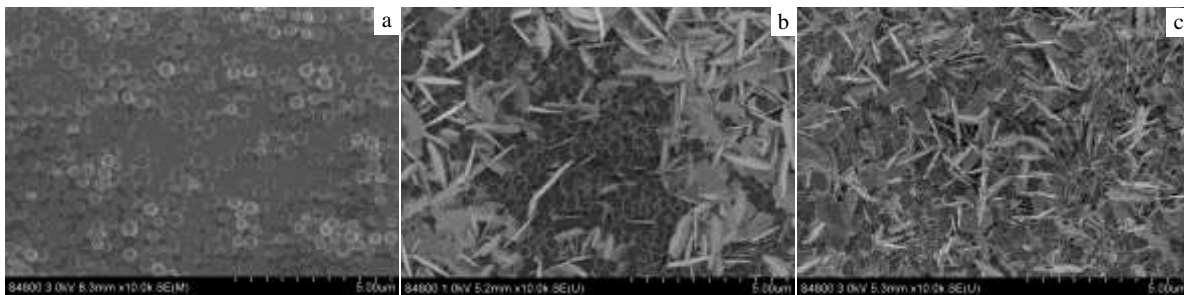


图 6 以 PS 微球为模板通过电化学沉积法镀膜前、镀膜后、除模板后的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of silver film constructed before (a), after (b) electrochemical deposition and removal of template (c) with PS microspheres as the template

说明采用电化学沉积法基于 PS 微球模板镀银并构筑陷阱结构是可行的。

2.3 陷阱结构的二次电子发射性能

图 7 为在片状银膜基础上构筑银膜陷阱结构以及传统工艺镀银涂层的 SEY 特性曲线。从图 7 可以看出，片状银膜基础上构筑的陷阱结构的镀银铝合金二次电子发射系数的平均值在 1.6 左右。与传统镀银工艺表面的二次电子发射系数相比，本实验提出的工艺方法的二次电子发射系数降低了 25%，这可能是因为片状银膜基础上构筑的银膜陷阱，可在一定程度上将二次电子束缚在其内部，因此片状银膜基础上构筑的陷阱结构的镀银铝合金的二次电子发射系数有了降低。

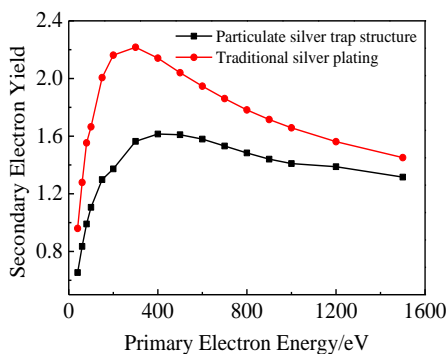


图 7 片状银膜基础上构筑银膜陷阱结构及传统工艺镀银涂层的 SEY 特性曲线

Fig.7 SEY characteristics of particulate silver trap structures and traditional silver plating

1) 采用蒸发沉积法可实现 PS 微球在镀银铝合金样片表面的均匀负载，构筑的银膜呈片状结构穿插于 PS 微球之间，且片状结构的尺寸大于作为模板的 PS 微球。

2) 通过二次电子发射系数测试系统发现该银膜陷阱结构的二次电子发射系数最大值从 2.2 降低至 1.6，为空间微波部件微放电及二次电子发射抑制提供了一种有效的表面处理方法。

参考文献 References

[1] Cui Wanzhao(崔万照), Yang Jing(杨 晶), Zhang Na(张 娜). *Space Electronic Technology* (空间电子技术)[J], 2013, 10(2): 75

[2] Zhang Na(张 娜), Cui Wanzhao(崔万照), Hu Tiancun(胡天存) et al. *Space Electronic Technology* (空间电子技术)[J], 2011, 08(1): 38

[3] Fuentes G G, Rodriguez R J, Garcia M et al. *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(18): 7627

[4] Nyaiesh A R, Garwin E L, King F K et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surface & Films*[J], 1986, 4(5): 2356

[5] Michizono S, Saito Y, Suharyanto et al. *Applied Surface Science*[J], 2004, 235(1-2): 227

[6] Suharyanto, Michizono S, Saito Y et al. *vacuum*[J], 2007, 81(6): 799

[7] Pivi M, King F K, Kirby R E et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104(10): 104 904

[8] Ye Ming(叶 鸣), He Yongning(贺永宁), Wang Rui(王 瑞). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J] 2014, 63(14): 147 901

3 结 论

Fabrication and Secondary Electronic Emission Property of Silver Micro-Structure by PS Sphere

Hu Tiancun^{1,2}, Cui Wanzhao², Bao Yan³, Ma Jianzhong³, Cao Meng¹

(1. 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 710100, China)

(3. Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Secondary electronic emission on metal is the cause of multipactor effect, which is a limitation of the space payload RF power increase. In this paper, micrometer-scale trap structure was constructed through large scale polystyrene array to suppress secondary electron emission. A PS microspheres self-assembly method was studied, the trap structure was presented, and the secondary emission characteristics were tested. The results show that the trap structure silver film is prepared based on self-assembly of PS microspheres. Its structure can decrease the maximum of secondary electron yield (SEY) from 2.2 to 1.6.

Key words: multipactor; secondary electronic emission; polystyrene; trap structures

Corresponding author: Cui Wanzhao, Ph. D., Professor, National Key Laboratory of Science and Technology on Space Microwave, China Academy of Space Technology, Xi'an 710100, P. R. China, Tel: 0086-29-89253206, E-mail: cuiwanzhao@163.com