

纳米氮化钛薄膜对高频陶瓷窗片二次电子发射率的影响研究

赵毅红^{1*} 李芳芳¹ 王博锋² 叶成聪¹ 缪雨龙¹ 陈海波¹ 陈荣发¹

(1. 扬州大学 机械工程学院 扬州 225127; 2. 中国科学院空天信息创新研究院 高功率微波源与
技术国防重点实验室 北京 101407)

Effect of Titanium Nitride Nanofilms on the Secondary Emission Yield of High Frequency Ceramic Windows

ZHAO Yihong^{1*}, LI Fangfang¹, WANG Bofeng², YE Chengcong¹, MIAO Yulong¹, CHEN Haibo¹, CHEN Rongfa¹

(1. School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2. Key Laboratory of High Power Microwave Sources and Technologies, Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101407, China)

Abstract Nano TiN films can be used to inhibit the secondary electron multiplication of high frequency ceramic windows, shorten the high power aging time of devices, and improve microwave emission performance. In this paper, nano-titanium nitride (TiN) films were successfully prepared on the surface of ceramic windows by using the DC magnetron reaction sputtering method of coaxial cylindrical target and planar target by special vacuum coating equipment and optimizing the preparation process parameters. Modern analytical methods such as scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS) were used for testing and analysis. The results show that the surface of the TiN film has fine grain size and good density. The crystal planes (111) and (200) feature diffraction peaks with regular peak shapes and narrow peak widths. The atomic stoichiometric ratio of Ti/N is close to 1 : 1. With the increase of the deposition time of the film, the secondary electrons emission coefficient (SEY) gradually increases, and SEY is 1.72 when the sputtering time is 8.4s. With the increase of matrix bias, the ionization efficiency increases, and SEY decreases continuously. When the bias voltage is 350 V, the SEY is 1.89. With the increase of nitrogen flow, SEY changed, and when the N₂ flow was 38 mL/min, the lowest SEY was 1.83.

Keywords Magnetron reaction DC sputtering, TiN nanofilm, High frequency ceramic windows pieces, Secondary emission yield

摘要 纳米 TiN 薄膜可用来抑制高频陶瓷窗片的二次电子倍增, 缩短器件高功率老炼时间, 提高微波发射性能。文章通过专用真空镀膜设备, 采用同轴圆柱靶和平面靶的直流磁控反应溅射方法, 通过优化制备工艺参数, 在陶瓷窗片的表面成功制备了纳米氮化钛(TiN)薄膜。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)等现代分析手段进行了测试分析, 结果表明: 纳米 TiN 薄膜表面晶粒细小, 致密度较好; 晶面(111)和(200)特征衍射峰峰型规整, 峰宽细窄; Ti/N 原子计量比接近于 1 : 1。随着薄膜沉积时间增加, 二次电子发射系数(SEY)逐渐增大, 溅射时间 8.4 s 时, SEY 为 1.72; 随着基体偏压的增加, 电离效率增加, SEY 不断降低, 当偏压为 350 V 时, SEY 为 1.89; 随着 N₂ 流量增加, SEY 发生变化, 当 N₂ 流量为 38 mL/min 时, SEY 为 1.83。

关键词 磁控反应溅射 纳米 TiN 薄膜 高频陶瓷窗片 二次电子发射率

中图分类号: TB43

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvt.202304013

收稿日期: 2023-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872254); 扬州市校企合作专项项目(YZ2021151; YZ2021155)

* 联系人: E-mail: yihongzhao99@sina.com

高频陶瓷窗片是高功率微波耦合器中的重要部件,可以传输微波功率,同时作为加速器输入功率耦合器中的真空屏障,将大气与超高真空环境隔离。在高功率耦合器中二次电子倍增会导致部件表面损坏甚至永久性破坏,影响高频系统的稳定运行^[1]。目前抑制二次电子的方法主要是降低表面 SEY^[2],将具有低 SEY 材料以薄膜形式涂镀在基体表面,降低原始材料 SEY,达到减少二次电子的效果^[3-4]。纳米 TiN 薄膜是目前应用较广的低 SEY 材料,它能在高射频场和高温下保持良好的稳定性^[5-10]。

随着高功率微波器件的不断发展,国产器件的研发越来越重要,特别是进口微波器件受到限制后,严重影响我国高功率微波器件的发展,本文针对我国自主研发的高功率微波发射器件(如图 1 所示)中的陶瓷窗片(如图 2 所示)外壁、内壁和端面,通过优化溅射功率、溅射时间、沉积温度、基体偏压和 N_2 流量等工艺参数,成功制备纳米 TiN 薄膜,研究其对陶瓷窗片表面 SEY 的影响规律,提升我国自主研发高功率微波源器件的创新能力。

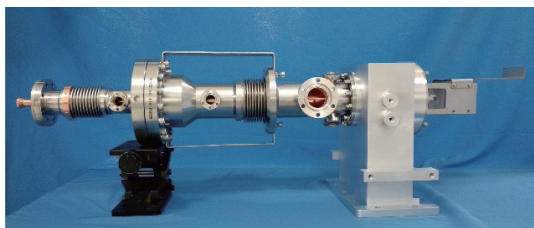


图1 自主研发的高功率微波器件

Fig. 1 Self-developed high-power microwave device

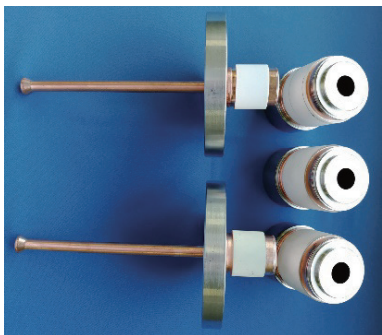


图2 陶瓷窗片

Fig. 2 Ceramic pieces

1 实验

1.1 薄膜制备

冷端和热端陶瓷窗片如图 2 所示,尺寸分别为 $\Phi 39.6 \text{ mm} \times 33 \text{ mm}$ 和 $\Phi 69.3 \text{ mm} \times 49 \text{ mm}$,经过喷砂,

600℃ 高温烘烤除气 30 min, 辉光表面清洗 20 min, 真空封装后待镀。冷端和热端陶瓷窗片的镀膜要求: 薄膜厚度 7~15 nm, Ti/N 原子比 0.9~1.1, 附着力好, 超声波清洗 15 min 不会发生薄膜脱落。为了保证陶瓷窗片内壁薄膜沉积的均匀性, 本文采用自制专用磁控溅射镀膜设备(如图 3 所示)的同轴圆柱靶(尺寸 $\Phi 22 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 22.5 \text{ mm}$)制备陶瓷窗片内壁薄膜, 3 个 $\Phi 80 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的平面靶制备陶瓷窗片外壁薄膜。



图3 磁控溅射镀膜设备

Fig. 3 Magnetron sputtering coating machine

靶材选用纯度 99.999% 金属钛, 工作和反应气体分别为 99.999% 高纯 Ar 和 N_2 。由于陶瓷表面薄膜难以直接测量其厚度, 实验采用单晶 Si 片替代陶瓷进行薄膜厚度测量。由于陶瓷表面电荷积累和孔隙率对 SEY 的影响, 实验采用 $\Phi 10 \text{ mm} \times \Phi 1 \text{ mm}$ 金属钢带制样进行薄膜 SEY 测量。陶瓷片放置在真空室底部中心旋转支架上, 平面靶的靶-基距为 45 mm, 工件转速为 5 r/min。将真空度抽至 $1.1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 左右, 充入 Ar, 预溅射 5 min 以去除工件表面杂质; 基体表面 150℃ 高温烘烤 30 min 去除杂质气体。溅射冷端陶瓷窗片内壁时, 同轴圆柱靶上下移动速度 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 溅射功率 0.35 kW, 其中溅射电流 1.0 A, 溅射电压 350 V, 溅射工作气压 4.2 Pa; 溅射热端陶瓷窗片内壁时, 同轴圆柱靶上下移动速度 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 溅射功率 0.56 kW, 其中溅射电流 1.6 A, 溅射电压 350 V, 溅射工作气压 4.2 Pa; 平面靶溅射冷端陶瓷窗片外壁的溅射功率 0.44 kW, 其中溅射电流 1.1 A, 溅射电压 400 V, 溅射工作气压 $6.1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 。在保持其他参数不变的情况下, 调节基体偏压、沉

积时间和 N_2 流量以获得不同 TiN 薄膜样品, 溅射完成后待样品自然冷却至室温取出保存。同轴圆柱靶均匀沉积纳米 TiN 薄膜在陶瓷内壁的原理如图 4 所示。

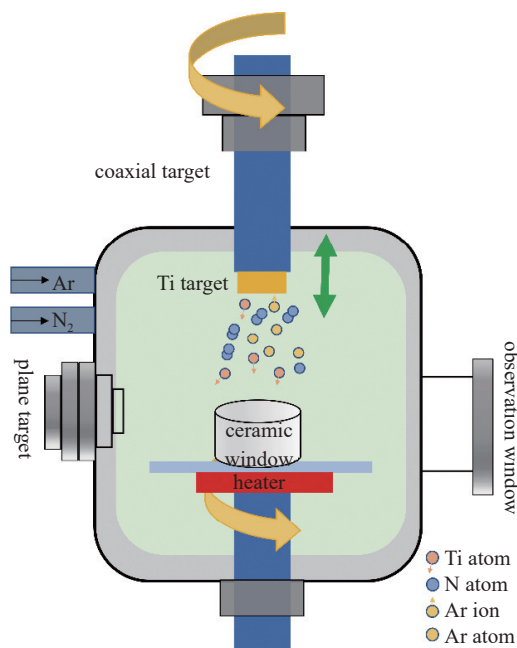


图4 同轴圆柱靶沉积纳米 TiN 薄膜在陶瓷内壁示意图

Fig. 4 Schematic diagram of coaxial cylindrical target deposited nano TiN film on ceramic inner wall

1.2 表征方法

采用 S-4800 型扫描电子显微镜观察纳米 TiN 薄膜的表面形貌和晶粒的致密性, 使用配备 $K\alpha$ X 射线源的光谱仪研究薄膜化学成分 XPS, 采用 D8-advance 型 XRD 进行纳米 TiN 薄膜的微观结构分析, 测量范围为 30° – 80° , 采用德国 BRUKER 公司生产的 Sneox Five Axis 3D 系列三维光学轮廓仪-桌面式机台测量纳米 TiN 薄膜厚度, 采用美国 Thermo-Fisher Scientific 公司生产 ESCALAB250Xi 型 X 光电子能谱仪进行 XPS 测量, 采用 CSPM4000 型本原原子力显微镜表征纳米 TiN 薄膜的致密性与平整性, 纳米 TiN 薄膜 SEY 在广东东莞中国散裂中子源中心专用设备测量分析。

2 结果与讨论

2.1 薄膜 SEM 分析

TiN 薄膜 SEM 表面形貌(如图 5 所示)可以看出, 晶粒细小且较为均匀, 呈球形, 表面光滑平整, 连接紧密, 无孔洞等明显缺陷。在薄膜溅射生长过

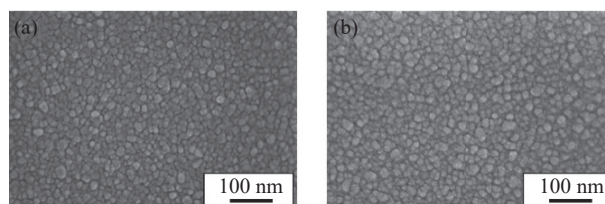


图5 陶瓷窗片表面 TiN 薄膜的 SEM 表面形貌: (a) 冷端陶瓷窗片外壁; (b) 热端陶瓷窗片内壁

Fig. 5 SEM of TiN films on the inside and outside of the ceramic pieces: (a) SEM of the outside cold ceramic pieces, (b) SEM of the inside hot ceramic pieces

程中, 靶的溅射速率均匀, 薄膜生长速率较低, 有助于改善薄膜表面形态, 使其生长更加均匀, 晶粒得到细化, 在陶瓷表面形成连续且具有较高致密度的薄膜。

2.2 薄膜 XRD 分析

采用 XRD 对陶瓷窗片表面纳米 TiN 薄膜进行物相分析, 如图 6 所示, 可以看出, $2\theta=36.60^\circ$ 、 61.80° 分别对应 TiN 的 (111)、(200) 面特征峰衍射峰, 峰型规整, 峰宽细窄, 且无 TiO_2 等其它杂峰。在等离

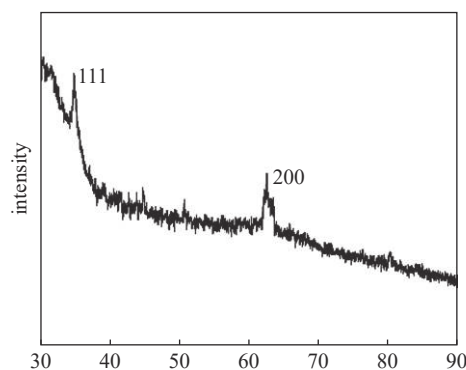


图6 纳米 TiN 薄膜的 XRD

Fig. 6 XRD patterns of TiN films

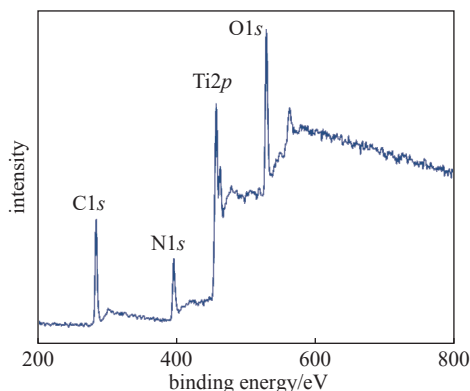


图7 纳米 TiN 薄膜的 XPS 全谱

Fig. 7 XPS full spectrum of TiN film

子体环境下, Ti 与 N_2 形成的纳米颗粒以面心立方 TiN 为主相, 晶化程度好且纯度较高^[11]。

2.3 薄膜 XPS 分析

为了分析纳米 TiN 膜中不同化学形式钛的分布, 用 XPS 表征纳米 TiN 薄膜的化学成分。 N_2 流量为 26 mL/min 时分别制备 1# 和 2# 试样, 其中 1# 试样是冷端陶瓷窗片外壁, 2# 试样是热端陶瓷窗片内壁。纳米 TiN 薄膜 XPS 全谱如图 7 所示, 在结合能为 456.3、530.9、396.4 和 284.8 eV 时分别对应纳米 TiN 薄膜的 Ti2p、O1s、N1s 和 C1s 峰^[12], 以 284.8 为

中心的 C1s 峰位用作校正 XPS 光谱中的任何充电效应的参考。

陶瓷窗片表面纳米 TiN 薄膜高分辨率 XPS 光谱(如图 8 所示)发现, 由于自旋-轨道耦合, Ti2p 光谱分为 2p_{2/3} 和 2p_{1/2} 可解卷积为 3 个峰: TiN、TiON 和 TiO₂^[13]。其中结合能为 455 eV(Ti2p_{2/3})和 460.5 eV 的自旋轨道与 TiN 有关^[14], 结合能为 456 和 461.3 eV 的峰与 TiON 有关^[15], 而结合能为 458.1 和 463.7 eV 的峰与 TiO₂ 相关^[16]。氧化物形成的原因是在溅射过程中炉腔中残留的氧和样品从真空中取出会吸收更多的氧气。

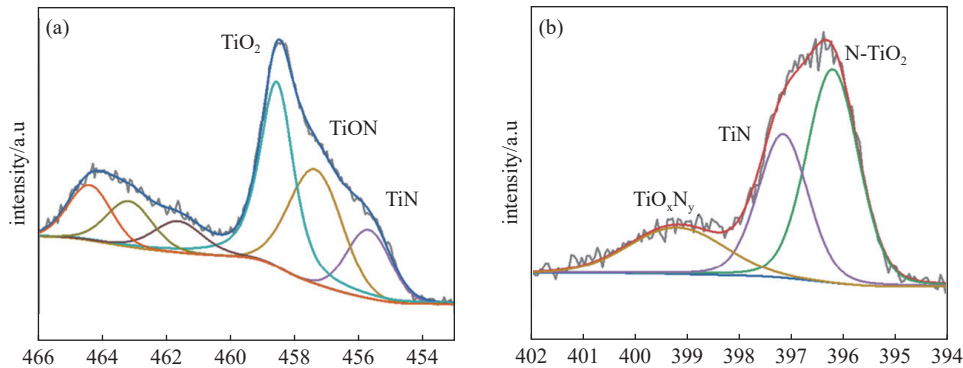


图8 纳米 TiN 薄膜的 XPS 光谱: (a) Ti2p, (b) N1s

Fig. 8 XPS spectrum of TiN film: (a) Ti2p, (b) N1s

图 8(b)为纳米 TiN 薄膜中 N1s 的 XPS 光谱, 该峰被反褶积为 3 个峰。以 396.3 eV 处的最低结合能与氮氧化物成分中 N-TiO₂ 的 Ti-N-Ti 键有关, 这意味着氮取代了 TiO₂ 晶格中的氧^[17]。397.3 eV 的中间峰可归因于 TiN 中的 Ti-N 键^[18]。结合能为 398.8 eV 的氮氧化物峰是 TiO_xN_y 组分中 N-O 键的特征^[19,20]。表 1 为冷端陶瓷窗片外壁和热端陶瓷

窗片内壁纳米 TiN 薄膜的元素含量, 可以看出 Ti/N 化学计量比分别为 1.02 和 1.03, 接近于 1 : 1。

表 1 纳米 TiN 薄膜的元素含量 (%)

Tab. 1 Element content (%) of TiN films

序号	C	O	Ti	N	Ti/N
1#	41.19	26.69	16.75	16.38	1.02
2#	38.91	27.46	17.84	17.26	1.03

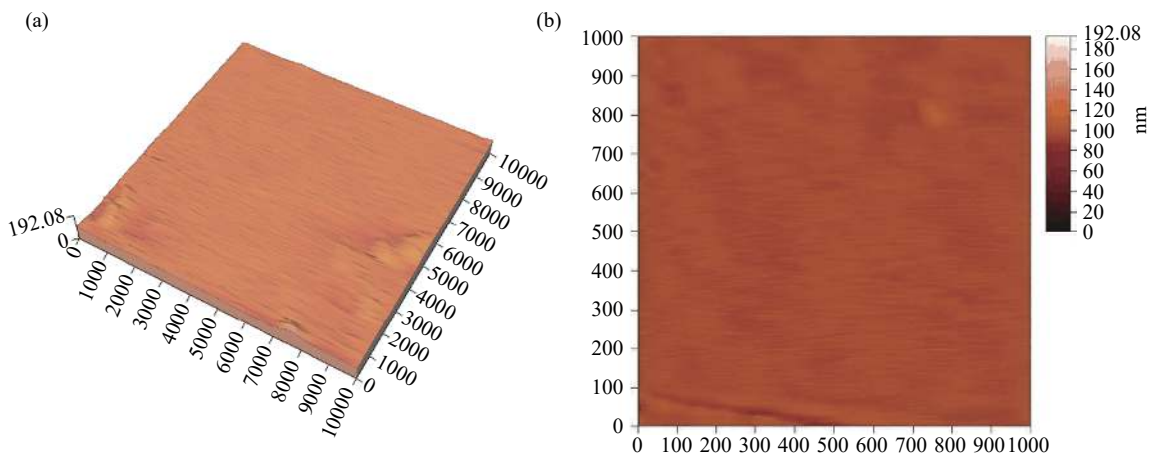


图9 纳米 TiN 薄膜 AFM 图: (a) AFM 三维形貌图, (b) AFM 二维形貌图

Fig. 9 AFM images of TiN film: (a) Three-dimensional (3D) AFM pictures, (b) two-dimensional (2D) AFM pictures

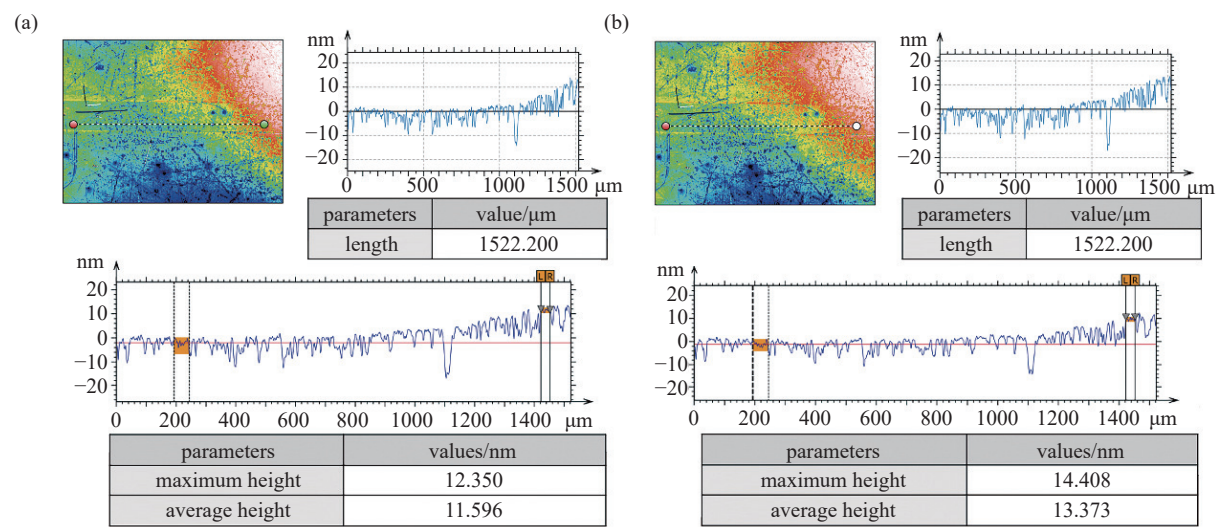


图10 纳米 TiN 薄膜厚度测量。(a) 冷端陶瓷外侧, (b) 热端陶瓷内壁

Fig. 10 Measurement of TiN film thickness. (a) Outside of the cold ceramic, (b) inside of the hot ceramic

2.4 薄膜厚度分析

采用原子力显微镜观测冷端陶瓷窗片外壁和热端陶瓷窗片内壁的纳米 TiN 薄膜的致密性与平整性(如图 9 所示)。10 μm×10 μm 范围内最大高低

差小于 1.37 nm, 表面无明显缺陷, TiN 膜层致密度及平整度性能良好。通过光学轮廓仪对 TiN 膜厚度进行测量的结果如图 10 所示, 冷端陶瓷窗片外壁和热端陶瓷窗片内壁纳米 TiN 薄膜的平均厚度分

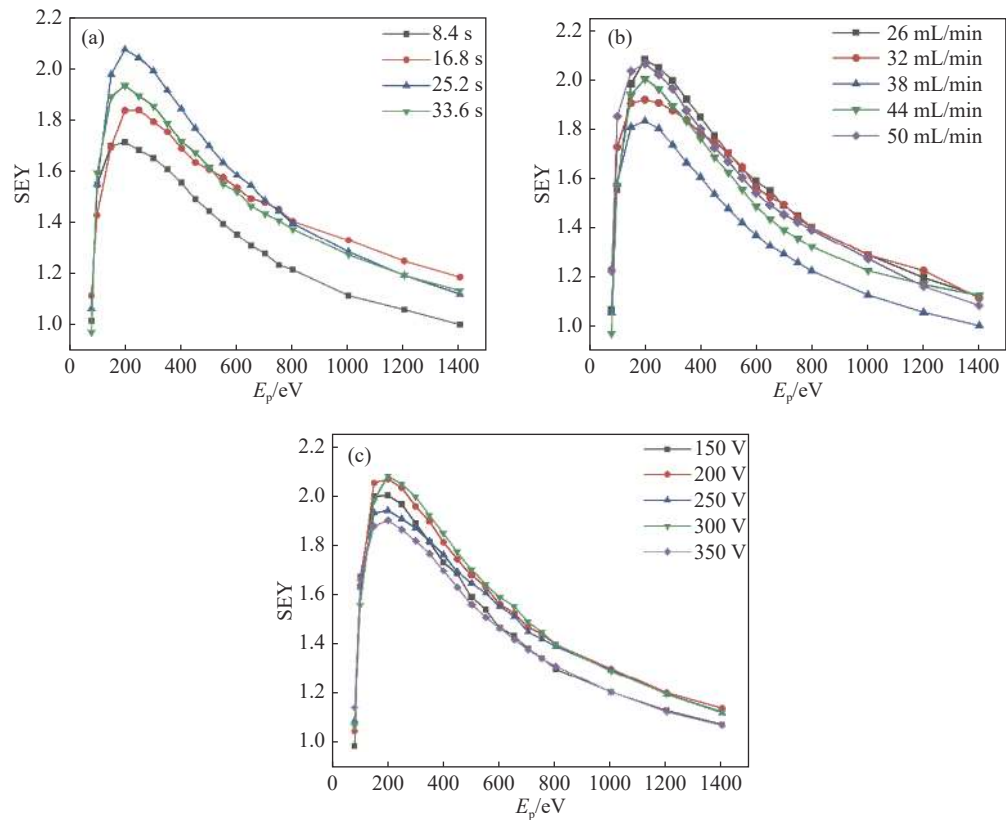


图11 不同参数下制备纳米 TiN 薄膜的二次电子发射率: (a) 不同溅射时间, (b) 不同偏压, (c) 不同 N₂ 流量

Fig. 11 Secondary electrons emissivity of TiN films prepared with different parameters. (a) Different sputtering time, (b) different bias, (c) different N₂ flow rate

别为 11.596 nm、13.373 nm, 满足高功率微波器件对薄膜厚度均匀性的要求。

2.5 薄膜 SEY 分析

图 11(a) 为在仅改变溅射时间而其他工艺参数不变的情况下制备得到的纳米 TiN 薄膜的 SEY 测试结果, 薄膜沉积时间分别为 8.4 s、16.8 s、25.2 s 和 33.6 s 时的 SEY 分别是 1.72、1.83、2.11 和 1.93。当溅射时间为 8.4 s 时 TiN 的 SEY 最低约为 1.72。TiN 薄膜的 SEY 随镀层厚度的增加而变化, 在保证抑制二次电子倍增的同时, 应尽可能减小 TiN 薄膜的厚度, 以避免产生过多的射频损耗, 在不同波段可能都有一个最佳厚度值。图 11(b) 为不同溅射偏压下制备得到的纳米 TiN 薄膜的 SEY 测试结果, 当偏压分别为 150 V、200 V、250 V、300 V 和 350 V 时, SEY 分别为 1.96、2.04、1.92、2.08 和 1.89。300 V 时最高为 2.08, 350 V 时最低为 1.89。随着偏压的不断增大, 等离子体的电离效率进一步增大, 薄膜沉积过程中晶粒度进一步细化, 薄膜的致密度进一步增加, SEY 一定会发生变化。图 11(c) 是在不同 N_2 流量下制备得到纳米 TiN 薄膜的 SEY 测试结果, 当 N_2 流量为 26、32、38、44、50 mL/min 时, SEY 分别为 2.06、1.92、1.83、1.96、2.05 和 2.08, 当 N_2 流量为 38 mL/min 时二次电子发射率最低为 1.83。随着 N_2 流量的变化, 纳米 TiN 薄膜的结构和成分会发生改变, Ti 和 N 的原子比会发生变化, 薄膜的结构产生变化, 从而影响薄膜的 SEY。

3 结论

通过专用磁控溅射镀膜设备和优化制备工艺参数, 在陶瓷窗片表面制备了纳米 TiN 薄膜, 薄膜表面晶粒细小, 致密度好, 晶面(111)、(200)特征衍射峰峰型规整, 峰宽细窄, Ti/N 的原子计量比接近于 1:1。在其他工艺参数不变的情况下, 溅射时间 8.4 s 时, SEY 为 1.72; 偏压为 350V 时, SEY 为 1.89; N_2 流量为 38 mL/min 时, SEY 为 1.83。

4 致谢

特别感谢中国散裂中子源中心的王鹏程博士团队对本文二次电子发射率 SEY 的测量。

参 考 文 献

- [1] Cummings K A, Risbud S H. Dielectric materials for window applications[J]. *J Phys Chem Solids*, 2000, 61(4): 551-560
- [2] Michizono S, Saito Y. Surface discharge and surface potential on alumina RF windows[J]. *Vacuum*, 2001, 60(1): 235-239
- [3] Suharyanto, Michizono S, Saito Y, et al. Secondary electron emission of TiN-coated alumina ceramics[J]. *Vacuum*, 2007, 81(6): 799-802
- [4] Michizono S, Saito Y, Suharyanto, et al. Estimation of surface charges on dielectric materials for high power rf windows[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 256(4): 950-953
- [5] Wang D, He Y, Cui W. Secondary electron emission characteristics of TiN coatings produced by RF magnetron sputtering[J]. *J Appl Phys*, 2018, 124(5): 053301
- [6] Uchida H, Yamashita M. Effect of preparation conditions on pinhole defect of TiN films by ion mixing and vapor deposition[J]. *Vacuum*, 2002, 65(3): 555-561
- [7] Penilla E, Wang J. Pressure and temperature effects on stoichiometry and microstructure of nitrogen-rich TiN thin films synthesized via reactive magnetron DC-sputtering[J]. *J Nanomater*, 2008, 2008: 145-152
- [8] Kaabi W, Variola A, Keppel G, et al. Titanium nitride coating as a multipactor suppressor[C]. 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC 2010), Joint Accelerator Conferences Website, 2010: 2887-2889
- [9] Variola A, Kaabi W, Jenhani H, et al. Titanium nitride coating of RF ceramic windows by reactive DC magnetron sputtering[C]. 11th European Particle Accelerator Conference (EPAC'08), Joint Accelerator Conferences Website, 2008: 931-933
- [10] An T, Tian H W, Wen M, et al. Structures and mechanical properties of TiN/SiNx multilayer films deposited by magnetron sputtering at different N_2 /Ar gas flow ratios[J]. *Vacuum*, 2008, 82(11): 1187-1190
- [11] Li Y J, Kong Y, Hu J, et al. Synthesis of TiN coating by high power pulsed magnetron sputtering and its mechanical properties[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2015, 35(12): 1483-1488 (李永健, 孔营, 胡健, 等. 高功率脉冲电流对磁控溅射 TiN 薄膜结构及力学性能影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2015, 35(12): 1483-1488(in chinese))
- [12] Peng Z, Chen G, Zhao Y P, et al. Investigation of TiN film on an RF ceramic window by atomic layer deposition[J]. *J Vac Sci Technol*, 2020, 38(5): 052401
- [13] Maarouf M, Haider M B, Al-Kuhaili M F, et al. Negative magnetoresistance in iron doped TiN thin films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *J. Magn Magn Mater*,

- 2020, 514: 167235
- [14] Kim B G, Jo C, Shin J, et al. Ordered mesoporous titanium nitride as a promising carbon-free cathode for aprotic lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1736–1746
- [15] Chan M-H, Lu F-H. X-ray photoelectron spectroscopy analyses of titanium oxynitride films prepared by magnetron sputtering using air/Ar mixtures[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 5006–5009
- [16] Jouan P Y, Peignon M C, Cardinaud C, et al. Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy[J]. *Appl Surf Sci*, 1993, 68(4): 595–603
- [17] White N, Campbell A L, Grant J T, et al. Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 292: 74–85
- [18] Arshi N, Lu J, Koo B H, et al. Effect of nitrogen flow rate on the properties of TiN film deposited by e beam evaporation technique[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(22): 8498–8505
- [19] Arshi N, Lu J, Joo Y K, et al. Influence of nitrogen gas flow rate on the structural, morphological and electrical properties of sputtered TiN films[J]. *J MATER SCI-MATER EL*, 2013, 24(4): 1194–1202
- [20] Lu L, Luo F, Huang Z, et al. Influence of the nitrogen flow rate on the infrared emissivity of TiNx films[J]. *Infrared Phys Technol*, 2018, 88: 144–148