# 大气贮存对激光刻蚀铜二次电子发射的影响

张文丽 卞抱元 葛晓琴<sup>\*</sup> 方键威 王思慧 王勇 (中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

# Influence of Atmospheric Storage on Secondary Electron Emission of Laser-Etched Copper

ZHANG Wenli, BIAN Baoyuan, GE Xiaoqin<sup>\*</sup>, FANG Jianwei, WANG Sihui, WANG Yong (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

**Abstract** The operating performance of particle accelerators has been seriously affected by the electron cloud effect (e-cloud). The secondary electron yield (SEY) is one of the main factors for judging the e-cloud. The secondary electron emission (SEE) and the e-cloud can be effectively suppressed through laser-etching the inner surface of the vacuum chamber. Oxygen-free copper (OFC) has become the first choice for the vacuum chambers of modern accelerators due to its high electrical conductivity, high thermal conductivity, and effective radiation shielding properties. Due to the long construction period of the vacuum chambers in the particle accelerators, the laser-etched components will inevitably face the problem of long-term storage during their manufacturing, installation and commissioning. In this paper, the oxygen-free copper was treated by laser-etching technique, and the surface characterization and SEY were measured before and after laser-etching. The laser-etched samples were periodically measured for SEY during the two-year storage to study the influence of atmospheric storage on SEE. The results show that the SEY of the laser-etched OFC rises gradually as the storage time increases, which can be ascribed to the change in the surface chemical state. The paper aims to provide a feasible method for the surface treatment of vacuum chambers in modern accelerators and experimental support for the storage of laser-etched components.

Keywords Laser-etching technique, Secondary electron yield, Atmospheric storage, Surface characterization

摘要 粒子加速器的工作性能受电子云效应的严重影响,二次电子产额(Secondary electron yield, SEY)是评判电子云效 应的重要参数。利用激光刻蚀技术加工真空室内表面可以有效抑制真空室内二次电子发射,缓解电子云效应。无氧铜材料 凭借其高电导率、高热导率和良好的辐射屏蔽性能成为建造新一代粒子加速器真空室的首选材料。由于粒子加速器真空室 的建造周期长,在其制造、安装、调试过程中,刻蚀部件将不可避免地面临长期储存的问题。为研究大气贮存对刻蚀部件二 次电子发射的影响,文章采用激光刻蚀技术对无氧铜材料进行表面处理,测试并分析刻蚀前后样品的表面特性与 SEY。在样 品贮存期间,定期对刻蚀样品进行 SEY 测试。结果表明,随着贮存时间的延长,刻蚀无氧铜的 SEY 逐渐升高。表面化学状态的变化是造成 SEY 上升的主要原因。文章将为未来加速器的真空室表面处理提供一种可行方法,为激光刻蚀部件的贮存方 法提供实验支撑。

关键词 激光刻蚀 二次电子产额 大气贮存 表面特性
 中图分类号:TL503.7;TB741 文献标识码:A doi:10.13922/j.cnki.cjvst.202306001

为满足科学研究的需要,设计和建造具有高能 量、高亮度、高流强和高稳定性等特点的加速器已 成为发展趋势。加速器真空室内运动粒子与真空 室壁面的相互作用是影响加速器正常运行、制约加 速器性能提升的重要因素。将由同步辐射光照射 真空室内壁产生的光电子和由真空室内粒子束流 与残余气体相互电离产生的电子统称为初级电子, 这些初级电子会在束流尾场作用下加速,进一步轰 击真空室壁,导致二次电子发射。用二次电子产额 (Secondary electron yield, SEY), 即二次电子数与初 级电子数的比值,来评判材料发射二次电子的能力。 当二次电子数多于初级电子数时(SEY>1), 真空室 内的电子数量就会成倍增加。在谐振条件下,初级 电子与二次电子会不断与束流和真空室壁发生碰 撞,导致大量电子聚集,形成电子云。自1965年在 前苏联核物理研究所的质子储存环上首次观测到 的电子云现象以来,研究者们在多台装置上均观测 到了电子云现象[1-3]及其引发的各种危害[4-6],如真空 动态压力上升、热负载增加、束流不稳定性、束流 损失和发射度增加等。因此,抑制二次电子发射, 降低电子云密度对维持加速器的稳定性和可靠性 至关重要。

为解决电子云问题,研究者们提出并应用了多种方法,如设计特殊的真空室形状<sup>[7]</sup>,真空室外加装磁场约束电子<sup>[8]</sup>,选择具有低 SEY 值的真空室材料<sup>[9]</sup>等,其中,改变材料表面形貌和化学成分使其 SEY 值下降是最常用的方法,包括在材料表面镀制 TiN 薄膜<sup>[10]</sup>、碳系薄膜<sup>[11]</sup>、非蒸散形吸气剂(Non-evaporable getter, NEG)薄膜<sup>[12]</sup>,在内表面加工凹槽<sup>[13]</sup>,采用离子轰击<sup>[14]</sup>等。研究表明,激活的 NEG 薄膜的 SEY 能达到 1.1 以下,离子轰击后的表面 SEY 能降低到 1.1 左右,机械加工处理后的表面 SEY 为 1.2 左右。

激光表面处理技术一直被用来清洗真空室和 降低材料放气率<sup>[15]</sup>。2014年, Reza Valizadeh 等<sup>[16]</sup> 首次将激光表面处理技术用于降低真空室结构材 料的 SEY,成功将材料表面 SEY 降低到1以下。 当 SEY <1 时,理论上可以完全抑制电子倍增现象 的产生。与其他表面处理技术相比,激光刻蚀技术 不需要大型设备,加工时不需要真空环境,加工过 程稳定性高、可重复性高。因此,激光刻蚀技术在 大型强子对撞机(Large Hadron Collider, LHC)的升 级改造和未来环形对撞机(Future Circular Collider, FCC)的建设中均被认为是能有效解决电子云效应 的方案。2018年,欧洲核子中心(European Organization for Nuclear Research, CERN)在超级质 子同步加速器(Super Proton Synchrotron, SPS)装置 上对激光刻蚀的 2.2 米长束屏(Beam screen, BS)进 行了测试,结果表明,激光刻蚀有效抑制了低温条 件下的电子倍增<sup>[17]</sup>。2020年, CERN 为未来环形强 子对撞机(Future Circular Hadron Collider, FCC-hh) 设计了一种新的真空室结构并用激光刻蚀技术处 理 BS,结果表明,新型真空室在保持了真空环境的 稳定的同时有效抑制了电子云效应<sup>[18]</sup>。

然而,上述研究均在激光刻蚀处理后短期内完成,实际上,在加速器建造过程中,真空部件的制造 周期长,整体的安装、调试也不能在短期内完成,因 此研究激光刻蚀部件的贮存方法及贮存时间对刻 蚀部件二次电子发射的影响尤为重要。本文利用 三维高精度激光刻蚀系统对无氧铜材料进行表面 处理,测试并分析了刻蚀前后无氧铜的表面形貌、 表面化学状态与 SEY。初次测试后,将样品置于干 燥柜中贮存,在贮存的两年间定期测量其 SEY,分 析贮存时间对刻蚀无氧铜二次电子发射的影响。

## 1 实验装置与方法

#### 1.1 样品制备

用于样品表面处理的激光刻蚀系统如图1所 示,该系统由激光发生器、聚束系统、三维移动平台、 计算机控制系统和水冷系统组成。激光发生器用 于产生波长为 355 nm 的紫外光, 激光功率在 1.2 W-3.7 W 可调, 光束质量 M<sup>2</sup> < 1.1。聚束系统用于减少 光束的发射角,提高光束质量。制样时,样品被固 定在三维移动平台上,通过调节平台高度使光束焦 点位于样品表面,通过调节平台移动参数实现扫描 速度与扫描间距的变化。水冷系统用于激光器的 冷却,保证其正常运行。本文中所用 OFC 尺寸为 15 mm × 15 mm × 1 mm, 为去除其表面有机污染物, 在激光蚀刻前先将样品用丙酮超声清洗 15 min, 然 后用去离子水冲洗,最后用酒精脱水并吹干。本文 样品的刻蚀参数如表1所示,A、B 为刻蚀 OFC,C 为未刻蚀 OFC。刻蚀时, 激光器功率恒定为 3.7 W, 对应重复频率为40kHz,脉冲宽度为18.6ns。



图1 三维高精度激光刻蚀系统。(a)示意图与(b)实物图

Fig. 1 (a) Schematic diagram and (b) physical diagram of 3D high-precision laser-etching system

# 表1 各样品激光刻蚀参数

Tab. 1 Laser parameters of the samples

Sample	Power/W	Speed/mm $\cdot$ s <sup>-1</sup>	Space/µm	Pattern
А	3.7	10	20	Line
В	3.7	30	20	Line
С	_	_	_	Plane

#### 1.2 SEY 测试装置与方法

本文采用样品电流法测量 SEY,其测量原理与 装置如图 2 所示。SEY 测试系统由前室与测试室 组成,前室的存在可以减少测试室的抽气时间,避 免电子枪暴露大气,保持电子枪与测试室的洁净。 根据 SEY 定义,用电流的大小表示电子数的多少, 则有以下计算公式:



图2 SEY 测试。(a)原理图与(b)装置图

Fig. 2 (a) Schematic diagram and (b) set-up diagram of SEY measurement

$$\delta = \frac{I_{\rm s}}{I_{\rm p}} = 1 - \frac{I_{\rm t}}{I_{\rm p}} \tag{1}$$

式中,  $I_s$ 表示二次电子电流,  $I_p$ 表示入射电子电流,  $I_t$ 表示流经样品的电流。采用样品电流法测试 SEY 时, 先在样品表面施加正偏压+70 V, 以吸引所 有电子, 测得总电流  $I_p$ ; 再施加负偏压-40 V, 以促使 产生的二次电子逃离表面, 避免其再次撞击表面, 测得样品电流  $I_t$ 。电子枪发射电子能量为 200 eV-3000 eV, 电流保持在 600 nA, 真空室压力保持在  $3 \times 10^{-7}$  Pa 以下。

### 1.3 表面特性表征方法

采用 Gemini 500 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)获得样品表面形貌。采用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectros-



图3 激光刻蚀前(左)后(右)的 OFC 表面图像

Fig. 3 Images of OFC without (left) and with (right) laseretching



- 图4 各样品表面微观形貌图。(a)、(b)、(c)分别对应样品 A、B、C
- Fig. 4 Surface morphology of the samples, where images (a), (b), and (c) correspond to samples A, B and C

copy, XPS)获得样品表面化学状态。

#### 1.4 贮存方法

刻蚀后的样品在经过初次测试后立即放入干燥柜中保存,干燥柜温度设为25℃,相对湿度 (Relative humidity, RH)设为20%。

#### 2 实验结果与分析

#### 2.1 表面形貌

激光刻蚀前后 OFC 表面如图 3 所示,样品 A、 B、C 的微观形貌如图 4 所示。OFC 薄片由压延工 艺制造,放大 1000 倍后可见其初始表面有轻微划痕。 刻蚀后样品表面失去金属光泽,呈现黑色,SEM 图 像显示刻蚀后 OFC 表面产生规则沟槽与球状纳米 结构。激光刻蚀过程以熔体流动为主,当光束照射 样品表面时,瞬间的能量让光照中心的铜材熔化, 中心铜材与周围铜材产生温度梯度,在表面张力的 作用下,熔化的铜材向周围流动,直至温度降低重 新凝固,形成沟槽。由激光与铜材碰撞而飞溅的液 滴则凝固成球状纳米颗粒。铜材的熔化与凝固使 其表面形貌发生巨大改变,由此改变表面对光的吸 收与反射方式,因此,刻蚀后 OFC 表面呈现黑色。 从图 4 可以看出,刻蚀表面沟槽深度、沟槽张口大 小与扫描速度有关。扫描速度越低,单位面积接收 的激光能量越大,铜材熔化程度越高,呈现更深的 沟槽深度与更大的沟槽张口。

#### 2.2 表面化学状态

刻蚀前、后与贮存后 OFC 样品的 XPS 测试结 果如图 5 所示。样品表面主要元素均为 C、O、Cu,



Fig. 5 Spectra of XPS characterization for OFC sample

其元素比例如表 2 所示。Cu LMM 峰位置向高结合 能方向移动,说明激光刻蚀过程中 Cu 元素的价态 发生了变化。分峰拟合结果显示,刻蚀前,OFC 表 层以金属碳化物为主,一价铜与二价铜共存;刻蚀 后,OFC 表层金属氧化物含量上升,以二价铜形式 存在。激光刻蚀虽然在一定程度上会破坏 OFC 表 面污染层,暴露新鲜铜层,但铜在高温下接触空气 会被迅速氧化,导致氧化物含量增加。大气贮存两 年后(24M)刻蚀 OFC 的表面化学状态与元素相对 含量均发生了改变,贮存后样品表面 Cu 元素含量 下降,C 元素和 O 元素含量上升,C-O 键、C=O 键的 相对含量上升,金属碳化物的相对含量上升。

#### 2.3 SEY

激光刻蚀处理后立即对刻蚀 OFC 进行 SEY 测试, 此后在贮存 3 个月(3 M)、6 个月(6 M)、12 个月(12 M)和 24 个月(24 M)时重复测试。样品 A、

表 2 各样品表面元素相对含量(at %)

Tab. 2 The content of surface compositions of samples (9	(%	)
--	----	---

Sample	С	О	Cu
А	27.84	43.54	28.62
В	30.24	44.68	25.08
С	58.01	32.40	9.59
A-24 M	33.88	43.07	23.05
B-24 M	44.48	38.05	17.47

B 的二次电子发射特性曲线如图 6 所示,不同阶段 的最大 SEY 值( $\delta_{max}$ )如表 3 所示。激光刻蚀处理前, OFC 表面  $\delta_{max}$  为 1.75,刻蚀后,样品 SEY 显著降低, 样品 A、B 的  $\delta_{max}$  分别为 0.73、0.94。上述结果表明 低速刻蚀更有利于降低 SEY。贮存 3 个月后,两样 品的 SEY 均略有上升。随着贮存时间的延长, SEY 逐渐上升。贮存两年后,样品 A 和 B 的  $\delta_{max}$  增加至 0.85 和 1.18,但仍远低于未处理 OFC 样品的  $\delta_{max}$ 。



图6 样品 A(a) 和 B(b) 的二次电子发射特性曲线 Fig. 6 SEY as a function of the primary electron energy of sample A(a) and B(b)

表 3	样品	A,B	的最大	SEY	值
-----	----	-----	-----	-----	---

Tab. 3	The maximum	SEY	values of	f sample .	A and B
--------	-------------	-----	-----------	------------	---------

Sample	0 M	3 M	6 M	12 M	24 M
А	0.73	0.74	0.77	0.83	0.85
В	0.94	0.98	1.03	1.16	1.18

刻蚀后 OFC 表面的沟槽结构较稳定, 贮存期间 不易发生变化, 因此刻蚀样品 SEY 上升的主要原因 是表面化学状态的变化。由于材料暴露在大气中, 大气贮存两年后刻蚀 OFC 表面元素相对含量的变 化可以归因于贮存过程中表面的吸附作用。表面 吸附层通常包括水、碳化合物、氧、氮<sup>[19]</sup>。研究表 明, Cu 氧化物的 SEY 低于清洁 Cu 的 SEY, 因此, 暴 露大气的 Cu 的 SEY 增加主要由表面的水吸附层与 碳质污染层导致的。贮存一年时,样品 A 和 B 的  $\delta_{max}$  比贮存前分别增加了 13.7% 和 23.4%, 贮存两年 时则分别增加了 16.4% 和 25.5%。贮存初期, 当暴 露大气时间增加时, 表面吸附层厚度也不断增加, 表现为 SEY 的逐渐增加。当继续增加暴露大气时 间,表面吸附趋于饱和时, SEY 则趋于稳定。

# 3 结论

作为一种能有效降低加速器真空室内二次电子发射,抑制电子云效应的方法,激光刻蚀技术具 有其独特的优势。本文利用激光刻蚀系统处理真 空室材料 OFC,分析刻蚀前后 OFC 表面形貌、表面 化学状态与二次电子发射的变化。激光刻蚀 OFC 的表面由规则沟槽结构与纳米球状结构构成,以铜 的二价氧化物与二价碳化物为主。较低的扫描速 度会产生更深的沟槽结构与更小的纳米颗粒,相应 的 SEY 也更低。大气贮存会使刻蚀 OFC 的 SEY 上升,且 SEY 随贮存时间的延长而增加。由于刻蚀 表面形貌比较稳定,贮存期间不易发生变化,刻蚀 样品 SEY 增加的主要原因为表面化学状态的变化。 即便如此,贮存后的刻蚀样品 SEY 仍远低于刻蚀前, 表明激光刻蚀对材料二次电子发射的抑制效果长 期有效。本文研究成果将为激光刻蚀在加速器的 应用提供理论支持,为合理安排刻蚀部件的贮存方 式与贮存时间提供实验支撑。

#### 参考文献

- Jimenez J, Henrist B, Hilleret N, et al. LHC and SPS electron cloud studies [J]. American Institute of Physics, 2005, 773(1): 211-215
- Wang L, Blaskiewicz M, Wei J, et al. Mechanism of electron multipacting with a long-bunch proton beam[J].
  Physcal Review E, 2004, 70: 036501
- [3] Fischer W, Blaskiewicz M, Brennan J, et al. Electron cloud observations and cures in the relativistic heavy ion collider[J]. Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams, 2008, 11(4): 041002
- [4] Wang J, Guo Z, Liu Y, et al. Electron cloud instability studies in the beijing electron positron collider[J]. Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams, 2004, 7(9): 094401
- [5] Furman M. Electron Cloud Effects in Accelerators[C].Proceedings of ECLOUD'12, La Biodola, Isola d'Elba, Italy, 2012
- [6] Pivi M, Furman M. Electron cloud development in the Proton Storage Ring and in the Spallation Neutron Source[J]. Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams, 2003, 6(3): 034201
- [7] Suetsugu Y, Kanazawa K, Shibata K, et al. Design and construction of the SuperKEKB vacuum system[J]. Vacuum, 2015, 30(3): 031602
- [8] Suetsugu Y, Fukuma H, Ohmi K, et al. Mitigating the electron cloud effect in the SuperKEKB positron ring[J]. Physical Review Accelerators and Beams, 2019, 22(2):

023201

- [9] Baglin V, Bojko J, Grbner O, et al. The Secondary Electron Yield of Technical Materials and its Variation with Surface Treatments [C]. Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria, 2000: 217-221
- [10] Suetsugu Y, Kanazawa K, Shibata K, et al. Continuing study on the photoelectron and secondary electron yield of TiN coating and NEG (Ti–Zr–V) coating under intense photon irradiation at the KEKB positron ring[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2006, 556(2): 399–409
- [11] Costa P, Calatroni S, Neupert H, et al. Carbon coatings with low secondary electron yield[J]. Vacuum, 2013, 98: 29–36
- [12] Henrist B, Hilleret N, Scheuerlein C, et al. The secondary electron yield of TiZr and TiZrV non-evaporable getter thin film coatings[J]. Applied Surface Science, 2001, 172(1-2): 95–102
- [13] Suetsugu Y, Fukuma H, Shibata K, et al. Experimental Studies on Grooved Surfaces to Suppress Secondary Electron Emission [C]. Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan, 2010
- [14] Yang J, Cui W, Li Y, et al. Investigation of argon ion sputtering on the secondary electron emission from gold samples[J]. Applied Surface Science, 2016, 382: 88–92
- [15] Lei Z, Tian Z, Chen Y. Laser Cleaning Technology in Industrial Fields[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(3): 030005 (蓝正龙, 田泽, 陈彦宾. 工业领域的激光 清洗技术 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(3): 030005(in chinese))
- [16] Valizadeh R, Malyshev O, Wang S, et al. Low secondary electron yield engineered surface for electron cloud mitigation[J]. Applied Physics Letter, 2014, 105(23): 231605
- [17] Salemme R, Baglin V, Calatroni S, et al. First beam test of Laser Engineered Surface Structures (LESS) at cryogenic temperature in CERN SPS accelerator [C]. Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1067(8): 082017
- Bellafont I, Morrone M, Mether L, et al. Design of the future circular hadron collider beam vacuum chamber[J].
   Physical Review Accelerators and Beams, 2020, 23(3): 033201
- [19] Brown M, Diaz L, Aslan A, et al. Carbon-oxygen surface formation enhances secondary electron yield in Cu, Ag and Au[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 15808