锆掺杂氧化镁-金薄膜二次电子发射性能研究

陈慕尧 杨济世 彭友炜 吴胜利* 李洁 胡文波
(西安交通大学电子科学与工程学院 电子物理与器件教育部重点实验室 西安 710049)

Secondary Electron Emission Performance of Zr-doped MgO-Au Thin Films

CHEN Muyao, YANG Jishi, PENG Youwei, WU Shengli*, LI Jie, HU Wenbo
(*Key Laboratory of Physical Electronics and Devices*, *Ministry of Education*, *School of Electronic Science and Engineering*, *Xi'an Jiaotong University*, *Xi'an* 710049, *China*)

Abstract With the development of vacuum electronics technology, electron multipliers with high gain, fast response and long service life are required by a variety of instruments and devices to improve their overall performance. To meet the demand for high-performance electron multipliers in the field of vacuum electronics, this paper investigates a Zr-doped MgO-Au thin film. First-principles calculations for Zr-doped MgO were performed using the CASTEP module embedded in Materials Studio. Analysis of the electronic structures of geometrically optimized supercells reveals that Zr doping reduces the band gap of MgO crystals and lowers the work function of specific crystal facets. This provides theoretical guidance for subsequent experimental investigations. The films were prepared by magnetron sputtering, and their secondary electron emission performances were measured and compared with those of the MgO-Au thin film. Through various characterization techniques, in-depth analyses of film performance were carried out. The results show that, compared with MgO-Au thin films, Zr doping concentrations in the range of 0.06% to 0.18% can effectively improve the secondary electron emission performance of the film. Gradually increasing Zr doping concentrations causes such performance improvement to first increase and then decrease, with the optimal effect achieved at a Zr doping concentration of 0.12%. This provides an important process window reference for the engineering application of this film.

Keywords MgO-Au thin films，Zr doping，Secondary electron emission，Magnetron sputtering

摘要 随着真空电子技术的发展，一系列仪器设备需利用高增益、快响应、长寿命的电子倍增器来提升综合性能。为满足真空电子领域对高性能电子倍增器的需求，文章研究了一种基于锆掺杂的氧化镁-金薄膜。利用Materials Studio软件的CASTEP模块对MgO掺杂Zr的情况进行第一性原理计算，分析几何优化后超晶胞的电子结构得出，进行Zr掺杂后晶体禁带宽度变窄、特定晶面的功函数降低，为后续实验提供支撑。利用磁控溅射法进行薄膜制备，测定其二次电子发射性能并与MgO-Au薄膜进行对比，通过多种表征手段深入分析薄膜性状，结果显示，与MgO-Au薄膜相比，0.06%~0.18%的Zr掺杂含量能够有效改善薄膜二次电子发射性能，逐步提升Zr掺杂含量会使薄膜二次电子发射性能优化程度先升高后降低，Zr掺杂含量为0.12%时效果最优，为该薄膜的工程应用提供了重要的工艺窗口参考。

关键词 氧化镁–金薄膜 锆掺杂 二次电子发射 磁控溅射
中图分类号: TN152 **文献标识码:** A **doi:** 10.13922/j.cnki.cjvst.202602012

随着真空电子技术的快速发展，一系列大型精密仪器设备在当代科研领域发挥着不可替代的重要作用。电子倍增器是一种基于二次电子发射原理实现信号放大的真空电子器件，能够检测微弱粒子信号并进行倍增放大[1]。电子倍增器作为带电粒子检测的核心部件，广泛应用于质谱仪、能谱仪、铯原子钟等高端仪器与设备[2-4]。上述仪器为满足自身的应用需求，通常倾向于选择高增益、快响应、长

收稿日期: 2026−02−10
基金项目: 国家自然科学基金项目（U2241207）
* **联系人:** E-mail: slwu@mail.xjtu.edu.cn

寿命的电子倍增器，而优化器件结构与薄膜材料，是提升电子倍增器综合性能的有效方法。

在电子倍增器的器件结构方面，常见的器件结构有分离打拿极电子倍增器、通道式电子倍增器等。其中，分离打拿极电子倍增器具有稳定性好、线性度高、结构紧凑等优点，是电子倍增器的主流器件结构之一。本课题组的夏章聪等[5]提出了一种立体盒栅式电子倍增器，通过旋转各打拿极方向突破平面设计的局限性，有效改善了二次电子的受困现状，显著提升了增益。李娜等[6]提出了一种直线聚焦型电子倍增器的改进方案，通过调整打拿极与收集极的尺寸，优化了二次电子的运动轨迹，使得增益进一步提升。

在电子倍增器的薄膜材料方面，常见的薄膜材料有 MgO、Al_2O_3 等。其中，MgO 具有制备工艺简单、抗溅射能力强、元素掺杂易实现等优点，是电子倍增器的主流薄膜材料之一。

本课题组的李洁等[7]提出了一种 Au 掺杂的 MgO 复合薄膜，通过磁控溅射法制备，借助 Au 的导电性良好等特点，有效提升了薄膜的二次电子发射系数。魏强等[8]提出了一种基于 MgO 薄膜与 MgO-Au 薄膜的二次电子发射过程理论模型，通过观察薄膜在电子的持续轰击下二次电子发射系数的变化并分析，推导出二次电子发射系数的系列表达式。

对 MgO 薄膜进行金属元素的掺杂，是提升薄膜二次电子发射性能的常用方法，且通常提升效果较优。本文基于 Zr 掺杂展开研究，观察 Zr 掺杂对 MgO 薄膜与 MgO-Au 薄膜二次电子发射性能的影响，分析其产生变化的原因，探索更优的 Zr 掺杂薄膜的制备工艺。

1 实验原理与方法

当具有一定能量的电子、离子等带电粒子对特定的固体材料进行轰击时，固体内部激发出一定数量的电子，逸出表面并发射至外部，这种现象称为二次电子发射[9]。用于轰击的带电粒子为电子时，称该现象为电子诱导的二次电子发射。其中，轰击固体材料的电子为入射电子，其数量通常用 N_p 表示；从固体材料表面逸出并发射的电子为二次电子，其数量通常用 N_s 表示。为判断固体材料二次电子发射的能力，常将二次电子数量与入射电子数量的比值作为衡量指标，称其为二次电子发射系数，通常用 δ 表示。在单位时间内，电子运动形成的电流与电子的数量成正比，因此，二次电子发射系数可以用入射电流 I_p 与二次电流 I_s 表示，如公式(1)所示。

$$\delta = \frac{N_s}{N_p} = \frac{|I_s|}{|I_p|} \tag{1}$$

二次电子发射系数 δ 越高，固体材料在受到一定数量的电子轰击时生成的二次电子数量就越多。因此，一种能够长时间具有高二次电子发射系数的薄膜材料能够直接提升电子倍增器的倍增效果，即提升其增益。为探索更优的电子倍增器薄膜材料，需在设计薄膜制备工艺后，先对薄膜材料进行制备，后对薄膜材料进行测试。

利用实验室的溅射仪，可以完成薄膜材料的制备工作。利用日本 ULVAC 公司的 ACS-400-C4 型溅射仪，通过磁控溅射法制备相应的薄膜。溅射仪的溅射室与准备室事先抽真空，使其真空度保持在 5×10^{-3} Pa 以下。

溅射室收到由准备室传送来的衬底后，溅射仪便按照设定程序开始工作。首先，将溅射室内部环境由真空转为含氧的气体氛围，使薄膜能够在氧含量可控的环境下进行制备。其次，溅射室开始升温，起初升温较快，当温度接近设定的溅射温度后，升温速度降低，缓慢升温至设定值。最后，基于设定程序，开始溅射靶材至衬底，在表面进行沉积形成相应的薄膜层，经层层叠加，最终制备出期望薄膜。

利用实验室的测试台，可以完成薄膜材料的测试工作。测试台的二次电子发射系数测试原理如图 1 所示。将待测样品装配至真空腔体内并对其抽真空，使真空度保持在 5×10^{-5} Pa 以下，方可开始测试。实验中采用美国 Keithley 公司的 6517 型静电计与 6485 型皮安表分别测试衬底电流 I_t 与收集电

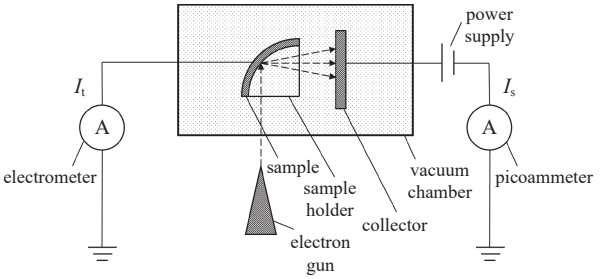

图1 二次电子发射系数测试原理图

Fig. 1 Schematic of secondary electron emission yield measurement

流 I_s; 电子枪为课题组根据测试需要定制研发的热阴极电子枪, 其电子束流强度为 3 nA~100 nA 可调、束斑直径 1 mm, 加速电压 0 V~3000 V 可调。二次电子发射系数测试过程中, 入射电子能量对应电子枪加速电压, 设定为 100 V~2500 V, 入射电流 I_p 设定为 5 nA, 借助衬底电流 I_t 与收集电流 I_s 的差值计算求得。因此, 二次电子发射系数可用衬底电流 I_t 与收集电流 I_s 表示, 如公式(2)所示[10]。

$$\delta = \frac{|I_s|}{|I_p|} = \frac{|I_s|}{|I_s| - |I_t|} \tag{2}$$

通过观察薄膜材料受到电子持续轰击时二次电子发射系数 δ 的变化, 可以判断薄膜二次电子发射的稳定性, 通常定义二次电子发射系数变化量与初值的比值为衰减率 η, 作为二次电子发射系数变化的评价指标, 如公式(3)所示。

$$\eta = \frac{\delta_0 - \delta_1}{\delta_0} \tag{3}$$

式中: δ_0 为薄膜刚开始受到电子轰击时其二次电子发射系数的初值; δ_1 为薄膜受到电子持续轰击后其二次电子发射系数的终值。

借助串口通信, 电脑得以采集到衬底电流与收集电流的大小, 并通过 LabVIEW 编程的测试程序对二次电子发射系数进行实时计算与记录, 方便后续的数据分析过程。

MgO 薄膜凭借其二次电子发射系数较高的特点, 成为了电子倍增器常用的打拿极薄膜材料之一。然而, MgO 薄膜是一种导电性较差的绝缘体, 当电子持续轰击 MgO 薄膜时, 薄膜表面便会出现表面电荷积累效应, 即由于二次电子多于入射电子导致薄膜表面积累正电荷、进而阻碍二次电子生成的现象, 二次电子发射系数因此持续下降[11]。为解决这一问题, 改善 MgO 薄膜的导电性是一个合理的出发点, 对 MgO 薄膜进行金属元素的掺杂是基于此的常见工艺改进方法且通常行之有效[12]。其中, 对 MgO 进行 Au 掺杂的薄膜, 即 MgO-Au 薄膜, 是优化效果较好的薄膜, 薄膜的二次发射能力得到了进一步提升[13]。

随着电子信息技术的持续发展, 先前研究的基于 MgO 进行制备的薄膜已经愈发难以满足目前真空电子领域对电子倍增器性能日益增长的需求。本文从 MgO 薄膜与 MgO-Au 薄膜出发, 研究 Zr 掺杂对薄膜二次电子发射能力的影响, 以期望制备新型二次电子发射薄膜材料, 全面提升薄膜的二次电子发射性能。

2　第一性原理计算

第一性原理是一种基于量子力学的基本原理的微观计算方法, 从原子核与电子的基本相互作用出发, 不依赖任何经验参数来预测和解释材料性质[14]。第一性原理计算能够在开展薄膜制备系列实验之前, 计算材料的电子结构, 预测合适的掺杂条件, 从微观结构角度解释变化, 为接下来的实验指出合理方向。

基于密度泛函理论第一性原理计算方法, 利用 Materials Studio 软件对 MgO 掺杂 Zr 时变化情况进行计算。建立 $Mg_{72}O_{72}$ 超晶胞作为 MgO 的 3×3×2 超晶胞, 其模型图如图 2(a)所示。利用 Zr 对其进行替位式掺杂, 共存在 4 种替位掺杂位置, 分别为超晶胞顶角、侧边、表面、体内, 如图 2(b)~图 2(e)所示。其中, 绿色、红色、蓝色元素分别代表 Mg、O、Zr。

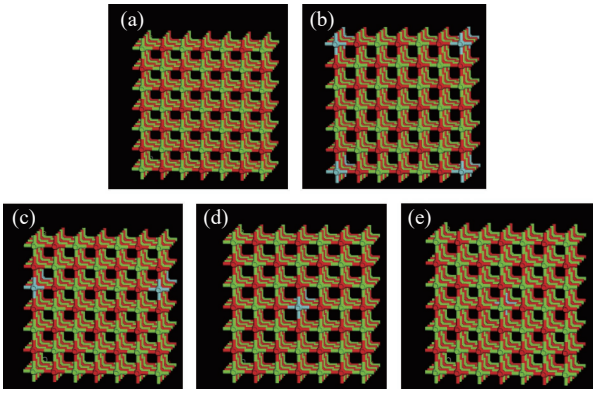

图2　$Mg_{72}O_{72}$ 超晶胞模型图及其替位掺杂位置。(a)未掺杂, (b)顶角掺杂, (c)侧边掺杂, (d)表面掺杂, (e)体内掺杂

Fig. 2　$Mg_{72}O_{72}$ supercell structures and their substitutional doping sites. (a) Undoped, (b) vertex doping, (c) edge doping, (d) surface doping, (e) bulk doping

CASTEP 模块是 Materials Studio 软件的量子力学核心模块之一, 基于密度泛函理论, 采用平面波赝势方法, 对建立的超晶胞模型进行第一性原理计算, 具有计算精准、操作简单等优点。因此, 采用 CASTEP 模块开展后续几何优化与仿真分析过程, 采用局域密度近似 LDA, 截断能为 310 eV, 自洽场 SCF 迭代步数上限为 100 步。

为了消除初始建立的超晶胞中存在的非平衡状态, 需事先对超晶胞进行几何优化。通过迭代计算不断调整原子空间位置及晶格常数, 使超晶胞总

能量逐次降低，直至满足原子力与应力的收敛条件，此时便得到相对稳定的超晶胞结构。超晶胞体积变化率即为几何优化前后超晶胞体积的差值与初始超晶胞体积的比值，能够直观反映晶格畸变的程度。超晶胞总能量包含原子核之间、电子之间、原子核与电子之间的相互作用，利用自洽场进行计算，通过对各能量求和得出，总能量越低，超晶胞结构越稳定。因此，几何优化后的超晶胞体积变化率与超晶胞总能量是衡量超晶胞结构稳定性的重要参数。

将 $Mg_{72}O_{72}$ 超晶胞中的两个 Mg 替位为 Zr，形成 $Mg_{70}Zr_2O_{72}$ 超晶胞，对其进行几何优化后，通过仿真计算出体积变化率和总能量，如表 1 所示。观察表 1 可以发现，当 Zr 替位掺杂位置为表面+体内时，超晶胞的体积变化率较小，为 1.71%，晶格畸变较小，而其他替位掺杂位置对应的超晶胞体积变化率较大，晶格畸变较大。此外，不同替位掺杂位置对应的超晶胞总能量几乎相等。这意味着，上述 Zr 替位掺杂位置对应的超晶胞较为稳定。因此，在实际掺杂时，Zr 会优先选择表面+体内的位置进行替位式掺杂。

表 1 不同 Zr 替位掺杂位置对应的 MgO 超晶胞体积变化率和总能量

Tab. 1 Volume change ratios and total energies of MgO supercells with different Zr substitutional doping sites

Zr 替位掺杂位置	超晶胞体积变化率/%	超晶胞总能量/eV
无	0	-2.35×10^6
顶角+侧边	1.76	-2.36×10^6
顶角+表面	2.21	-2.36×10^6
顶角+体内	2.23	-2.36×10^6
侧边+侧边	2.16	-2.36×10^6
侧边+表面	2.17	-2.36×10^6
侧边+体内	2.18	-2.36×10^6
表面+表面	2.18	-2.36×10^6
表面+体内	1.71	-2.36×10^6
体内+体内	2.16	-2.36×10^6

在 MgO 中进行 Zr 掺杂后，靠近价带顶的禁带中将出现杂质能级。随着掺杂含量的持续提高，该杂质能级将逐渐变宽形成杂质能带，而杂质电离能降低会使杂质能带进一步向价带靠拢，最终与价带合并形成简并能带。简并能带的出现使 Mg-Zr-O 晶体的禁带宽度相较于未掺杂的 MgO 晶体的禁带宽度变得更窄。更窄的禁带宽度意味着在电子轰击下，价带顶的电子更容易跃迁至导带底，从而在薄膜内部产生更多内二次电子，有效提升二次电子发射系数。此外，Zr 的引入能够改善薄膜的导电性，更及时地补充电子至薄膜表面，减小表面电荷积累效应的影响，进而抑制衰减率的增大。因此，禁带宽度可以用于衡量二次电子生成的难易程度，禁带宽度越窄，二次电子越容易在薄膜内部生成，有助于提升薄膜的二次电子发射系数。

在 MgO 中进行 Zr 掺杂后，其功函数也会受到影响。对于固体材料中的电子，将其移动至材料表面并成为自由状态，该过程所需的最低能量称为功函数。因此，功函数可以用于衡量二次电子逸出的难易程度，功函数越低，二次电子越容易逸出材料，有助于提升薄膜的二次电子发射系数。

基于此，建立 4 种不同 Zr 掺杂含量的 Mg-Zr-O 超晶胞，分别为 $Mg_{72}O_{72}$、$Mg_{70}Zr_2O_{72}$、$Mg_{68}Zr_4O_{72}$、$Mg_{66}Zr_6O_{72}$，对应的 Zr 掺杂含量分别为 0、1.4%、2.8%、4.2%。借助第一性原理计算出不同 Zr 掺杂含量的 Mg-Zr-O 晶体的禁带宽度与其在 (2 0 0) 和 (2 2 0) 晶面的功函数，如表 2 所示。观察表 2 可以发现，随着 Zr 掺杂含量的提升，Mg-Zr-O 晶体的禁带宽度逐渐变窄，且均比未掺杂时要更窄。此外，随着 Zr 掺杂含量的提升，Mg-Zr-O 晶体在 (2 0 0) 晶面的功函数先下降后上升再下降，在 (2 2 0) 晶面的功函数逐渐降低，且两晶面的功函数均比未掺杂时要更低。由此可以发现，对 MgO 晶体掺杂一定含量的 Zr，可以使晶体的禁带宽度变窄、晶体在 (2 0 0) 和 (2 2 0) 晶面的功函数降低，进而有助于提升其二次电子发射系数。

表 2 不同 Zr 掺杂含量下 Mg-Zr-O 晶体的禁带宽度与其在特定晶面的功函数

Tab. 2 Band gaps and work functions at specific crystal planes of Mg-Zr-O crystals with different Zr doping concentrations

超晶胞结构	掺杂含量/%	禁带宽度/eV	(2 0 0) 晶面功函数/eV	(2 2 0) 晶面功函数/eV
$Mg_{72}O_{72}$	0	4.68	3.19	4.59
$Mg_{70}Zr_2O_{72}$	1.4	4.51	1.96	4.08
$Mg_{68}Zr_4O_{72}$	2.8	4.40	2.47	3.58
$Mg_{66}Zr_6O_{72}$	4.2	4.37	2.15	3.13

对更低 Zr 掺杂含量的情况同样进行第一性原理计算。基于 $Mg_{72}O_{72}$，建立 $Mg_{144}O_{144}$ 超晶胞作为 MgO 的 3 × 3 × 4 超晶胞。将 $Mg_{144}O_{144}$ 超晶胞中的

一个 Mg 替位为 Zr, 形成 $Mg_{143}ZrO_{144}$ 超晶胞, 其 Zr 掺杂含量为 0.3%。将两个新建立的超晶胞进行几何优化后, 分别计算各自的禁带宽度和其在 (2 0 0) 和 (2 2 0) 晶面的功函数, 如表 3 所示。观察表 3 可以发现, 对 MgO 晶体进行 Zr 掺杂时, 即使是在低 Zr 掺杂含量下, 依旧可以使晶体的禁带宽度变窄、晶体在 (2 0 0) 和 (2 2 0) 晶面的功函数降低, 从而优化二次电子发射性能。

表 3　低 Zr 掺杂含量下 Mg-Zr-O 晶体的禁带宽度与其在特定晶面的功函数

Tab. 3　Band gaps and work functions at specific crystal planes of Mg-Zr-O crystals at low Zr doping concentrations

超晶胞结构	掺杂含量/%	禁带宽度/eV	(2 0 0) 晶面功函数/eV	(2 2 0) 晶面功函数/eV
$Mg_{144}O_{144}$	0	4.66	2.99	4.30
$Mg_{143}ZrO_{144}$	0.3	4.59	1.34	4.17

3　实验结果与分析

基于当前电子倍增器打拿极常用的 MgO-Au 薄膜, 利用 Zr 进行表层掺杂, 制备出 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜, 并研究其二次电子发射性能, 薄膜结构如图 3 所示。其中, Mg-Zr-O 层与 MgO-Au 层的厚度分别约为 10 nm 与 100 nm[10]。

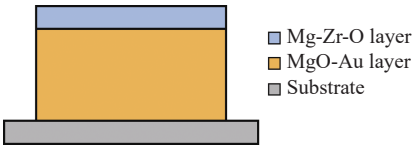

图3　(Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜结构示意图

Fig. 3　Schematic of (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin film structure

制备薄膜前需事先对衬底进行深度清洗。一般分别选择表面光滑平整的不锈钢片与硅片作为制备薄膜材料的衬底, 一起放入溅射仪同时制备薄膜。其中, 衬底为不锈钢片的薄膜用于测试薄膜的二次电子发射性能, 因其电流更易测量; 衬底为硅片的薄膜用于对薄膜材料进行表征。首先, 将衬底浸泡于丙酮中进行超声波清洁 15 min, 之后浸泡于无水乙醇中进行超声波清洁 15 min, 从而有效去除衬底表面的杂质。其次, 将清洁后的衬底取出, 利用压缩空气吹干表面后放入烘箱, 在 115℃ 的环境下烘烤 40 min, 从而有效去除衬底表面的残留液体。

将衬底放入溅射仪后, 对衬底持续加热升温至 500℃ 后, 溅射环境由真空变为充入 Ar 与 O_2 的气体氛围, 开始运行溅射程序。制备该薄膜采用的 Mg 靶、Au 靶、Zr 靶的纯度均达到 99.99%, 以避免引入杂质。溅射过程中, 先共溅射 Mg 靶和 Au 靶于衬底上制备 MgO-Au 层, 持续 1.5 h; 后共溅射 Mg 靶和 Zr 靶于 MgO-Au 层上制备 Mg-Zr-O 层, 持续 10 min, 完成溅射的全过程。其中, Mg 靶、Au 靶、Zr 靶的溅射功率分别为 150 W、26 W、30 W, 溅射室的气体氛围中 Ar 与 O_2 的比例即氩氧比为 25:5。

Zr 靶溅射时间的长短直接影响着薄膜的 Zr 掺杂含量, 进而影响薄膜的二次电子发射性能。因此, 通过改变 Zr 靶的溅射时间来控制薄膜的 Zr 掺杂含量, 分别取 Zr 靶溅射时间为 0 s、25 s、50 s、75 s, 制备出相应的 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜, 研究 Zr 掺杂含量对 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜二次电子发射性能的影响。为了确定 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜的化学组成, 利用 X 射线光电子能谱技术(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对这些薄膜进行测定, 得出 Zr 靶溅射时间分别为 0 s、25 s、50 s、75 s 时制备出的 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜对应的 Zr 掺杂含量分别为 0、0.06%、0.12%、0.18%。对上述 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜的二次电子发射性能进行测试, 薄膜的二次电子发射系数随入射电子能量的变化情况如图 4 所示。在电子倍增器工作时相邻打拿极间的典型电压通常在 200 V 左右, 选择入射电子能量 E_p 为 200 eV 时薄膜的二次电子发射系数 $\delta_{200\,eV}$ 便能够很好地反映电子倍增器打拿极薄膜在器件工作时的二次电子发射系数, 在研究过程中常受到关注。为评估 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜在电子倍增器内部时的二次电子发射系数衰减情况, 观察

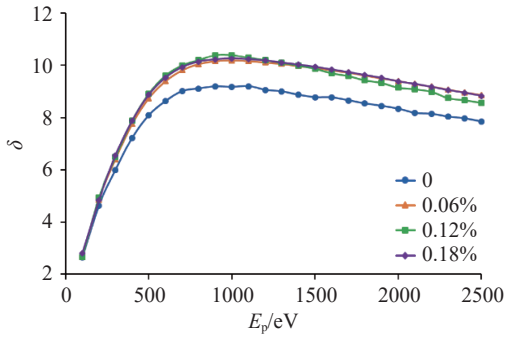

图4　不同 Zr 掺杂含量下 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜二次电子发射系数随入射电子能量变化情况

Fig. 4　Variation of secondary electron emission yield with incident electron energy for (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films at different Zr doping concentrations

薄膜在能量 E_p 为 200 eV 的入射电子的持续轰击下二次电子发射系数随衰减时间的变化情况，如图 5 所示。

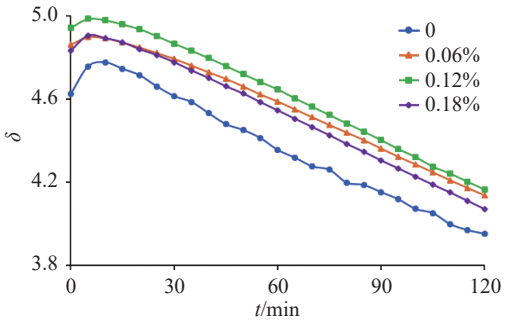

图5 不同 Zr 掺杂含量下 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜二次电子发射系数随衰减时间变化情况

Fig. 5 Variation of secondary electron emission yield with decay time for (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films at different Zr doping concentrations

此外，对于二次电子发射薄膜材料，不同入射电子能量 E_p 下薄膜二次电子发射系数的最大值 δ_{max}、薄膜受能量为 200 eV 的入射电子持续轰击 2 h 后二次电子发射系数的衰减率 $\eta_{2\,h}$ 也是常关注的参数。δ_{max} 能够直观体现薄膜的极限二次电子发射系数。由于表面电荷积累效应，薄膜的二次电子发射系数会不可避免地持续降低，而抑制系数降低的趋势，能够使系数在较长时间内维持在较高的程度，可利用 $\eta_{2\,h}$ 间接地描述该抑制效果。因此，一般来说，$\delta_{200\,eV}$ 越大、δ_{max} 越大、$\eta_{2\,h}$ 越小，薄膜的二次电子发射性能越优。上述测试结果中的 $\delta_{200\,eV}$、δ_{max}、$\eta_{2\,h}$ 如表 4 所示。

表 4 不同 Zr 掺杂含量下 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜的相关参数

Tab. 4 Relevant parameters of (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films with different Zr doping concentrations

Zr 掺杂含量/%	$\delta_{200\,eV}$	δ_{max}	$\eta_{2\,h}$/%
0	4.63	9.20	14.54
0.06	4.86	10.19	14.94
0.12	4.94	10.35	15.76
0.18	4.83	10.26	15.78

观察图 4、图 5、表 4 可以发现，随着 Zr 掺杂含量的提升，入射电子能量为 200 eV 时薄膜的二次电子发射系数 $\delta_{200\,eV}$ 先上升后下降，当 Zr 掺杂含量为 0.12% 时，$\delta_{200\,eV}$ 最大，为 4.94，相比未掺杂 Zr 的 MgO-Au 薄膜提升了 6.70%；不同入射电子能量下薄膜二次电子发射系数的最大值 δ_{max} 先上升后下降，当 Zr 掺杂含量为 0.12% 时，δ_{max} 最大，为 10.35，相比未掺杂 Zr 的 MgO-Au 薄膜提升了 12.50%；薄膜受能量为 200 eV 的入射电子持续轰击 2 h 后二次电子发射系数的衰减率 $\eta_{2\,h}$ 持续上升，当 Zr 掺杂含量为 0.06% 时，$\eta_{2\,h}$ 最小，为 14.94%，相比未掺杂 Zr 的 MgO-Au 薄膜提升了 0.4%。上述实验数据表明，采用适当的 Zr 掺杂含量对 MgO-Au 薄膜进行 Zr 掺杂，能够提升薄膜的二次电子发射系数，且衰减率提升幅度较小，总体上有效提升了薄膜的二次电子发射性能。

XPS 是研究二次电子发射薄膜材料的常见表征手段之一[15]。利用 XPS 测得 MgO-Au 薄膜与 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜的 XPS 全谱图，如图 6 所示。观察图 6 可以发现，MgO-Au 薄膜与 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜的 Mg 与 O 含量比值均接近 1 且略小于 1。在 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜中，Mg、O、Zr 的含量分别为 47.31%、52.57%、0.12%，Zr 含量与 Zr、Mg 含量之和的比值为 0.25%，表明 Zr 的掺杂含量较低。在结合能为 49 eV 处附近可以观测到 Mg 2*p* 谱线的峰，在结合能为 305 eV 处附近可以观测到 Mg 的俄歇电子谱峰，这与 Mg 标准图谱中相应的出峰位置一致[16]。这说明，薄膜中的 Mg 主要以 MgO 的形式存在。由于 Zr 掺杂含量较低，Zr 3*d* 谱线的峰并不明显，受信号噪声干扰较大，其精细谱图如图 7 所示。

利用扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope, SEM）对不同 Zr 掺杂含量下 (Mg-Zr-O)/(MgO-

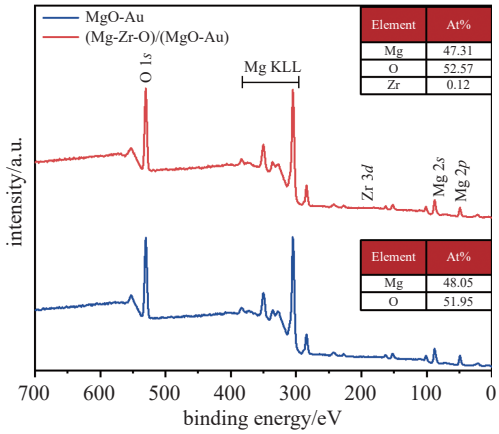

图6 MgO-Au 薄膜与 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜的 XPS 全谱图

Fig. 6 XPS survey spectra of MgO-Au and (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films

Au) 薄膜的表面进行观察, 得薄膜表面 SEM 图如图 8 所示, 相应的晶粒尺寸概率直方图如图 9 所示。

观察图 8、图 9 可以发现, 与未掺杂 Zr 的 MgO-Au 薄膜相比, 掺杂 Zr 的 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜在表面发生了明显变化。首先, 未掺杂 Zr 时薄膜表面存在明显凸起, 晶粒分布分散, 晶粒边沿粗糙; 而掺杂 Zr 时薄膜表面整体光滑平整, 晶粒分布均匀且紧密贴合, 晶粒边沿圆润。其次, 未掺杂 Zr 时薄膜表面平均晶粒尺寸较小, 为 41.92 nm; 而掺杂 Zr 时薄膜表面平均晶粒尺寸较大, 为 53.24 nm。

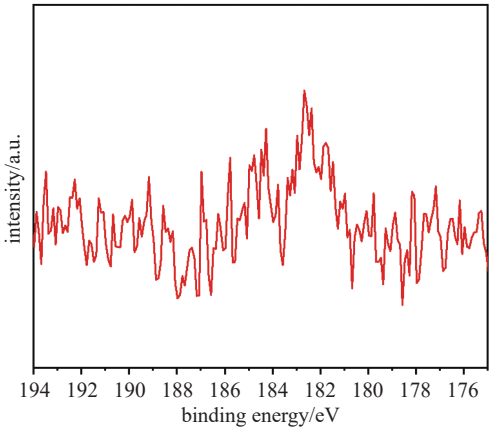

图7　(Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜中 Zr 3*d* 的 XPS 精细谱图

Fig. 7　High-Resolution XPS Spectrum of Zr 3*d* for (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films

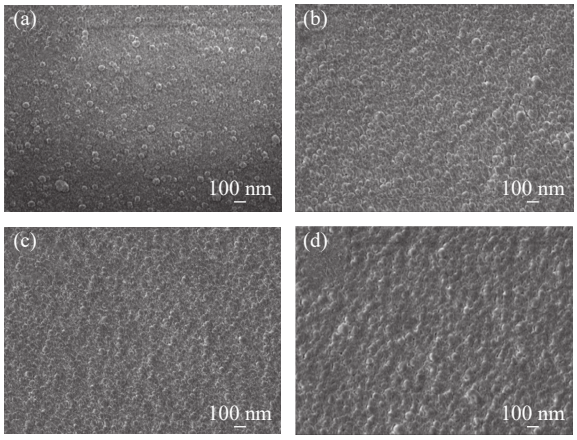

图8　不同 Zr 掺杂含量下 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜表面 SEM 图。(a)Zr 掺杂含量 0, (b)Zr 掺杂含量 0.06%, (c)Zr 掺杂含量 0.12%, (d)Zr 掺杂含量 0.18%

Fig. 8　Surface SEM images of (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films at different Zr doping concentrations. (a) 0 Zr doping, (b) 0.06% Zr doping, (c) 0.12% Zr doping, (d) 0.18% Zr doping

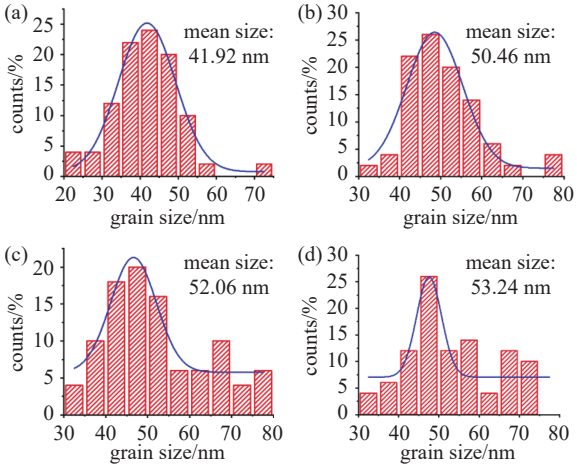

图9　不同 Zr 掺杂含量下 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜晶粒尺寸概率直方图。(a)Zr 掺杂含量 0, (b)Zr 掺杂含量 0.06%, (c)Zr 掺杂含量 0.12%, (d)Zr 掺杂含量 0.18%

Fig. 9　Probability histograms of grain size for (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) thin films at different Zr doping concentrations. (a) 0 Zr doping, (b) 0.06% Zr doping, (c) 0.12% Zr doping, (d) 0.18% Zr doping

由此可见, Zr 掺杂直接影响了薄膜表面的性状, 进而提升薄膜的二次电子发射性能。由于 MgO 与 Au 的界面相容性较差, 表面容易出现晶粒局部团聚、呈孤岛状分散生长的现象, 进而导致晶粒间存在较大间隙, 表面较为粗糙。Mg^{2+}与 Zr^{4+}的离子半径接近, 均约为 0.72 Å, Zr^{4+}易固溶进入 MgO 的立方晶格形成 Mg-Zr-O, 有效改善了 MgO 与 Au 之间的界面相容性。由先前的第一性原理计算可知, 进行 Zr 掺杂后超晶胞的体积变化率较低, 超晶胞总能量接近, 这意味着 Mg-Zr-O 较为稳定, 与上述分析相契合。因此, 对薄膜进行 Zr 掺杂后, 薄膜表面晶粒由无规生长变为各向同性的光滑生长, 晶粒平均尺寸变大, 薄膜表面平整光滑。粗糙的薄膜表面容易使逸出薄膜生成的二次电子打在表面的晶粒上, 被表面重吸收, 导致二次电子数量减少; 而平整的薄膜表面能够很好地避免该现象的发生, 有助于逸出薄膜生成的二次电子更好地出射, 进而有助于薄膜二次电子发射系数的提升。

尽管如此, 由于 Zr 易氧化成 ZrO_2, 过高的 Zr 掺杂含量会导致薄膜表面易生成更多的 ZrO_2, 使表面的 MgO 占比降低。考虑到 ZrO_2 的二次电子发射性能相比 MgO 较差, 因此过高的 Zr 掺杂含量会抑制二次电子发射性能的提升效果。因此, 需选定合适的 Zr 掺杂含量, 以帮助全面优化薄膜的二次电子

发射综合性能。

4 结论

针对当前真空电子领域对电子倍增器高性能的需求，本文提出并制备了一种基于 MgO-Au 薄膜进行 Zr 掺杂的 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜，对其二次电子发射性能进行测定，并通过第一性原理计算与多种表征方法对薄膜进行深入分析。研究结果表明，对于 (Mg-Zr-O)/(MgO-Au) 薄膜，0.06%~0.18% 的 Zr 掺杂含量能够有效改善薄膜的二次电子发射性能。

逐步提升 Zr 掺杂含量，会使薄膜的二次电子发射性能优化程度先升高后降低。其中，Zr 掺杂含量为 0.12% 时效果最优，在入射电子能量为 200 eV 时薄膜的二次电子发射系数达 4.94，不同入射电子能量下薄膜二次电子发射系数的最大值达 10.35。该研究结果为该薄膜的工程应用提供了重要的工艺窗口参考，对高二次电子发射性能薄膜的研究与制备具有一定的指导作用。

参 考 文 献

[1] Shan Y Z. Discrete electron multiplier[J]. Physics, 1986, 15(10): 638−639 (单以震. 分立式电子倍增器 [J]. 物理, 1986, 15(10): 638−639 (in Chinese))

[2] Cao Y M, Wang Z, Fang P Y. Ion mass spectrum and its application[J]. Physical testing and chemical analysis (part A: physical testing), 2002(6): 271−275 (曹永明, 王铮, 方培源. 离子质谱及其应用 [J]. 理化检验 (物理分册), 2002(6): 271−275 (in Chinese))

[3] Wu Z L. Studies of energy resolution of electron spectroscopy and channeltron characteristics using elastic secondary electrons[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2003, 23(2): 101−103 (吴正龙. 用弹性电子测量能谱仪能量分辨率和电子倍增器的工作曲线 [J]. 真空科学与技术, 2003, 23(2): 101−103 (in Chinese))

[4] Chen J, Li D T, Wang J, et al. Development and trend of navigation cesium atomic clock[J]. Space international, 2016(4): 20−24 (陈江, 李得天, 王骥, 等. 导航铯原子钟的发展现状及趋势 [J]. 国际太空, 2016(4): 20−24 (in Chinese))

[5] Xia Z C, Wang Y R, Peng Y W, et al. 3D Structure of box-and-grid electron multiplier with higher electron collection efficiency[J]. Journal of vacuum science & technology B, 2023, 41(6): 064205

[6] Li N, Liu L, Li J, et al. Structural optimization of discrete dynode electron multiplier for mass spectrometers[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2024, 44(12): 1033−1039 (李娜, 刘利, 李洁, 等. 质谱仪用分离打拿极电子倍增器结构优化 [J]. 真空科学与技术学报, 2024, 44(12): 1033−1039 (in Chinese))

[7] Li J, Hu W B, Wang K, et al. Au doping effect on the secondary electron emission performance of MgO films[J]. Materials, 2018, 11: 2104

[8] Wei Q, Wu S L, Fu M L, et al. Attenuation mechanism of secondary electron effect of MgO film under electron bombardment[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2017, 51(11): 125−129 (魏强, 吴胜利, 付马龙, 等. 电子轰击下 MgO 薄膜的二次电子效应的衰减机理 [J]. 西安交通大学学报, 2017, 51(11): 125−129 (in Chinese))

[9] Austin L, Starke H. Ueber die reflexion der kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue erscheinung secundärer emission[J]. Annalen der physik, 1902, 314(10): 271−292

[10] Li J, Yang J S, Liu H L, et al. Performance improvement technology of discrete dynode electron multipliers[J]. Vacuum electronics, 2023(1): 18−24 (李洁, 杨济世, 刘虎林, 等. 分离打拿极电子倍增器性能提升技术研究 [J]. 真空电子技术, 2023(1): 18−24 (in Chinese))

[11] Dekker A J. On the escape mechanism of secondary electrons from insulators[J]. Physica, 1954, 21(1): 29−38

[12] Liu L, Li J, Xia Z C, et al. Enhanced secondary electron emission properties of sputter-deposited MgO–Au composite film via Cr doping[J]. Vacuum, 2024, 229: 113545

[13] Wei, Q, Wu S L, Wei K T, et al. Preparation of MgO/Au multilayer composite films and related studies on secondary electron emission effect[J]. Journal of electronic materials, 2018, 47: 385−393

[14] Wen P, Li C F, Zhao Y, et al. First principles calculation of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Cr, Mo, Ni in bulk α-Fe(C)[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(19): 197101 (文平, 李春福, 赵毅, 等. Cr, Mo, Ni 在 α-Fe(C) 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2014, 63(19): 197101 (in Chinese))

[15] Wang R, Zhou F, Wang J S, et al. Enhanced secondary electron emission properties of Zn doped MgO thin films prepared by aerosol assisted chemical vapor deposition[J]. Materials science in semiconductor processing, 2023, 157: 107323

[16] Khairallah F, Glisenti A. XPS study of MgO nanopowders obtained by different preparation procedures[J]. Surface science spectra, 2006, 13(1): 58−71