

基于电子诱导脱附的气体解吸实验装置研究

黄化岩, 刘 芳

(上海科技大学, 物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘 要: 电子诱导脱附是指荷能电子轰击吸附了气体分子的材料表面, 使得气体分子解吸出来的现象。在同步辐射光源、热阴极电离规和真空微电子器件等部件中, 上述脱附气载是影响系统真空度和阴极寿命的主要因素。本文以日本光子工厂电子诱导脱附 (KEK-ESD) 装置试验数据为参考, 研制了一台在 150eV~1000eV 电子能量范围内测量材料电子解吸系数的试验装置, 并同 KEK-ESD 无氧铜材料试验数据进行了对比, 证明本装置能有效测试材料表面的电子解吸系数。

关 键 词: 同步辐射光源; 电子诱导脱附; 真空材料

中图分类号: TB71+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2019)02-0031-06

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2019.02.06

Study of the electron-stimulated desorption equipment

HUANG HUA-yan, LIU Fang

(School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: Photo-stimulated-desorption is the synchrotron radiation beam line, which is different from the typical vacuum system. In the whole process of the Photo-stimulated-desorption, photoelectron and secondary electron play a major role in the excitation of adsorption gas on the surface of vacuum material. The electron-stimulating desorption equipment (ESD) is important in studying the electron-stimulating gases with different materials and processes. Through theoretical calculation and analysis based on the physical process of electron-stimulating desorption, this paper has developed an equipment for above-mentioned experiments in 400eV~1000eV electron energy, which provides the experimental basis for studying optimal processing and treatment process of material surface in vacuum.

Key words: Synchrotron radiation; Photo-stimulated-desorption; Electron stimulating; Vacuum chamber material

电子诱导脱附是指材料表面吸附的气体分子在电子激发或者解离作用下进而从材料表面解吸出来。这是荷能粒子与表面的相互作用之一, 是一些真空获得设备和真空测量仪器的理论依据。而且, 在近几年的同步辐射光源真空系统^[3]和各类真空器件^[10-12]和中, 材料表面的电子诱导脱附气载成为了真空系统的主气载并影响了真空器件内阴极寿命, 对整个真空系统设计起决定性作用。电子诱导脱附的理论模型受限于试验数据发展较为缓慢, 主要有两种: 1964 年由 Menzel, Gommer 和 Redhead 提出的基于 France-Condon 激发的 MGR 模型^[13,14]; 1978 年由 Knotek 和 Feibelman 提出的基于 Auger 衰变的 K-F 模型^[15,16]。

同步辐射储存环和光束线是一套复杂的真

空系统, 前者的主要作用是为电子运动提供真空环境, 后者的作用是分光、单色光和聚焦特定波长的同步辐射光并传输到实验站。光子在上述真空系统中运行, 同气体分子碰撞发生散射现象会缩减束流寿命, 影响实验站的顺利运行。因此在设计光束线真空系统前必须对光束线真空系统气载进行合理的计算, 然后才能按光束线特定需求配置总的真空泵抽速, 从而进行真空系统的其它工作。而研究光束线真空系统中气载量及组成是计算光束线真空系统总抽速的前提, 可见研究光束线真空系统的气体解吸至关重要。另外, 相对于其它真空系统, 运行在光束线真空系统中的光子轰击在光学元件或壁面上发生光致解吸, 这是同步辐射光束线中特有的气载来源。经 SSRF

收稿日期: 2018-04-25

作者简介: 黄化岩(1987-), 男, 湖北省荆门市人, 硕士, 助研。

(上海同步辐射光源)一期光束线运行数据表明,光致解吸气载在新安装或暴露大气恢复后初始

运行阶段的腔体的主要气载中作用尤为突出^[1],如表 1:

表 1 光束线真空系统通光后真空度对比

Table 1 comparison of pressure of beamline vacuum system

SSRF 一期光束线在一定束流清洗条件下的最接近储存环的真空度(Pa)							
	BL08U	BL13W	BL14W	BL14B	BL15U	BL16B	BL17U
0mA	3.50×10^{-8}	6.10×10^{-8}	5.00×10^{-8}	3.90×10^{-8}	4.10×10^{-8}	5.30×10^{-8}	5.05×10^{-8}
100mA&1Ah	3.10×10^{-6}	5.70×10^{-6}	2.40×10^{-6}	1.29×10^{-6}	9.04×10^{-7}	1.60×10^{-6}	1.60×10^{-6}
100mA&20Ah	6.50×10^{-7}	1.14×10^{-6}	5.50×10^{-7}	2.40×10^{-7}	2.66×10^{-7}	6.65×10^{-7}	5.32×10^{-7}
200mA&832Ah	1.30×10^{-7}	2.13×10^{-7}	1.46×10^{-7}	8.64×10^{-8}	8.91×10^{-8}	8.91×10^{-8}	1.46×10^{-7}

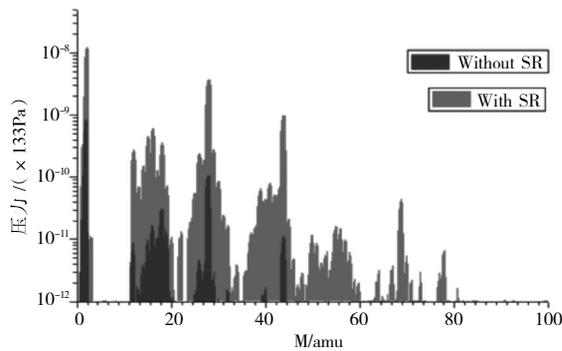


图 1 光束线真空系统通光后气体分压图

Fig.1 Gas pressure diagram after passing through the beam

其中,单位 mA 指毫安,Ah 指安培 × 小时,100mA&1Ah 是指束流 100mA 时束流清洗累积满 1Ah。一般而言,我们用两者的乘积来表征束流清洗程度。由表 1 绿色圈内数据可知,在束流清洗初期(0mA 与 100mA&1Ah),真空度上升明显约为 2 个量级。由红色圈内数据可知同一条光束线真空系统中束流清洗剂量越大,真空度上升越小,然而在极大的束流清洗剂量下(200mA&832Ah)仍然有近一个量级的真空度上升量,这说明在通束的情况下,系统内的主要气载已经不是材料的热气载了。

在图 2 中,“Without SR”是指不通光情况;“With SR”是指通光情况。由图 2 可知光学元件敏感的大分子碳氢化合物分压呈 2 个量级的增长。因此,光致解吸气载的实验装置的研制对于光束线真空系统设计及后期维护工作有重要的科学意义。

1 电子解吸实验装置(ESD)研究现状

国外各大加速器实验室都对光致解吸气载进行了深入研究并取得一定成果。E.L.Garwin 和 W.Lange 等人发现光致解吸包含一个二次过程,即光子轰击器壁造成器壁吸附气体解吸,同时激发出表面材料中具有一定能量的光电子。这些光电子以一定的能量继续轰击器壁表面引起表面

吸附气体成分的解吸,这个过程就是光电解吸。Grobner 在 CERN 进行的光电解吸实验证实了光电解吸气载是整个光束线真空系统中的主要气载来源。

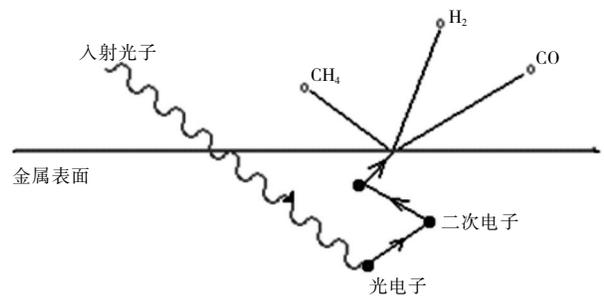


图 2 光电解吸过程

Fig.2 Process of photoelectrolysis

由于在整个光电解吸过程中,二次电子是影响光电解吸过程的重要载体,材料的电子激发率以及这些激发出来的电子气体解吸率,影响了整个光电气体解吸的过程、解吸大小及气体分压成分和趋势。所以电子激发气体解吸(Electron Stimulated Desorption-ESD)实验就被各国科学工作者用来间接研究整个光电解吸特性。1964 年,G.E.Fischer(Ganmbridge Electron Accelerator, Harvard University)在 3GeV 正负电子储存环真空系统的设计研究中,利用 ESD 实验对无氧铜(OFHC)的电子激发解吸特性进行了大量的研究工作,由此确定了材料的电子激发解吸系数,并将该数据用于储存环真空系统的设计中。同年,M.Bernardini(Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati)利用 ESD 实验对不锈钢 SS304 材料经各种表面处理后的电子激发出气特性进行了研究^[3-6]。同步辐射光源的建造为同步辐射光子激发气体解吸(PSD)的测试分析提供了必要的研究环境。在 CERN,BNL,KEK 等实验室均建立起专门的光电解吸实验站进行各种材料的 PSD 实验,这代表了研究光电解吸过程的发展趋势和方向。但是 PSD 实验机制过于复杂,现今的理论水平难以定量的解释,而

PSD 实验系统又过于庞大并且受光源影响极大。因此 ESD 实验装置设备相对简单,处理样品较小及物理过程清晰等特点使之成为研究储存环及光束线真空系统材料出气特征的重要手段^[2]。电子激发气体解吸实验装置,可以在较为清晰的物理过程下,模拟光电子及二次电子对光电解吸气载产生的作用,得到各种材料在各种表面处理工艺下的电子解吸系数。本课题以研制电子激发实验装置为目的,完成整个实验装置的设计、安装及电子枪加速电压、栅极电压和聚焦极等参数的调试。并在有限的条件下实验得到经机械抛光、去离子水超声波水洗后无氧铜材料电子解吸系数。为今后进行其它材料的解吸实验研制可行的实验装置和有效的实验流程。为整个光束线真空系统在材料选择,表面处理工艺选择提供第一手的实验数据支撑,从而提高整个光束线真空系统的研制水平。

2 ESD 试验装置设计

根据上述 ESD 的设计目标整体设计包括以下:真空排气系统、传输及换样机构、三维调节机构和具有冷却、绝缘、加正偏压功能的样品台结构。整体结构图如下:

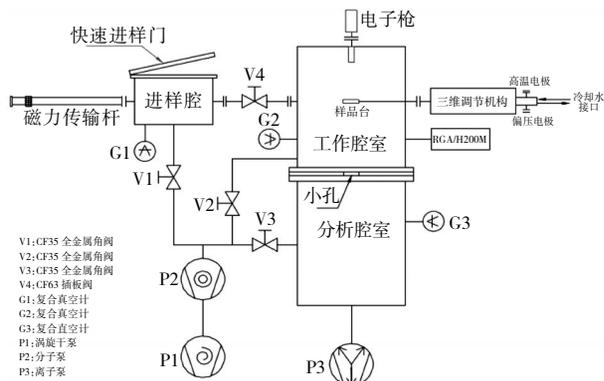


图 3 ESD 实验装置结构图

Fig.3 The structure of the ESD device

2.1 样品台设计

如图 2 所示,在整个光电解吸过程中起主要作用的是二次电子解吸气载。但是热气载也伴随整个过程发生,特别是在 ESD 实验需要用电子轰击样品表面,样品表面温度最高会升温至 300℃ 以上(取决于轰击时间和电子能量等)。这会大大提高材料的热解吸气载,为了降低本底噪音需要给样品台通入冷却水,同时检测样品温度需要进行温度监控,设置一端接触良好的热电偶并显示在外接温度表上。样品台需要加持住样品,样品台需要一定的夹持设计,并保证样品在送入基座时保持稳定,在样品试验之后保证能顺利下台。

由图 2 可知,保证二次电子能返射到样品引起解吸是整个 ESD 实验的关键。因此应当单独给样品加一个正偏压,并且同基座,腔体内壁绝缘开来。因此样品台的设计要点归纳为:通冷却水降温、加正偏压,可顺畅夹持。

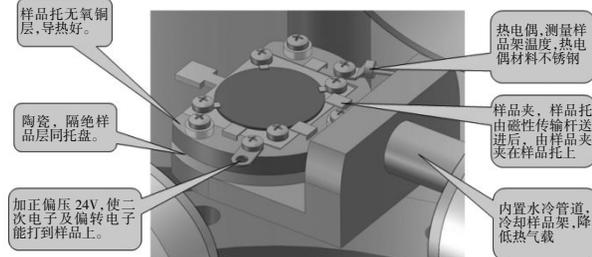


图 4 样品台设计细节图

Fig.4 The design details of sample

基于上述分析完成了装置的设计,如图 4 所示。蓝色为样品四周有螺丝固定的夹持机构,基座架上有两个挡片,当样品顺次送入基座后顶住挡片后可顺利完成样品传送。基座整体通冷却水机降温,并且采用热传导系数较高的无氧铜材料制作。样品与基座,腔体绝缘样品本身用陶瓷片隔离。

2.2 换样及传输机构

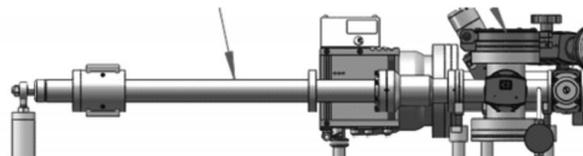


图 5 样品传输机构

Fig.5 Sample transfer mechanism

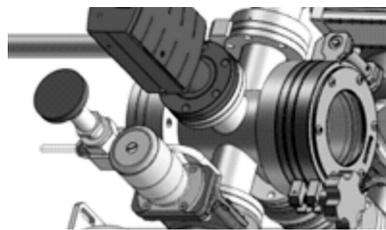


图 6 换样腔体

Fig.7 Sample cavity

如图 5,6 所示为保证样品在真空腔内顺利运输到样品台,设计一个磁力传输杆穿过换样腔、一直到达阳台。整体系统需要烘烤,所以磁性传输杆要承担 200℃ 的烘烤温度。换样有独立放气阀、全量程规和旁抽系统并用 UHV 阀门同工作腔体隔开。

2.3 三维调节机构

电子枪的电子流和光斑大小同距离有一定关系,如图 7 某厂家低能电子枪光斑尺寸 - 工作距离关系所示:在同一栅极点压下,工作距离越

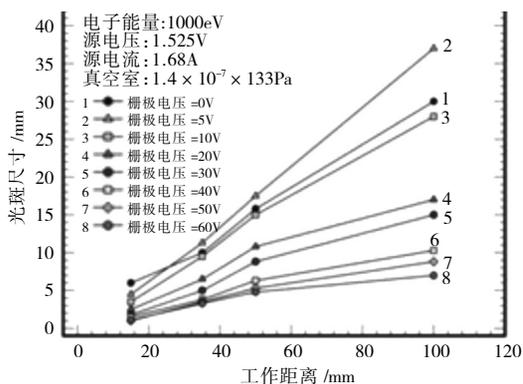


图 7 光斑与工作距离关系

Fig.7 The relationship of working distance and spot size

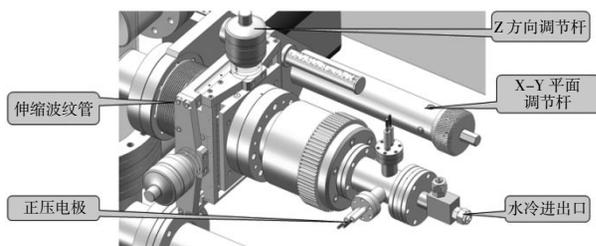


图 8 三维调节机构

Fig.8 Three-dimensional adjustment mechanism

远,光斑越大。据 KEK-ESD 装置工艺可知,样品上的电流不宜过大,避免样品上的温度过高不易降温引起热气载上升。在 ESD 实验中光斑大小不仅要小于样品尺寸还需要预留一点安全距离。所以样品台需要具备三维调节功能。即满足 Z 方向上下移动、X-Y 平面移动。

2.4 真空排气系统

ESD 试验需要获得相应的本底真空:其中样品腔好于 5×10^{-6} Pa,排气腔好于 5×10^{-7} Pa。另外,换样腔需要抽至高真空 5×10^{-3} Pa 这样才能不影响样品腔和排气腔的使用。

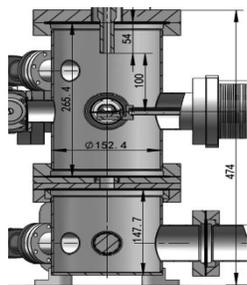


图 9 主腔体尺寸细节

Fig.9 The size details of main cavity

主腔体采用 304L 不锈钢材料,中心法兰有直径 10mm 的小孔。样品腔内直径 152mm、高 265mm,内表面积约为 1265cm²。排气腔内直径 152mm、高 147.7mm 内表面积约为 705cm²。经充分烘烤后,表面放气率约为 5×10^{-9} Pa·l/cm²,所以总放气量为 1.3×10^{-5} Pa·l/s。因此配备一台在 10×10^{-8} Pa 抽速 160l/s 的离子泵即可满足要求(本

底真空约为 6×10^{-8} Pa)。同时增加旁抽管道连同换样腔一起配备一台 300l/s 的分子泵即满足要求。

3 无氧铜样品初步试验结果

因为样品架材料为无氧铜,为了避免不必要的放气率测量干扰,测试样品材料选择为无氧铜样品,尺寸大小 \leq 直径 16mm。经过 72 小时 150℃ 烘烤,降温至 24℃ 抽气 24h 之后样品腔 3.9×10^{-6} Pa,排气腔 9.6×10^{-7} Pa。本底残气谱图如下,其中图 10 和图 11 纵坐标为气体分子分压,单位 Torr (RGA 软件单位默认选项 1Torr=133Pa),横坐标为气体分子相对质量。

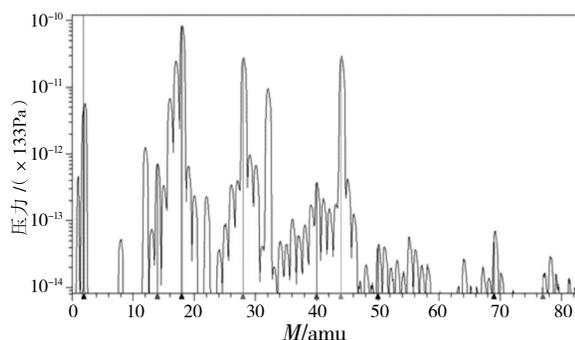


图 10 系统本底谱图

Fig.10 System background spectrum

开启 RGA,灯丝除气。开启电子枪轰击,阴极电压 150V(即 150eV),聚焦极 200V,轰击 12h 之后,谱图如下:

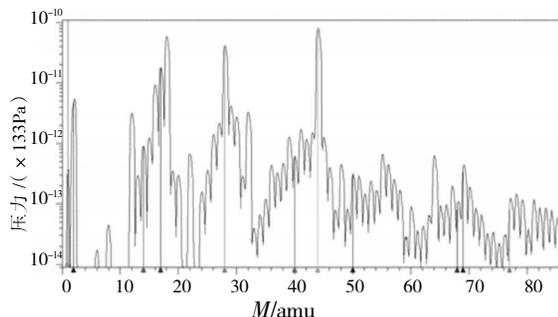


图 11 电子枪轰击 12h 之后谱图

Fig.11 The spectrum after electron guns bombardment 12h

统计气体分压,数据如下:

表 2 电子轰击 12h 气体分压数据对比

Table 2 gas partial pressure data comparison after 12 h

Electronic bombardment

气体分子 相对质量	本底分压 (Pa)	12h 轰击后分压 (Pa)
2	8.76×10^{-8}	6.53×10^{-10}
14	9.38×10^{-11}	1.20×10^{-10}
18	1.09×10^{-8}	7.74×10^{-9}
28	3.58×10^{-9}	5.43×10^{-9}
40	4.97×10^{-11}	7.98×10^{-11}
44	3.78×10^{-9}	1.05×10^{-8}
50	5.24×10^{-12}	3.95×10^{-11}
69	7.82×10^{-12}	5.31×10^{-11}
77	1.84×10^{-12}	1.36×10^{-11}

根据上述气体分压及直径 10mm 的限流小孔法可以算出本装置电子解吸系数。推导过程如下^[8]:每个光子解吸的气体分子数目 - 光电解吸系数可以用下式表示:

$$\eta = Y \cdot \zeta \quad (1)$$

其中, η 是光电解吸系数; Y 是光电子产额 (每个入射光子激发出的光电子数); ζ 是电子诱导脱附系数 (每个光电子激发出来的气体分子数)。所以光电解吸气载 Q 可下式给出:

$$Q = N \cdot \eta \cdot R \quad (2)$$

其中, Q 是光电解吸气载; N 为有效光子通数; R 为转换系数; 由式 (1)、(2) 可以得出, 光电解吸气载 Q 为:

$$Q = N \cdot Y \cdot \zeta \cdot R \quad (3)$$

对于固定能量的光束线系统, 有效光子通数 N 和转换系数 R 是一个固定值。光电子产额 Y 与同步辐射光入射角成正比, 且需满足角度大于 10° , 所以 Q 主要由 ζ 决定。在 ESD 实验中, 我们可以通过测量残余气体分压力来计算电子激发解吸系数和电子轰击累积量的关系, 电子诱导脱附系数写为:

$$\zeta_i = \frac{I_i \cdot R_i \cdot S_i \cdot K \cdot e}{I_s} \quad (4)$$

其中, I_i 是第 i 种残余气体谱峰电流增量; R_i 是四极质谱仪对第 i 种残气成分的灵敏度系数; S_i 是抽气系统对第 i 种残余气体的抽速; K 是转换系数; I_s 是样品上电流由电子枪口处的法拉利环测得; e 是电子电量。可以看出, I_s 由法拉利环测得, e 是固定数值, S_i 由真空获得设备决定, K 为 $3.22 \times 10^{19} \text{mol}/(\text{torr} \cdot \text{l})$ 固定值, 参数 I_i 、 R_i 都由四极质谱仪测量或决定的, 两者相乘为气体分压增量, 由表 1 可知 150eV 下, H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 的 ζ 值。同理, 我们计算出 300eV 和 500eV 下的 ζ 值, 并且同 KEK 的 ESD 试验装置数据对比:

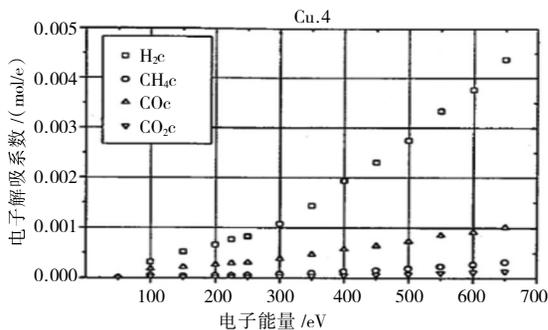


图 13 KEK-ESD 装置无氧铜的电子激发解吸系数
Fig.13 Electron desorption coefficients of oxygen-free copper in KEK-ESD devices

鉴于图 12 中除 H_2 以外的气体解吸系数很

难取值, 对比 H_2 的 ζ 值不难发现, 在光斑大小、气体种类, 样品电流相同的情况下 ζ 值与电子能量呈正比。由图 12、13 可以看出在 150eV 时 $\zeta \approx 0.0005$, 两者试验结果接近; 在 300eV 时候, $\zeta \approx 0.0011$, 两者试验结果几乎一致; 在 500eV 时, 图 12 中 $\zeta \approx 0.0028$, 图 13 中 $\zeta \approx 0.003$ 略大于图 12 结果, 经分析可能原因: 经长时间的轰击, 样品表面已经积累过大的电流, 导致样品表面温度过高, 热气载噪音放大。

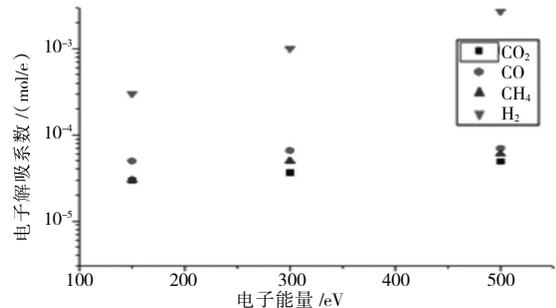


图 14 本文 ESD 装置无氧铜电子解吸系数
Fig.14 Electron desorption coefficient of oxygen-free copper in ESD device of this article

5 结论

经过系统调研和分析, 设计出满足电子解吸试验的多功能样平台、样品传动及三维调节机构。在 150eV、200eV 和 300eV 下, 对无氧铜样品进行电子解吸试验, 得出在 150eV 和 200eV 下非常接近的解吸值 ζ , 在较大电子能量 300eV 下, 本试验装置 ζ 值偏大约 7%。分析原因可能是长时间电子轰击导致样品表面累积电荷过多, 样品表面温度过高, 热气载提升所致。

参考文献

- [1] 陈明, 刘俊男, 刘腾飞, 等. 上海光源光束线真空系统[C]. 第八届华东三省一市真空学术交流会论文集, 2013.
- [2] 殷立新. 同步辐射电子储存环超高真空系统物理设计与实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 1997
- [3] 琼木健. KEK Proceedings 94-3, 1994, A: 159.
- [4] Fischer G E, Mack R A. Vacuum design problems of high-current electron storage rings[R]. Cambridge Electron Accelerator, Mass., 1964.
- [5] Hermle S, Heidenreich G, Einfeld D, et al. Layout of the absorbers for the synchrotron light source ANKA[J]. 1999.
- [6] Qian Shinan et al. Current Status of HESYRL Lithography Beam Line[J]. Physica Scripta, 1990, 40: 777-779.
- [7] Chen J R, Liu Y C. The straight vacuum chambers of

the SRRC 1.3 GeV electron storage ring[J]. Vacuum, 1993, 44(5): 545-548.

[8] 黄化岩,等.四极质谱仪在电子诱导脱附实验中的应用[J].真空,2016,53:51~54

[9] 张彤.高压强下电子诱导脱附的研究方法[A].江苏省真空学会、安徽省真空学会、浙江省真空学会、上海市真空学会.华东三省一市第三届真空学术交流会论文集

[10] 张彤,胡安,毛福明,等.N₂在多晶Ni表面电子诱导脱附的实验研究[J].真空科学与技术,2003(05):38-40+53.

[11] 张彤,毛福明.低能电子诱导脱附的理论研究[J].电子器件,2000(01):60-66.

[12] 习振华.热阴极电离规ESD效应研究[A].中国真空学会(ChineseVacuumSociety).中国真空学会2012学术年会论文摘要集

[13] Menzel D, Gomer R. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons[J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, 40: 1164.

[14] Menzel D, Gomer R. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons[J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, 41: 3311.

[15] Redhead P A. Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen[J]. Canadian Journal of Physics, 1964, 42(5): 886-905.

[16] Feibelman P J, Knotek M L. Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems[J]. Physical Review B, 1978, 40:964.

[17] Knotek M L, Feibelman P J. Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments[J]. Surface Science, 1979, 90:78-90.

投 稿 须 知

《真空》杂志创刊于1964年,由沈阳真空技术研究所主办,沈阳真空杂志社编辑出版,国内外公开发行。国家级刊物,中国科技核心期刊,首批列入我国“中文核心期刊要目总览”中工业技术类核心期刊,同时列为“中国科技论文统计与分析”首批统计刊源,首批入编“中国学术期刊光盘版”。并被美国化学文摘(CA)等期刊收录。50多年来在我国真空界享有盛名,深受广大读者欢迎,为我国真空业界首选技术刊物,发行量居全国同类刊物之首。

自1994年转换经营机制以来,社会效益与经济效益同步增长。由我国真空学术界著名学者组成编委会,为本刊把关定向;由国内真空企业界组成杂志董事会和国外著名厂商为本刊提供经济实力。自1989年以来先后有德国LEYBOLD公司、瑞士BPS公司、美国MKS公司、英国BOC EDWARDS公司、日本真空技术株式会社等外商企业在本刊上刊登产品广告发布信息。

收录情况:中国科技核心期刊;工业技术类核心期刊;应用物理类核心期刊;中国核心期刊(遴选)数据库全文收录期刊;中国期刊全文数据库全文收录期刊;中国物理学文献数据库收录期刊;中国科技论文统计与分析刊源;中国科技期刊引证报告统计源刊;中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;中国期刊网、光盘国家工程中心用刊;首届中国学术期刊(光盘版)规范执行优秀奖;电子科技文摘数据库数据来源刊;美国化学文摘(CA)。

主要内容:真空获得技术与装备的理论分析和技术创新;真空测量与检漏技术的理论研究和新品开发;真空应用技术工程实践理论探讨新领域开拓。

本刊特色:真空工程实用,贴近研发生产经营一线;理论实践并重,推动真空工程技术创新;信息资源广博,争做应手的工程师手册。

投稿须知:《真空》刊载理论与实践并重的真空技术及其应用方面的论文,内容涉及真空获得、真空测量、真空应用各个领域及其相关的科研论文、动态综述、新产品新技术等。

本刊现已开通在线采编系统,请登录本刊网址:<http://www.vacjour.com>进行在线投稿,由于系统刚开始启用,如果你在使用中遇到任何问题请及时与我们联系,也欢迎您提出宝贵意见,帮助我们完善网络采编系统,为您提供更好的服务。

欢迎广大专家,学者投稿!

联系电话:024-24134406

E-mail:zkzk1964@126.com

(真空杂志社)