

球壳结构金阴极及其X射线光电发射特性

王瑜英 阎大伟 谭秀兰 王雪敏 高扬 彭丽萍 易有根 吴卫东

Fabrication and X-ray photoemission characteristics of Au spherical shell photocathodes

Wang Yu-Ying Yan Da-Wei Tan Xiu-Lan Wang Xue-Min Gao Yang Peng Li-Ping Yi You-Gen
Wu Wei-Dong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 094103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

虹彩环形结构色氧化铝薄膜的制备与研究

[Preparation and study of anodic alumina thin films with rainbow rings](#)

物理学报.2015, 64(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076102>

水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征

[Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by hydrothermal method](#)

物理学报.2015, 64(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016102>

5fs 驱动激光脉冲的高次谐波选择性优化

[Tunable optimization of high-order harmonic generation driven by 5 fs laser pulses](#)

物理学报.2014, 63(22): 224103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.224103>

级联式平面抛物面型X射线组合折射透镜的设计与制作

[Design and fabrication of cascaded X-ray planar parabolic compound refractive lens](#)

物理学报.2014, 63(19): 194103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.194103>

Laue 弯晶聚焦特性的光线追迹研究

[Study of the focusing properties of Laue bent crystal by ray-tracing](#)

物理学报.2012, 61(10): 104102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.104102>

球壳结构金阴极及其X射线光电发射特性

王瑜英¹⁾²⁾ 阎大伟²⁾ 谭秀兰²⁾ 王雪敏²⁾ 高扬²⁾
彭丽萍²⁾ 易有根^{1)†} 吴卫东^{2)‡}

1) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 等离子体物理重点实验室, 四川绵阳 621900)

(2014年9月11日收到; 2014年11月10日收到修改稿)

以聚苯乙烯微球为模板, 采用种子-生长法在聚苯乙烯微球表面镀覆金球壳层, 以不同浓度旋涂分散在阴极衬底上, 热处理去除聚苯乙烯模板, 初步制备出表面具有金球壳结构的反射式金阴极样品, 通过金相显微镜和扫描电镜研究其表面形貌, 结果表明: 阴极表面球壳的直径约为 10 μm , 高温去除聚苯乙烯微球模板后金沉积层具有良好的自支撑性, 球壳厚度约 70—90 nm, 球壳表面主要由 30—60 nm 的晶粒突起组成. X 射线光电发射测试表明, 反射式球壳结构阴极在 200—1500 eV 波段光电效率相对于平面薄膜阴极有明显提升, 其量子效率可达到平面阴极的 3 倍以上, 理论分析表明: 球壳结构阴极特殊的表面结构引起光电发射面积的增大和表面势垒的降低, 是阴极光电发射效率提高的主要原因.

关键词: X 射线阴极, 球壳结构金, 光电发射效率, 表面微结构

PACS: 41.50.+h, 61.46.-w, 79.60.-i, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.64.094103

1 引言

空心微球结构低密度金属材料具有微米量级的自支撑球壳结构和纳米量级的表面微结构, 在光电器件、催化剂、微波吸收材料等领域具有重要应用. 在间接驱动黑腔物理实验中, 低密度高 Z (原子序数) 金属泡沫作为黑腔的填充材料, 能够有效提高激光—X 射线转换效率, 改善腔中激光—X 射线转换特性^[1]. 纳米结构金以其优异的拉曼增强特性, 是光学、生物医学等领域中的研究热点^[2]. 另外, 金还是一种重要的阴极材料, 具有光电发射稳定度高、光电流密度分布均匀、光电子能量弥散小等优点, 是 X 射线诊断中常用的一种重要阴极, 常与碳氢膜结合作为条纹相机的阴极.

目前, 国内在 X 射线阴极研究方面, 主要是进行光电效率的理论计算、能谱响应灵敏度标定等, 主要针对金 (Au) 阴极和碱卤化物阴极材料量子效

率的计算和能谱响应灵敏度标定^[3], 以及 Au 阴极的紫外、软 X 射线光电发射特性研究^[4,5] 和带通结构阴极的设计^[6], 但对于阴极表面结构进行设计、改性以提高阴极效率的研究还鲜有报道, 国外在 X 射线阴极的研究起步较早, 得到了很多理论和实验结果, Feng 等^[7] 设计了新型的反射式阴极, 并在条纹相机上开展了相应的应用研究, 其分辨率得到明显提升, 而国内这方面工作还比较少. 纳米结构、空心微球结构等特殊结构的金, 具有非常优异的性质, 有望显著提高阴极的光电效率, 提高条纹相机的分辨率.

模板沉积法由于具有重复率高、预见性好、产品形态均一和微球尺寸易于控制等诸多优点而被广泛用于空心微球结构金属材料的制备^[8,9]. 球壳结构金阴极的制备由两个主要的工艺环节构成: 球壳的制备和分散成型, 球壳制备中最为关键的是聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 微球表面化学镀 Au 工艺. 本文采用在 PS 微球表面直接粘附 Au 纳米粒子

† 通信作者. E-mail: yougenyi@163.com

‡ 通信作者. E-mail: wuweidongding@163.com

作为化学镀活性部位的种子-生长法制备了包覆率高、包覆层厚的金球壳结构,在此基础上将微球进行分散和热处理成型,初步获得了球壳结构Au阴极样品,并对样品表面形貌以及在200—1500 eV X射线波段的光电效率进行研究,根据Kane的一维散射模型^[10]和Henke的二次电子发射理论^[11]分析了影响阴极光电效率提高的关键因素.

2 实验

2.1 球壳结构Au阴极制备

首先,将预先合成的金纳米粒子水溶胶(8 mL)与PS微球(0.60 mL, soln: 10%, DVB: 10%)混合搅拌24 h,使Au纳米粒子粘附于PS微球表面.然后,采用离心机以7500 r/min的速度离心30 min进行分离,清洗后分散于64 mL去离子水中进行化学镀,化学镀的配方为:聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 0.5 g, 0.05 mmol)、盐酸羟胺(100 mg, 1.44 mmol)、氯金酸(HAuCl_4 , 68 mg, 0.198 mmol),利用还原剂在晶种表面继续还原氯金酸而使粒子继续长大,从而得到较厚的Au镀覆层.化学镀后同样采用离心分离并清洗,清洗后的Au/PS微球溶于去离子水中形成一定浓度的悬浊液,旋涂在阴极衬底上,成形后采用真空干燥箱干燥(50 °C, 12 h),然后于400 °C, N_2 气氛下热处理去除PS微球模板,得到球壳Au阴极样品I,取上述悬浊液稀释二倍、四倍,经相同处理得到样品II和III,球壳在衬底表面并非单层均匀分散,仅有部分区域带有球壳结构,球壳区域占比与分散浓度有关.为了与平面薄膜阴极样品进行比较,在带有Au球壳衬底样品I, II, III和无球壳衬底上,采用磁控溅射法以相同条件镀覆一层厚度约50 nm的Au膜(优化计算结果),分别得到样品I, II, III和contrast.采用金相显微镜观察阴极的表面形貌,采用扫描电子显微镜(SEM)对阴极的表面微结构进行了表征.

2.2 X射线光电发射特性测试

本实验软X射线波段的光电效率测定是在中国科学院高能物理研究所同步辐射4B7B-软X射线实验站上进行的,光束线采用可变包含角的Monk-Gillieson型单色器结构,一块800 L/mm的变间距平面光栅覆盖50—1700 eV的能谱范围.加

上高次谐波抑制镜系统,全程高次谐波成分与基波比例小于1%. C, N, O的K边附近能量分辨本领可以达到3000倍,实测Kr气的M边附近(91 eV左右)分辨本领超过7000倍.样品处光源参数:能量范围:200—1500 eV;光通量: $\sim 1 \times 10^{10}$ photons/s @Fe L edge;能量分辨率 $(E/\Delta E)R \sim 1000$;光斑尺寸($H \times V$): 1 mm \times 0.1 mm.在进行光电发射测量时,X射线为正入射,测量阴极前表面的光电流发射,阴极表面和铜收集板之间未加偏压,光源强度由AXUV-100型硅光二极管标准探测器给出,输出信号用6517 A弱电流计记录.

3 测量结果及讨论

3.1 表面形貌

在PS微球上镀覆的球壳结构Au在阴极衬底上分散成型的光学显微图片如图1(a)所示,通过旋涂法Au球壳能够较好的分散在衬底表面,Au球壳的直径约10 μm ,球壳团聚在一起,占据阴极的部分表面,难以形成大面积的单分散结构,但是可以通过控制溶液浓度,调节Au球壳在阴极衬底表面的面积占比,获得不同分散度的球壳阴极.图1(b), (c)为高温退火去除PS微球衬底后的SEM图片,高温退火处理导致Au球壳有一定的塌缩、褶皱甚至出现孔洞,但仍具有良好的自支撑性能,能够基本保持球壳结构,球壳分散较为均匀,球壳直径小

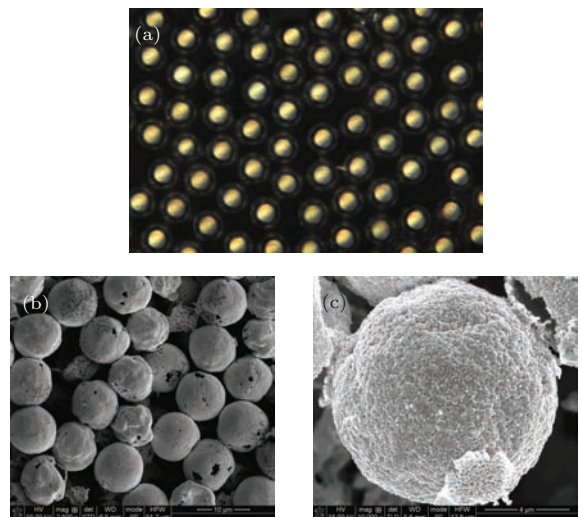


图1 (网刊彩色)球壳结构Au阴极表面形貌 (a) Au/PS微球光学显微图片; (b) Au球壳SEM图; (c) Au球壳表面微观形貌

Fig. 1. (color online) Surface morphology of Au spherical shell. (a) Au/PS microscopy; (b) Au spherical shell SEM image; (c) surface morphology.

于 10 μm . 从球壳的微观形貌图 1(c) 可见, 球壳厚度约 70—90 nm, Au 球壳表面存在大量以 Au 纳米颗粒为种子生长形成的、直径 30—60 nm 的 Au 纳米颗粒, Au 纳米颗粒之间存在大量晶界和间隙.

3.2 X 射线光电发射特性

测量样品 I, II, III 以及作为对比的平面阴极样品 contrast 在 200—1500 eV 软 X 射线波段的光电发射, 其光电效率如图 2 所示. 可见, 球壳结构阴极在软 X 射线波段的光电发射效率相对于平面阴极有明显的提高, 球壳结构阴极的量子效率可达到平面结构的 3 倍以上. 随着 X 射线能量的增加, 其量子效率显著下降, 这与 X 射线能量 E 与材料对 X 射线的质量吸收系数 $\mu(E)$ 的乘积有关^[11]. 样品 I, II, III 在 280 eV 附近出现明显的 C-K 吸收边, 表明 Au 球壳在热处理去除 PS 微球时存在一定的碳残余.

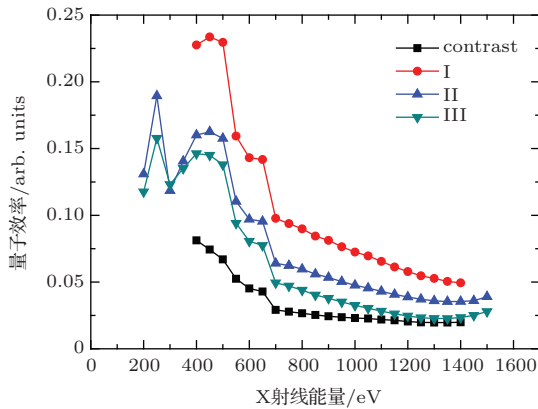


图 2 (网刊彩色) 球壳结构 Au 阴极的 X 射线光电发射特性曲线

Fig. 2. (color online) X-ray photoemission characteristics of Au spherical shell photocathodes.

3.3 理论分析

在 0.1—10 keV 波段, 阴极发射的光电子主要为二次电子 ($\sim 90\%$), 因此可以运用二次电子发射的相关理论理解阴极的光电发射特性. 有限尺寸 X 射线 Au 阴极的前后表面光电子发射, 根据 Kane 的关于初级电子 (primaries) 的一维随机行走模型^[10] 以及 Henke 的二次电子发射理论^[11], 阴极发射电子数量仅正比于经电子-声子散射输运到发射表面的二次电子数目, 电子-电子散射会急剧降低二次电子的能量, 以至于二次电子的能量低于真空能级而无法溢出, 因此影响金属阴极光电子发射的一个重要参数是电子-电子碰撞平均自由程 (对于

Au 阴极, 其值约为 4 nm), 电子-声子碰撞概率 a 和电子-电子碰撞概率 b 与二次电子的能量无关. 如图 3 所示, X 射线入射进入阴极激发初级电子, 初级电子再经过随机行走产生二次电子 (能量分布在 10 eV 以下的一个狭窄区域), 二次电子在前后表面均有发射, 与阴极厚度 t 有关. 对于反射式平面阴极, 只考虑前表面电子发射, 而对于反射式球壳结构阴极, 由于球壳较薄, 且 X 射线会两次经过球壳, 因此球壳表面光电子发射需考虑前向入射 X 射线的前表面电子发射和后向入射 X 射线的后表面电子发射. 图中 λ_S 为金属的逃逸深度, 只有与表面距离小于 λ_S 的电子才有可能溢出成为光电子.

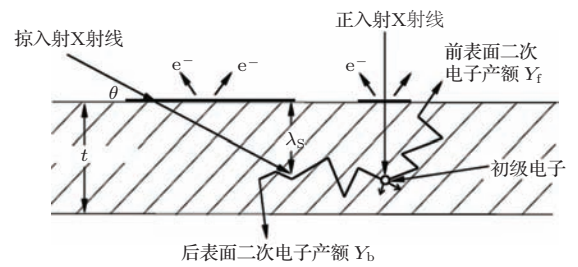


图 3 X 射线 Au 阴极表面光电发射示意图

Fig. 3. Front-and back-surface emission geometry for Au photocathodes.

根据上述分析, 可得到阴极材料前后表面光电子产额的计算公式^[11]

$$Y_f = K\rho E\mu(E) \left[\frac{c}{u(u+c)} \right] \left(\frac{1 - e^{-ut}}{1 + \delta e^{-ut}} \right), \quad (1)$$

$$Y_b = K\rho E\mu(E) \left[\frac{ce^{-\mu\rho t}}{u(u+c)} \right] \left(\frac{1 - e^{-ut}}{1 + \delta e^{-ut}} \right), \quad (2)$$

其中 K 为与阴极材料的带隙 E_G 和电子亲和势 E_A (对于半导体、绝缘体阴极), 或费米能级 E_F 和功函数 W (对于金属阴极) 相关的发射系数 (与阴极的制备工艺、表面状态等因素有关), ρ 为材料的密度, c, u, δ 为由 a 和 b 定义的两个参数:

$$c = a + b,$$

$$u = (c^2 - ac)^{1/2} = (b^2 + ab)^{1/2},$$

$$\delta = (c - u)/(c + u).$$

对于金属, $b \gg a$, 即电子-电子碰撞概率远大于电子-声子碰撞概率, 在金属阴极中电子-电子碰撞起主要作用, 由上述定义, $c \approx b, u \approx b, \delta \approx 0$, 定义金属的逃逸深度为 $\lambda_S \approx b^{-1}$, 其值近似等于电子-电

子碰撞平均自由程,可推导出金属阴极前后表面光电子产额计算公式:

$$Y_f = K' \rho E \mu(E) \lambda_S (1 - e^{-t/\lambda_S}), \quad (3)$$

$$Y_b = K' \rho E \mu(E) \lambda_S e^{-t/\lambda_X} (1 - e^{-t/\lambda_S}), \quad (4)$$

其中 λ_X 定义为X射线衰减长度,数值上等于 $(\mu\rho)^{-1}$,与阴极材料和X射线能量有关,如Au阴极,193 eV,525 eV和2292 eV的X射线,对应的衰减长度为39.7 nm,44.0 nm和140.9 nm.对于200—1500 eV波段的X射线,其衰减长度约为40—70 nm,而球壳结构阴极球壳壁厚约70—90 nm,根据(3)式和(4)式,后表面光电子产额约为前表面光电子产额的三分之一左右,因此,X射线与球壳二次作用对阴极光电子产额有一定的提升,但受限于球壳厚度较厚,该因素对光电效率的提升较低.可见,要利用球壳结构与X射线二次作用提升阴极的光电效率,球壳的厚度需要满足特定要求,对于透射式金属阴极,其最佳厚度 t_{opt} 可用下式进行计算:

$$t_{opt} = \lambda_S \ln(\lambda_X/\lambda_S). \quad (5)$$

对于525 eV的X射线,Au阴极 $\lambda_S \approx 4$ nm, $\lambda_X \approx 44.0$ nm,其最佳厚度约为9.6 nm,这对球壳结构的制备提出了相当高的要求.

对于球壳结构Au阴极,由于球壳是由Au纳米粒子吸附于PS微球表面,再经化学镀而使粒子继续长大,得到较厚的Au镀覆层,因此形成了独特的表面结构(如图1(c)所示),利于光电子溢出:1)球壳表面由大量30—60 nm直径的突起组成,突起之间有明显的晶界,使得比表面积增加以及光电发射面积的增大;2)X射线与球壳相互作用时,通常以一定的角度入射至阴极,从而扩展了阴极光电子发射面积,可提高光电子产额,如图3所示;3)大量金属突起的存在改变了阴极的表面电场环境,形成了许多表面电场增强区域(MV/m量级),降低了金属表面的有效功函数和表面势垒,减小了电子-电子碰撞概率,增大了金属的逃逸深度.表面突起的曲率半径计算以及表面电场增强引起的功函数降低可参见文献[5]和[12].阴极的光电发射效率与Au球壳在阴极表面占比有关,球壳密度越高,光电发射增强越明显,也为上述分析提供了佐证.

4 结 论

本文提出将Au的空心微球运用于X射线阴极以提高光电效率的方法,采用种子-生长法在聚苯乙烯微球表面镀覆Au球壳层,经旋涂和热处理在阴极样品表面形成直径约10 μm 的Au球壳结构,表面形貌分析表明:通过旋涂法Au球壳能够较好的分散在衬底表面,通过控制溶液浓度,可调节Au球壳在阴极衬底表面的分散状态,获得不同分散度的球壳阴极,球壳表面由大量数十纳米直径的突起组成,突起之间有明显的晶界.测量了阴极在200—1500 eV软X射线波段的光电子发射,结果表明:相对于平面阴极,球壳结构Au阴极的光电子发射效率提高了3倍以上.根据Kane的关于初级电子的一维随机行走模型和Henke等的理论推导,给出了光电发射产额的计算公式以及透射式Au阴极的最佳厚度,分析了球壳结构Au阴极X射线光电发射过程,得出以下结论:球壳结构阴极特殊的表面结构,增大了光电发射面积,降低了阴极的表面势垒,是阴极光电发射效率提高的主要原因.为了获得更高量子效率的球壳结构阴极,需要进一步研究降低球壳厚度、优化球壳分散状态的方法.

参考文献

- [1] Shang W L, Yang J M, Dong Y S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 094105
- [2] Zhang Q F, Large N, Nordlander P, Wang H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 370
- [3] Zeng P, Yuan Z, Deng B, Yuan Y T, Li Z C, Liu S Y, Zhao Y D, Hong C H, Zheng L, Cui M Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 155209 (in Chinese) [曾鹏,袁铮,邓博,袁永腾,李志超,刘慎业,赵屹东,洪才浩,郑雷,崔明启 2012 物理学报 **61** 155209]
- [4] Yuan Z, Liu S Y, Cao Z R, Li Y F, Chen T, Li H, Zhang H Y, Chen M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4967 (in Chinese) [袁铮,刘慎业,曹柱荣,李云峰,陈韬,黎航,张海鹰,陈铭 2010 物理学报 **59** 4967]
- [5] Wang Y Y, Gao Y, Wang X M, Cao Z R, Yi Z, Xu X B, Yi Y G, Wu W D 2013 *High Power Laser and Particle Beams* **25** 2627 (in Chinese) [王瑜英,高扬,王雪敏,曹柱荣,易早,徐习斌,易有根,吴卫东 2013 强激光与粒子束 **25** 2627]
- [6] Cao Z R, Dong J J, Yang Z H, Zhan X Y, Yuan Z, Zhang H Y, Jiang S E, Ding Y K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 045205 (in Chinese) [曹柱荣,董建军,杨正华,詹夏宇,袁铮,张海鹰,江少恩,丁永坤 2013 物理学报 **62** 045205]

- [7] Feng J, Engelhorn K, Cho B I, Lee H J, Greaves M, Weker C P, Falcone R W, Padmore H A, Heimann P A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 134102
- [8] Tan X L, Niu G, Li K, Luo J S, Wu W D, Tang Y J 2012 *Rare Metal Materials and Engineering* **41** 169 (in Chinese) [谭秀兰, 牛高, 李恺, 罗江山, 吴卫东, 唐永建 2012 稀有金属材料与工程 **41** 169]
- [9] Tan X L, Niu G, Li K, Luo J S, Wu W D, Tang Y J 2013 *Rare Metal Materials and Engineering* **42** 162 (in Chinese) [谭秀兰, 牛高, 李恺, 罗江山, 吴卫东, 唐永建 2013 稀有金属材料与工程 **42** 162]
- [10] Kane E O 1966 *Phys. Rev.* **147** 335
- [11] Henke B L, Knauer J P, Premaratne K 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 1509
- [12] Dowell D, Schmerge J 2009 *Phys. Rev. ST-Accel. Beams* **12** 074201

Fabrication and X-ray photoemission characteristics of Au spherical shell photocathodes

Wang Yu-Ying¹⁾²⁾ Yan Da-Wei²⁾ Tan Xiu-Lan²⁾ Wang Xue-Min²⁾ Gao Yang²⁾
Peng Li-Ping²⁾ Yi You-Gen^{1)†} Wu Wei-Dong^{2)‡}

1) (College of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Science and Technology on Plasma Physics Laboratory, Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China)

(Received 11 September 2014; revised manuscript received 10 November 2014)

Abstract

Gold spherical shell photocathode was prepared by seed-mediated growth on polystyrene template and dispersed on the aluminum substrates by spin-coating procedure. Polystyrene template was then removed by heat treatment. SEM surface morphology shows that Au spherical shell of $\sim 10 \mu\text{m}$ in diameter can be self-supported after polystyrene substrate is removed. The thickness of Au shell is about 70–90 nm and the grain size on the surface is about 30–60 nm. X-ray photoemission characteristics of Au reflection photocathodes in the 400–1400 eV photon energy region are obtained, indicating that the Au shell photocathodes can emit 3 times more photoelectrons than the plane Au photocathode; this results from the special surface morphology of Au spherical shell and the reduction of surface potential.

Keywords: X-ray photocathodes, Au spherical shell, X-ray photoemission characteristics, surface morphology

PACS: 41.50.+h, 61.46.–w, 79.60.–i, 68.55.–a

DOI: 10.7498/aps.64.094103

† Corresponding author. E-mail: yougenyi@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: wuweidongding@163.com