

文章编号:1007-2780(2017)06-0467-07

纳米 MgO 晶体制备及其二次电子发射系数理论研究

韦海成^{1*}, 许亚杰¹, 肖明霞¹, 吉文欣²

(1. 北方民族大学 电气信息工程学院, 宁夏 银川 750011;

2. 宁夏大学 能源化工重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:为了研究 MgO 晶体和二次电子发射效率间的关系,分析了直接沉淀镁盐法生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及三段式温度煅烧 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 制备 MgO 晶体的过程,并使用扫描电镜和 XRD 对制成的 MgO 晶体进行了表征。在此基础上,采用第一性原理对 MgO 晶体的能带结构和态密度进行了计算,分析了晶体表面的结晶取向对 MgO 二次电子发射系数的影响。实验结果表明,本方法制备的 MgO 为立方晶体,且晶粒尺寸均匀分布在 40.65 nm 附近,晶面取向为(200)、(111)、(220),并沿(200)取向择优生长。常见的(110)、(100)和(111)三种晶面取向中,表面(110)取向的 MgO 晶体禁带宽度最低,材料表面的二次电子发射系数相对较高。

关键词: MgO 晶体;二次电子发射系数;第一性原理;直接沉淀法

中图分类号: TN136; TN873.94 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20173206.0467

Preparation of MgO and mechanism analysis of secondary electron emission coefficient

WEI Hai-cheng^{1*}, XU Ya-jie¹, XIAO Ming-xia¹, JI Wen-xin²(1. School of Electrical and Information Engineering, North Minzu University,
Yinchuan 750011, China;2. Key Laboratory of Energy Resource and Chemical Engineering,
Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In this work, the direct precipitation method was used to generate magnesium salt $\text{Mg}(\text{OH})_2$, the process of preparing MgO crystal by calcining $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in three stage temperature was studied, and MgO crystal was characterized by scanning electron microscope and XRD. On this basis, the energy band structure and states density of MgO crystal were calculated by the first principle theory, the influence of crystal orientation on MgO secondary electron emission was analyzed. The experi-

收稿日期:2016-11-22;修订日期:2017-01-08.

基金项目:国家自然科学基金项目(No.61461001);宁夏自然科学基金重点项目(No.NZ13083)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.61461001); National Natural Science Foundation of NingXia(No.NZ13083)

* 通信联系人, E-mail: wei_hc@sina.com

mental results show that the MgO prepared by this method is cubic crystal. The grain size is evenly distributed in the vicinity of 40.65 nm. The crystal orientation is of (200), (111), (220) and along the (200) orientation preferential growth. Among three kinds of common crystal orientation which are (110), (110) and (111), the surface (110) orientation of the MgO crystal with the lowest band gap, the two electron emission coefficient of the material surface is relatively high.

Key words: MgO crystal; secondary electron emission; first principle theory; direct precipitation method

1 引言

MgO 是一种金属氧化物材料,具有较好的绝缘性、化学惰性和抗溅射能力。由于 MgO 本身二次电子发射系数高、工作性能稳定、可承受大的电流密度、且工艺过程简单,被广泛应用于二次电子发射极性材料,是平板显示器件^[1]以及光电子分析探测仪器的重要部件^[2-3]。在相关研究领域中,MgO 可以用作气体放电器件的介质保护膜材料^[4],其表面电子发射能力的提升已成为器件发光效率进一步提高的关键因素^[5-6],因此,研究 MgO 制备工艺,提高工作气体在 MgO 材料表面的二次电子发射,对器件的发光效率有着重要意义^[7]。

目前,针对 MgO 材料的电子发射特性方面已有很多深入的研究^[8]。然而,大部分研究主要是针对材料的工艺和结构,真正深入到电子能带结构进行理论阐述的并不多,因此很难从理论上指导材料的实际应用。

近年来,随着局域密度近似和广义梯度近似算法研究的不断深入,通过第一性原理计算来阐述电子能带结构^[9],分析 MgO 材料特性和微观机理的研究逐步增多^[10-11]。但现有研究和论述尚不深入,特别是在纳米 MgO 材料制备过程中,结合第一性原理的密度泛函理论及平面波赝势分析方法对制备的 MgO 结构及其光电特性进行分析和验证尚有待深入探索。

本文将制备纳米 MgO 材料,并采用第一性原理对 MgO 材料的能带结构和态密度进行分析。在此基础上,研究 MgO 晶体的微观结构机理,指导后续 MgO 材料的制备工作。相关研究对理解 MgO 材料微观结构与二次电子发射系数间关系具有理论和实践上的指导意义。

2 纳米 MgO 材料的晶体实验制备方法

2.1 纳米 MgO 材料的晶体制备实验

MgO 的晶体形态、尺寸及晶面取向受制备工艺影响较大,必须在制备过程中考虑工艺条件参数。实验主要采用镁盐 $C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$ 制备 MgO 晶体。整个制备过程可以分为沉淀法预处理制备 $Mg(OH)_2$ 和煅烧制备 MgO 两个阶段。

根据 MgO 晶体制备工艺条件试验结果,预处理制备 $Mg(OH)_2$ 过程选择选用镁盐 $C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$,以浓度为 0.25 mol/L 的 NaOH 为沉淀剂,乙二醇为分散剂,在超声条件下进行直接沉淀反应,得到片状 $Mg(OH)_2$ 。

MgO 制备通过三段式煅烧加温程序,采用温度控制煅烧片状前驱体 $Mg(OH)_2$ 制备 MgO 晶体^[12],煅烧反应过程可以描述为式(1)。



反应中,为了保证 MgO 晶体的结晶形态和晶粒尺寸,实验的煅烧过程在氮气气氛环境下进行,并根据前驱体的热重曲线分析设置了 3 个加热温控过程,分别对应了样品的三段失重区。其中,样品失重率最高的温度点发生在 474 °C,此温度样品的失重率为 38.82%。高的失重率表明 $Mg(OH)_2$ 是在此温度下发生分解。除此之外,温度点 200 °C 和 355 °C 附近也分别有 12.8% 和 6.26 的失重。200 °C 时失重属于水分的挥发,355 °C 时失重是由于有机物分解所致。此后,控制反应最高温度点为 1 156 °C 进行热处理,可以减少结晶晶粒的表面缺陷,并对材料的晶粒大小、晶型等进行最后调整。

完成晶体制备后,对制成晶体进行扫描电镜 (SEM) 表征,发现片状的 $Mg(OH)_2$ 前驱体煅

烧后可以形成 MgO 微晶粉体,粉末具有立方体结构、结晶均匀、晶粒尺寸等实验结果符合预想,见图 1。

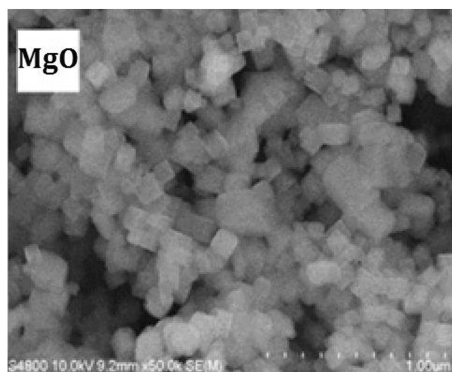


图 1 片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 煅烧形成 MgO 的 SEM 照片
Fig.1 Photo of MgO SEM calcined from $\text{Mg}(\text{OH})_2$

对制备晶体进行 X-射线衍射分析(XRD)表明,本次测试数据和立方晶体的标准测试卡(JCPDS87-0653 空间群 $Fm\ 3m$)数据基本一致。在相应工艺条件下,制得粉末确为立方体结构的 MgO 晶粒,该晶粒在 $2\theta = 36.937^\circ$ 、 42.917° 、 62.304° 、 74.691° 、 78.630° 相应出现了 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 衍射峰,所得衍射峰尖锐,除了轻微仪器测试偏移外,无相衍杂峰存在。上述测试结果也说明了实验所得 MgO 晶体的纯度高,结晶良好,晶体结晶沿 (200) 择优生长,结果如图 2 所示。

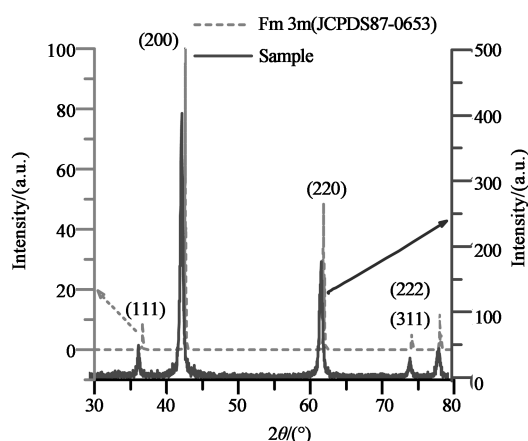


图 2 纳米 MgO 微晶结构 XRD 测试结果
Fig.2 Results of XRD on MgO microcrystal structure

将上述 XRD 测试得到的 MgO 数据,带入 Scherrer 公式,即可估算出晶粒的尺寸,见式(2)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

式中:常数 K 为 0.943, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, β 为实测样品的衍射峰半高宽度, θ 为衍射角, X 射线波长 $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ 。

计算结果可知,本次实验所做 β 为 0.22 nm, θ 为 21.46° ,估算的晶粒尺寸为 40.65 nm。这和文献所述, MgO 为立方晶粒,晶粒尺寸分布在 50 nm 左右的结果较为近似。

2.2 MgO 表面二次电子发射理论

根据上述制备实验可知, MgO 晶体的晶面取向有多种可能。不同晶面取向对二次电子发射系数的影响, Yoshida^[13] 和 Choi^[14] 等人已有过诸多研究,但相关研究并没有取得较为统一的实验结论,因此需要从理论上对不同晶面取向与二次电子发射系数关系进行深入研究。

现有研究认为, MgO 表面的二次电子发射,符合 Hagstrum 慢速离子入射半导体表面模型,属于俄歇二次电子发射:慢速入射离子会在材料表面形成离子场,材料表面原有势垒受到离子场影响就会降低,材料价带中的电子跃迁到导带的几率增大,跃迁的价电子被入射离子俘获后中和形成了俄歇中和。在俄歇中和过程中释放的能量可以将材料其它价带电子从材料表面发射到真空,形成二次电子。这种二次电子发射产生的数量主要受入射离子的电离能和材料表面势垒变化影响,基本不会因为入射离子的动能变化而改变。因此,入射离子电离能对材料表面位垒的作用是产生二次电子俄歇发射的主要原因^[15]。

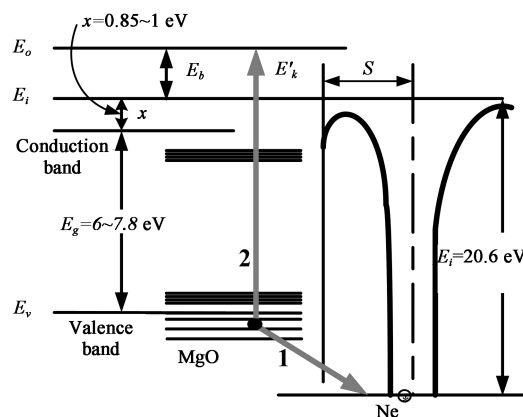


图 3 MgO 表面二次电子发射过程
Fig.3 Secondary electron emission of pure MgO

以工作气体 Ne 为例,由于 MgO 是绝缘体,慢速入射的气体离子 Ne^+ 聚集在 MgO 表面形成离子场。MgO 的表面势垒会随着离子场作用逐步变低。此时, MgO 的价带电子 1 参加势能激发,隧穿到达 Ne^+ 的基态,与 Ne^+ 中和,并释放出电离能 E_i 。该能量将 MgO 中价带电子 2 激发到导带,激发的价带电子 2 离开材料表面,形成俄歇二次电子发射,具体过程见图 3。

在上述过程中,假设 MgO 材料的禁带宽度为 E_g , MgO 表面势垒为 E_o , 电子 1 和 2 到真空能级的能量分别为 E_1 和 E_2 。电子 2 和电子 1 离

开 MgO 表面的电子动能 E_k 可以用 $E_i - E_1 - E_2$ 描述。根据俄歇二次电子发射机理,当入射离子的电离能 $E_i \geq 2(E_g + E_o)$ 时,就能在材料表面产生二次电子发射。

传统的二次电子发射系数可以通过聚焦离子束法和放电特性曲线法等实验来进行测算,但这些实验过程繁琐,对测试仪器精度要求比较高。根据式(3)可知,如果能够计算出材料表面结构能带参数,就可以计算出相应的二次电子发射系数,表面能带结构不同,二次电子发射系数也不一样。

$$\gamma = \frac{\int_{\max\{E_i-2\xi+E_o\}}^{E_i-2\xi+E_o} p_e(E) \sqrt{E-E_\epsilon} T[(E+E_o-E_i)/2] dE}{\int_{\max\{E_i-2\xi+E_o\}}^{E_i-2\xi+E_o} \sqrt{E-E_\epsilon} T[(E+E_o-E_i)/2] dE}, \quad (3)$$

MgO 表面的能带参数可以采用第一性原理来估算,计算时只需建立不同晶面取向的结构模型,算出相应的能带结构,得到二次电子发射系数,进而对二次电子发射系数变化趋势进行研究。

3 纳米 MgO 结构模型及其计算方法

计算纳米 MgO 微晶材料能级参数,需要先建立 MgO 的结构标准模型。在此基础上,分析能级结构关系。本文的能级结构主要依据量子力学第一性原理中基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 算法进行计算,计算采用超软赝势算法,通过设置几何优化 (Geometry Optimization) 对模型进行分析,最终计算态密度 (DOS) 和能带结构 (Band Structure)。

计算选用 LDA 算法主要原因是该算法能够将复杂的多体问题简化成单体问题,具有较小的计算量和较为准确的趋势值,而且几何优化法能够获得晶体最稳定结构,是寻找最低能量结构的最快速途。但由于 LDA 计算出的带隙往往偏小,因此,常用于定性分析^[16]。

本文使用的 MgO 模型主要参考 Sasaki 所述文献^[17]。根据文献所述, MgO 具有和 NaCl 一样的立方晶胞结构,属于空间群 FM-3M。标准

MgO 模型的每个晶胞中包含了 14 个 Mg^{2+} 和 13 个 O^{2-} , 见图 4。

计算参数设置如下: MgO 晶胞的晶格常数为 0.42 112 nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。计算时的截断能 E_{cutoff} 选择 500 eV, K 点选择超晶胞 $2 \times 2 \times 2$, 自洽收敛精度为 2×10^{-5} eV/atom, 最大应力差为 0.1 GPa, 选用的晶面取向分别为 (100)、(110)、(111)。

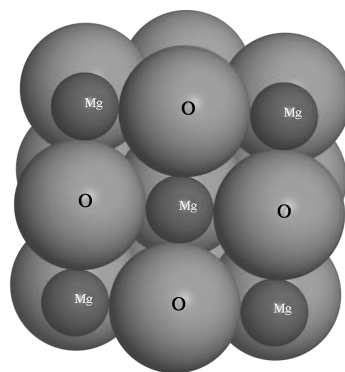


图 4 MgO 空间结构示意图

Fig.4 Diagram of MgO spatial structure

4 不同晶面取向的 DOS 和能带结构计算结果

根据 LDA 计算的 MgO 态密度分布 (见图 5) 和禁带、价带值 (见表 1) 可以看出, 不同晶面取向

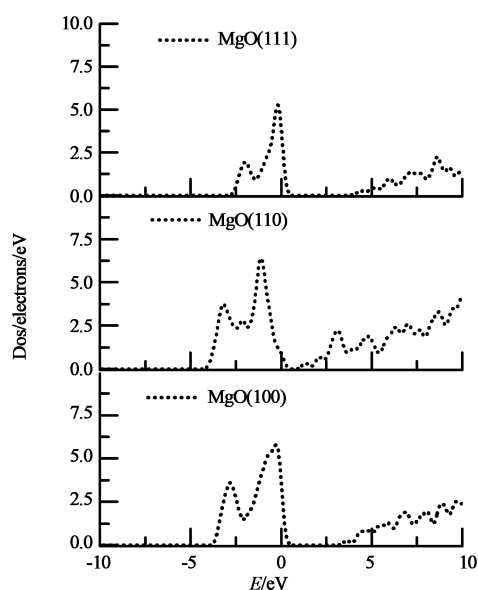


图5 MgO不同表面取向的态密度分布值

Fig.5 DOS distribution values with different surface orientations of MgO

MgO 的费米能级 E_f 都分布在导带和禁带边缘处。随着晶面取向不同,相应的价带能级和禁带宽度也有所区别。

根据图5所示DOS计算结果,(111)、(110)和(100)三个晶面取向的费米能级右侧紧邻部分为导带宽度,右侧为禁带的宽度。其中,导带部分有两个峰,分别为O和Mg的电子态轨道重叠引起,因为晶面取向不同,导带宽度也有所差异。此外,禁带部分的宽度也有着显著的区别,例如(111)和(110)两个晶面取向的禁带宽度相差3.2 eV,这种禁带宽度的差异就会导致相应材料表面的二次电子发射系数 γ 值也不一样。

根据表1所示能带结构计算结果,MgO三个晶面取向的导带宽度取值范围为3.411~4.512

表1 MgO不同晶面表面禁带、导带宽度计算值

Tab.1 Calculation values of MgO different crystal surface on forbidden band and conduction band width

晶面取向	E_{g-LDA}/eV	E_{val}/eV
(100)面	3.241	4.343
(110)面	0.870	4.512
(111)面	4.070	3.411

eV,禁带宽度取值范围为0.87~4.07 eV。虽然不同晶面取向的MgO材料,其表面禁带宽度、价带宽度均有不同,但取值上具有一定的趋势性:(110)面的禁带宽度最小,(111)面的禁带宽度最大,这和文献[8]的结论相一致。

由于第一性原理的局域密度近似算法计算得到的能带结构和态密度普遍低于实际值,无法得到和常规实验完全相同的定量计算结果。本次计算结果禁带宽度的最高值(4.07 eV)也同样远低于实验所得MgO禁带宽度实际值(6~7.8 eV),但计算结果用于趋势定性分析时,仍具有较高的实验指导意义。

通过上述DOS和能带结构计算,结合式(3)可知,在相同入射离子情况下,禁带宽度越窄,其二次电子发射系数就会越高,在相同材料及晶面取向情况下,离子的电离能越大,其二次电子发射系数越高。

根据上述结论,在选择MgO表面工作气体时,由于 He^+ 、 Ne^+ 和 Xe^+ 的第一电离能分别为24.580 eV、21.559 eV和12.127 eV。相应的入射离子在MgO表面的二次电子发射系数 γ 值排序就应该为: $\gamma(\text{He}^+) > \gamma(\text{Ne}^+) > \gamma(\text{Xe}^+)$,这和传统的MgO表面入射工作气体中,多使用He和Ne气体的实际情况是一致的。

选定入射离子后,MgO表面的二次电子发射系数就和材料表面的晶面取向密切相关,根据本文的分析结果,二次电子发射系数趋势应该为 $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ 。因此,要提高MgO表面二次电子发射系数,就需要选择工艺,使得MgO晶体沿(110)晶面取向择优生长。

文献[10]中提到采用Ne作为入射粒子时,MgO材表面二次电子发射系数与结晶取向的关系为 $[\gamma(111)=0.14] < [\gamma(100)=0.16] < [\gamma(110)=0.24]$,和本文所得计算结果趋势一致。

5 结 论

本文制备了MgO晶体,并对其结晶取向进行了表征。实验采用直接沉淀法制备了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,采用多段温度控制煅烧片状前驱体制备MgO晶体,最终得到(111)(200)(220)(311)(222)等晶面取向的MgO晶体。晶体延(200)取向择优生长,晶粒尺寸为40.65nm,呈现较高

的结晶度。结合第一性原理计算表明,在制备的 MgO 晶体的各个晶面取向中,二次电子发射系数最高值应为(110)方向,该取向的材料表面

的禁带宽度最窄。因此,后续的研究工作将围绕如何制备(110)晶面取向生长的 MgO 晶体展开。

参 考 文 献:

- [1] WEBER L F. 高发光效率电视的竞争[J]. 姜晓鹏,译. 现代显示, 2007(7): 23-29.
WEBER L F. The race for TVs with higher luminous efficiency [J]. JIANG X P, Trans. *Advanced Display*, 2007 (7): 23-29. (in Chinese)
- [2] 张德恒, 张锡健, 王卿璞, 等. MgZnO 薄膜及其量子阱和超晶格的发光特性[J]. 发光学报, 2004, 25(2): 111-116.
ZHANG D H, ZHANG X J, WANG Q P, *et al.* Luminescence characteristic of MgZnO films and multiquantum wells and superlattices [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, 25(2): 111-116. (in Chinese)
- [3] 孙华山, 刘可为, 陈洪宇, 等. Au 电极厚度对 MgZnO 紫外探测器性能的影响[J]. 发光学报, 2015, 36(2): 200-205.
SUN H S, LIU K W, CHEN H Y, *et al.* Effect of Au electrode thickness on the performance of MgZnO UV detector [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(2): 200-205. (in Chinese)
- [4] BOEUF J P. Plasma display panels: physics, recent developments and key issues [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, 36(6): R53-R57.
- [5] YAN Q, DENG X Q, LU Z X, *et al.* 44.1: invited paper: high luminous efficacy PDP using $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ protecting layer [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2011, 42(1): 633-636.
- [6] HA C H, KIM J K, WHANG K W. The role of the defect levels in MgO in the low firing voltage, wide driving voltage margin operation of an alternate current plasma display panel [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(12): 123301.
- [7] 李永东, 杨文晋, 张娜, 等. 一种二次电子发射的复合唯象模型[J]. 物理学报, 2013, 62(7): 077901.
LI Y D, YANG W J, ZHANG N, *et al.* A combined phenomenological model for secondary electron emission [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(7): 077901. (in Chinese)
- [8] CHIANG C L, ZENG H K, LI C H, *et al.* Secondary electron emission characteristics of oxide electrodes in flat electron emission lamp[J]. *AIP Advances*, 2016, 6(1): 015317.
- [9] 蒋鸿. 带隙问题: 第一性原理电子能带理论研究现状[J]. 化学进展, 2012, 24(6): 910-927.
JIANG H. The band gap problem: the state of the art of first-principles electronic band structure theory [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(6): 910-927. (in Chinese)
- [10] 李巧芬, 屠彦, 于金. 第一性原理研究 PDP 放电单元 MgO 保护层各种空缺对二次电子发射系数的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(6): 597-603.
LI Q F, TU Y, YU J. First-principles study on secondary electron emission of MgO films with vacancies in plasma display panel discharge cells [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(6): 597-603. (in Chinese)
- [11] 汪俊鑫, 屠彦, 杨兰兰, 等. MgO 表面的第一性原理研究[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(8): 849-855.
WANG J X, TU Y, YANG L L, *et al.* First-principle calculation of electronic structure and absorption spectrum of MgO surfaces [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2016, 36(8): 849-855. (in Chinese)
- [12] 刘涛, 马鹏程, 于景坤, 等. 氢氧化镁热分解法制备活性氧化镁[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 1337-1340.
LIU T, MA P C, YU J K, *et al.* Preparation of MgO by thermal decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(7): 1337-1340. (in Chinese)
- [13] YOSHIDA K, UCHIKE H, SAWA M. Fundamental characteristics of MgO film and their influence on the operation of plasma displays [J]. *IEICE Transactions on Electronics*, 1999, E82-C(10): 1798-1803.
- [14] CHOI E H, LIM J Y, KIM Y G, *et al.* Secondary electron emission coefficient of a MgO single crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(11): 6525-6527.
- [15] HAGSTRUM H D. Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions [J]. *Physical Review*, 1954, 96

(2): 336-365.

- [16] ARYASETIWAN F, GUNNARSSON O. TheGW method [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1998, 61(3): 237-312.
- [17] SASAKI S, FUJINO K, TAKEUCHI Y. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms [J]. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 1979, 55(2): 43-48.

作者简介: 韦海成(1974—),男,宁夏银川人,博士,副教授,2012年毕业于西安交通大学获博士学位,主要从事显示技术方面研究。E-mail:wei_hc@sina.com