

多孔 Ti 基吸气剂的分子动力学仿真与性能表征

王天鹏¹ 郑康¹ 谷丹丹¹ 吕文龙¹ 宋运康² 王凌云^{1*}

(1. 厦门大学 厦门 361102; 2. 中航工业西安飞行自动控制研究所 西安 710065)

Molecular Dynamics Simulation and Verification of the Improvement of Getter Performance by Porous Scaffold

WANG Tianpeng¹, ZHENG Kang¹, GU Dandan¹, LV Wenlong¹, SONG Yunkang², WANG Lingyun^{1*}

(1. Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. AVIC Xi'an Flight Automatic Control Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract Getters play a vital role in maintaining the vacuum of MEMS devices. Currently, a common method to improve the performance of getters is to deposit getters on porous scaffolds with large specific surface areas. In order to verify the significant role of porous structure in improving getter performance, the molecular dynamics simulation software Lammmps was used to simulate the adsorption behavior of thin film getters and getters with porous scaffolds. The simulation results show that the adsorption capacity of the getter with a porous scaffold is 2.69 times that of the thin film getter. A layer of Ti getter was deposited on the surface of silicon and porous nickel scaffolds using the magnetron sputtering method, and the adsorption capacity of both was tested using the thermogravimetric method. The results show that the adsorption amount of the getter with porous nickel scaffold (0.5961 mg) is 2.11 times that of the thin film getter (0.2829 mg). Gas adsorption tests were conducted on the two types of getters using the constant pressure method. The getter capacity of the Ti getter with porous nickel scaffold (2.16×10^{-3} Pa·ml/cm²) is 3.2 times that of the thin film Ti getter (6.74×10^{-4} Pa·ml/cm²).

Keywords Ti-based getter, Molecular dynamics simulation, Porous nickel scaffold, Thermogravimetric test, Constant pressure method

摘要 吸气剂对维持 MEMS(Micro-Electro-Mechanical System)器件真空度起着至关重要的作用,目前常见的提升吸气剂性能的方法是在大比表面积的多孔支架上沉积吸气剂。为了验证多孔结构对提升吸气剂性能的突出作用,使用分子动力学仿真软件 Lammmps 对薄膜型吸气剂和多孔支架吸气剂的吸附行为进行了仿真,仿真结果表明多孔支架吸气剂的吸气量是薄膜型吸气剂的 2.69 倍。使用磁控溅射法分别在硅和多孔镍支架表面沉积了一层 Ti 吸气剂,用热重法分别对两者的吸气性能做了测试,结果表明,多孔支架型吸气剂的吸气量(0.5961 mg)是薄膜型吸气剂(0.2829 mg)的 2.11 倍。采用定压法对两种类型的吸气剂分别做了定压法气体吸附试验,多孔镍支架 Ti 吸气剂的吸气容量(2.16×10^{-3} Pa·ml/cm²)是薄膜型(6.74×10^{-4} Pa·ml/cm²)的 3.2 倍。

关键词 Ti 基吸气剂 分子动力学模拟 多孔镍支架 热重法 定压法

中图分类号: TN305

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202406008

MEMS 传感器问世至今已有六十余年,历经半个多世纪, MEMS 器件正向小型化、高集成度方向发展,常见的 MEMS 器件存在可动结构,在运动过程中受空气阻尼的影响,随气压上升,其品质因子 Q(Quality factor)显著下降。超高真空的工作环境是维持器件精度和长期稳定性的重要保证,如陀

螺仪为了达到战术级性能,其工作气压必须低于 10 Pa^[1-2]; MEMS 红外传感器,其敏感部件必须封闭在真空度小于 0.1 Pa 的密闭腔体内^[3]。随使用寿命的增加,气体泄漏、气体渗透、材料放气等因素不可避免的影响器件的真空度,为了使敏感元件长期保持在高真空的环境下,目前使用最广泛的方法是

在内部集成高性能的吸气剂薄膜^[4-5]。

常见的吸气剂材料主要由过渡族的金属单质或其合金组成,如钛、锆、钒等,这些金属在一定的温度下能保持较高的活性,对气体有非常明显的吸附作用。目前使用最广泛的吸气剂集成方法是使用溅射或蒸镀的方式在器件盖帽上沉积一层薄膜,但是薄膜状的吸气剂存在吸气速率低,吸附量少的缺陷,针对这些问题,可以通过增加材料的比表面积来提升吸气剂的性能。

Anton B 等^[6]制备了比表面积达到 $167 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 的三维多孔硅支架,并在表面沉积了 Ti-V 吸气剂。Basu A 等^[7]将纳米硅柱阵列和吸气剂相结合,制备了可应用于 MEMS 器件的微型吸附离子泵。Cao Q 等^[8]制备了三维镍纳米支架,在相同制备条件和活化温度下,基于镍纳米支架的 Ti-Zr-V 薄膜的氢气吸附速率和吸附容量分别是硅衬底上的 2 倍和 3 倍。这些吸气剂材料都不可避免的使用了具有多孔结构的支架。但是这些研究仅限于验证了多孔支架吸气剂相对于薄膜吸气剂的突出性能,针对多孔结构内气体扩散和吸附机理并未做详细的表述。

为了研究多孔支架吸气剂对气体的吸附机理,使用分子动力学软件 Lammmps 对气体吸附和扩散现象做了仿真,分别建立了薄膜吸气剂和多孔支架吸气剂的吸气模型,对两者的吸气量做了对比分析。使用氢气泡模板法制备了多孔镍支架,将薄膜型 Ti 基吸气剂和带有多孔镍支架的 Ti 基吸气剂分别做了热重和定压法试验,对仿真结果进行了验证,进一步凸显了多孔支架对吸气剂性能提升的重要作用。

1 气体吸附机理

吸气剂的吸气过程,是指暴露在外的活性金属表面与气体的吸附过程^[9-10],其作用过程如示意图图 1 所示,主要包括 3 个部分:物理吸附、化学吸附和扩散。在吸气剂激活的情况下,当气体分子自由扩散至吸气剂表面附近时,在范德华力的牵引下,两者发生物理吸附;在一定温度下,表面吸附的气体一部分脱离范德华力的牵引重新回到自由状态,另一部分与活性金属原子间进行电子的交换和转移,发生化学吸附形成更加牢固的化学键;在浓度差的驱动下,气体分子及表面形成的化合物又会向固体内部扩散。

吸附-扩散模型广泛应用于吸附渗透机理的研究,在微观下,不均匀分布的表面分子通过富集外

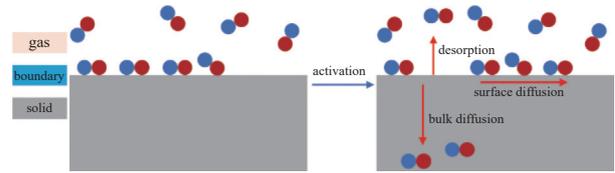


图1 气体吸附与扩散机理

Fig. 1 Gas adsorption and diffusion mechanism

在游离的分子,从而使表面能降低。固态表面越是粗糙、不平整的吸气剂,富集气体分子的能力越强,整体的吸气性能也就越强。因此,表面凹凸起伏的多孔材料,经常被用来作为吸气剂的支架,来增强吸气剂的吸附作用。

2 气体吸附的分子动力学仿真

分子动力学模拟的本质是用牛顿经典力学模型、哈密顿-雅可比方程、拉格朗日经典方程等设置的不同种类的力场函数,模拟每一个分子的运动方程和势能方程,输出分子在某一时刻的位置坐标、速度大小、运动方向等,从而计算得到其在宏观上的物理性质^[11]。

2.1 吸附理论

吸气剂在低温条件下进行吸附时,因气体分子无法克服能量势垒,难以发生扩散,随着温度升高,附着在吸气剂表面的气体分子开始发生表面扩散、体内扩散等现象,其中气体分子的表面扩散与体内扩散现象主要受吸气剂表面和内部的气体浓度差、表面结构、环境压强等因素影响,吸气剂扩散现象可由菲克定律^[12]总结为:

$$D = \frac{435.7T^{3/2}}{p(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B}} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (1)$$

式中 D 为两种物质之间的扩散系数; p 为环境压强; V_A 为物质 A 摩尔体积; V_B 为物质 B 摩尔体积; μ_A 为物质 A 分子量; μ_B 为物质 B 分子量。

两物质之间的扩散系数主要与温度呈正比、与环境总压强呈反比。随着温度的增加,气体分子自身动能增加,更容易克服固体表面能量势垒,若气体压力增加,则气体分子平均自由程降低,分子之间碰撞导致能量损耗,不易于扩散。

2.2 仿真条件设置

2.2.1 模型构建

本文使用分子动力学软件 Lammmps 对吸气剂的吸附行为进行仿真,此软件计算效率高,应用广泛,

但存在建模困难和结果非可视化这两个问题,针对这些问题,分别使用 Material Studio 和 VMD(Visual Molecular Dynamics)进行建模和扩散行为可视化。

建模过程使用 Ti 吸气剂和气体盒子分层的方法,如图 2 所示,构建 500 nm×500 nm 的二维 Ti 基吸气剂薄膜,在其表面挖出两个尺寸为 150 nm×300 nm 的孔洞,然后在上层覆盖 300 nm×150 nm 的气体盒子,为了有足够的气体参与反应,向气体盒子里充入 150 个氮气分子。

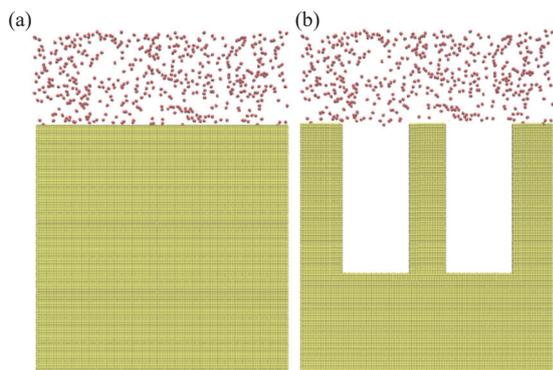


图2 分子动力学模型。(a)薄膜型吸气剂,(b)多孔支架吸气剂

Fig. 2 Molecular dynamics model. (a) Getter thin film, (b) getter with porous nickel scaffold

2.2.2 势能函数与力场选择

整个模型的宏观力场是由原子之间相互作用势能决定的,确定势能函数是进行分子动力学仿真的前提条件。势能函数一般情况下分为对势和多体势能,其中对势相对来说比较简单,仅考虑两原子之间的相互作用;多体对势是基于原子嵌入法提出的,它除了包括不同原子间的对势外,还加入了原子的嵌入能,代表多体作用。本文研究的模型只包含两种原子,因此选择常见的 Lennard-Jones(L-J)对势作为势函数^[13]。在 L-J 势中,一对原子之间的电位被定义在截止距离内,在此距离内原子间包含多种相互作用,对于确定种类的一对原子,两者之间的相互作用可由式(2)表示:

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r < r_c \quad (2)$$

其中, r_c 表示原子的截止半径; ϵ 是原子作用势能系数; σ 表示原子作用势能过零半径; r 为原子间实际距离,由式(2)计算得到的 E 为负数时,吸附能占主要作用。

目前根据体系的不同,已经研发出了多种力场

函数,本文使用的是 COMPASS II 力场,这种力场不但能够模拟孤立分子的结构、热力学性质等,更重要的是还能模拟出更准确的凝聚态的结构和性质,这是其他分子力场不能及的,这使得它在计算精度上优于其他分子力场,与此同时,由于其是通过计算分子内的键参数,而非以往的从头计算方法,因此在保持高精度的同时,又有更小的计算量,是目前应用最广泛的力场。且该力场在旧版 COMPASS 力场基础上,于 2016 年由 Sun 等进行了扩充,目前包含了 8294 个力场函数(旧版 3856 个)和 253 个力场类型(旧版 229 个),计算精度相比于旧版有了进一步的提升。

2.2.3 边界条件选择

在进行分子动力学仿真过程中,单次仿真过程中模拟的分子数越多则仿真结果越接近实际值,但是考虑到计算机性能和算度等因素,分子数超过一定数量时在仿真过程中经常会出现原子丢失,造成结果误差。为了避免这一问题,设置合适的边界条件尤为关键。

常见的边界条件可分为周期性、非周期性、晶胞扩散等边界,实际过程中通常使用周期性边界,使用这种边界的好处是可以让分子保持自由扩散的同时,将其活动范围限定在模型构建的尺寸范围内。本文中,使用二维模型,气体分子的运动方向限定在 X 和 Y 方向。如图 3 所示,在 X 方向使用周期性边界,当气体分子在自由扩散下从左(右)边界离开气体盒子时,会从右(左)边界重新回到范围内;在 Y 方向使用非周期性反射边界,当气体盒子中的分子碰撞到 Y 方向的上边界时,会以无能量损耗为条件反射回来;此边界条件保证了气体分子在 X 方向呈自由扩散,在 Y 方向呈壁面反射扩散。

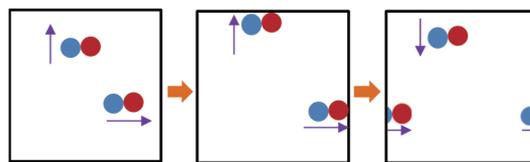


图3 边界条件示意

Fig. 3 Diagram of boundary condition

2.2.4 系综选择

系综指在一定宏观条件下,大量性质条件相同的、处于各种运动状态又各自独立的系统的集合^[13]。在分子动力学中,系综则表示固定宏观条件下各分子性质、结构、运动状态统计,根据约束条件的不同,

系综可分为以下几种类型:

(1)宏观正则系综(NVT),表示体系内具有确定的粒子数(N)、体积(V)和温度(T),在 NVT 体系中特征函数为亥姆霍兹自由能 $F(N, V, T)$ 。

(2)微正则系综(NVE),表示整个体系具有固定的粒子数(N)、体积(V)和能量(E)。 NVE 系综被广泛应用于孤立体系的分子模拟,保持整个体系的能量平衡,与外界无能量交流,温度和压强在某一平均值附近起伏变化。 NVE 系综的特征函数是熵 $S(N, V, E)$ 。此外,也可以通过设定模拟条件,如 Berendsen 热浴、速度标度等方法实现温度调节,可同时达到 NVT 系综的效果。

(3)恒温恒压系综(NpT),表示具有确定的粒子数(N)、压强(p)和温度(T),一般用于蒙特卡罗模拟,是处于恒温热浴下的可变形模型,其特征函数是吉布斯自由能 $G(N, p, T)$ 。

(4)等压等焓系综(NpH),表示具有确定的粒子数(N)、压强(p)和焓(H),由于 $H=E+pV$,要保持焓不变,对模拟条件的设置要求比较苛刻,整体实现较为困难,因此该系综在实际模拟中很少使用。

综合考虑下,本文使用 NVE 系综,观察 Ti 吸气剂对 N_2 分子的吸附作用和气体在吸气剂中的扩散深度,这主要是因为 NVE 系综条件与外界无能量交换,仿真结果更为准确,相对于 NpT 和 NpH ,条件设置更为容易,且系综的整体温度由 Berendsen 热浴法控制在小范围波动,实现 NVT 的效果。

2.3 仿真结果与讨论

经过 20000 个时间步长,得到的结果如图 4 所示,从图 4(a)可以看出,薄膜 Ti 基吸气剂上层的气体主要呈自由扩散的形式,其吸附过程主要是物理吸附,扩散方式主要是表面扩散。在致密的吸气剂表面,气体缺少向内部扩散的途径,只能在表面扩散,一方面难以形成牢固的化学键,气体容易脱附;另一方面表面积有限,容易达到吸气饱和。在投入的 150 个气体分子中,薄膜型 Ti 基吸气剂的吸附量是 32 个。

在图 4(b)中,多孔支架型吸气剂上层的气体分子发生了团簇现象,这符合毛细凝聚理论。相较于薄膜型吸气剂的问题,可以发现,气体分子更容易发生内部扩散,扩散最深处已经达到模型的底部,使得孔壁和孔底部分大量的活性表面暴露出来,表面吸附不容易达到饱和,大大增加了吸附量。多孔

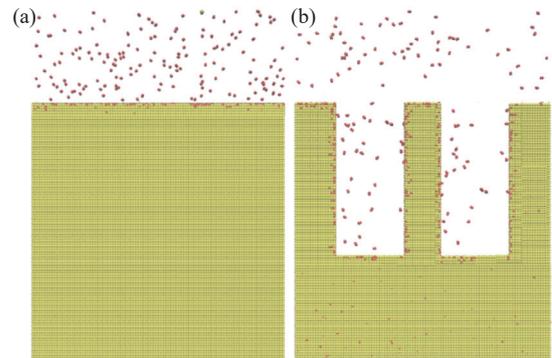


图4 仿真结果。(a)薄膜型吸气剂,(b)多孔支架吸气剂

Fig. 4 Simulation result. (a) Getter thin film, (b) getter with porous nickel scaffold

支架吸附的气体分子个数为 104 个,是薄膜型吸气剂的 3.25 倍。

3 实验验证

为了对仿真结果进行验证,分别制备了表面致密的薄膜型 Ti 基吸气剂和带多孔镍支架的 Ti 基吸气剂,使用热重法和定压法对两者的吸气性能做了测试。

3.1 薄膜 Ti 基吸气剂和 多孔镍支架 Ti 基吸气剂的制备

使用磁控溅射镀膜法在硅片表面溅射了一层 Ti 吸气剂薄膜,溅射前将样品在真空下加热至 200°C ,保持 4 h 进行脱气,以避免硅片中渗透的气体对吸气剂薄膜的品质产生影响。使用型号为 PVD-100(嘉兴科民电子)的镀膜设备,控制腔体内部真空度 1 Pa,氩气流量 30 mL/min,电源功率 100 W,在表面沉积了一层 Ti 薄膜,沉积厚度为 $300\text{ nm}^{[14]}$,其微观结构如图 5(a)所示,表面呈致密结构,高倍放大下未见到明显的孔洞或缝隙结构,与构建的模型相一致。

多孔镍支架 Ti 吸气剂的制备采用动态氢气泡模板法^[15-17],这种方法是利用在电镀金属过程中阴极产生的氢气泡作为模板,金属电沉积只会发生在气泡周围,气泡生长到一定程度脱离表面,在脱离处会有少量的残留并产生新的气泡,最终形成多孔结构。

镀层金属的孔隙率和孔径由氢气源浓度和阴极过电位共同控制。本文使用的电镀液体系如表 1 所示,控制电流密度为 5 A/cm^2 ,电镀时间 20 s,所制备的多孔镍支架孔径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,孔的深宽比约为 2,将得到的多孔镍支架在相同条件下进行真空加热

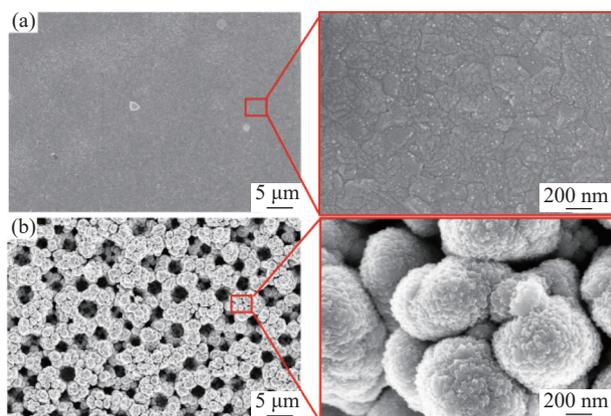


图5 吸气剂微观结构。(a)薄膜 Ti 基吸气剂, (b)多孔镍支架 Ti 基吸气剂

Fig. 5 Microstructure of getter. (a) Getter thin Ti film, (b) Ti getter with porous nickel scaffold

表 1 多孔镍支架电镀液配方

Tab. 1 Composition of electroplating solution

成分	浓度
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.2 mol/L
NH ₄ Cl	4 mol/L
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0.2 g/L
C ₇ H ₄ HNaO ₃ S	2 g/L

脱气后,在其表面溅射了一层 300 nm 的 Ti 吸气剂薄膜,其微观结构如图 5(b)所示,相较于在平面溅射的致密结构,孔壁表面的 Ti 薄膜呈层状结构,原子之间有更多扩散路径。

3.2 TGA 验证

热重(Thermogravimetric Analysis, 简称 TGA)实验在耐驰 STA449F5 同步热分析仪上进行,样品尺寸为 5 mm×12 mm,加热和保温过程如下:由室温快速加热至 100℃,保温 10 min,然后 10℃/min 加热至 600℃,保持 30 min。实验过程中使用氮气作为气氛,流量 50 mL/min,保护气全程开启。得到的质量变化曲线如图 6 所示。

整个 TGA 实验过程可分为脱气阶段和吸附阶段,在 100℃ 保温过程(0-10 min)中,表面吸附的水汽和其他气体不断发生解吸,样品的质量减小,吸气剂的表面活性增强。在由 100℃ 加热至 600℃ 过程中,样品质量增加,这是因为在高温下吸气剂表面与气体发生各种反应,随着温度升高,吸附的气体分子也更容易克服能量势垒,向内部扩散,形成吸附更为牢固的化学键,扩散的加剧又使得新的活性表面暴露出来,因此在这段时间内质量呈快速增

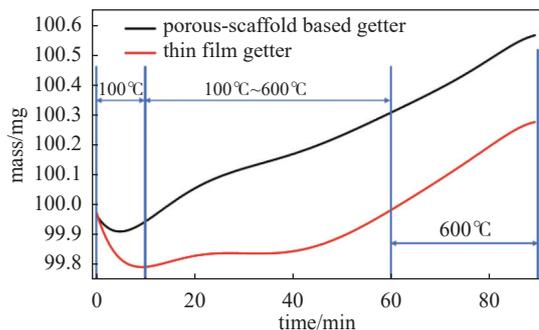


图6 不同样品质量变化曲线

Fig. 6 TG curves of different samples

长的趋势。保持 600℃ 的高温,样品质量继续快速增长。最终薄膜 Ti 基吸气剂的质量增加为 0.2829 mg,多孔镍支架 Ti 基吸气剂的质量增加为 0.5961 mg,是薄膜型的 2.11 倍。实验结果略小于仿真值,观察到曲线在结束时仍呈上升趋势。因此,有可能是保温时间不够,吸气剂与气体反应未达到饱和,从而造成最终的吸附量略小于仿真值。

3.3 定压法

使用定压法测试了薄膜 Ti 基吸气剂和多孔镍支架 Ti 基吸气剂的气体吸附量,为了保证测试准确性,对多孔镍支架 Ti 基吸气剂进行了三组实验测试。本测试系统如图 7 所示,装置是根据 ASTM-F798 标准方法设计的^[18]。安装在内部的被测试样为矩形,吸气剂表面积尺寸为 5 mm×12 mm。每个腔室的压力使用 Pirani-热阴极复合真空计 (BPG-400 Inficon) 进行测量。整个系统由抽速为 50 L/s 的涡轮分子泵 (MVP-150) 进行抽真空。吸气剂采用 MCH 高温陶瓷加热片加热,可在 1 min 内将样品加热至 500℃。

为了尽量减少样品和装置排气造成的误差,在测试前,将样品置于真空环境中加热至 200℃ 并保温 4 h 进行排气。样品放入测试腔后,关闭阀门 4,打开阀门 1、2、3。将整个测试系统在 150℃ 下烘烤 24 h,在此期间将系统抽真空。当真空度达到

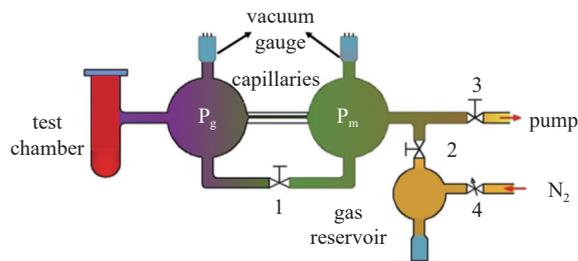


图7 定压法吸气剂测试装置

Fig. 7 Getter test device based on the constant pressure method

10^{-4} pa 时,将吸气剂加热至 450°C ,保温 30 min,实现吸气剂激活。待吸气剂冷却至室温,关闭阀门 2,打开阀门 4,在储气室中储存一定量的氮气作为测试气体,气体量约 $16.72\text{ Pa}\cdot\text{m}^3$ 。关闭阀门 1 和 3,将分子泵与测试系统隔离。打开阀 2,将气体通入进气室 (p_m) 和测试腔 (p_g),同时开始记录两个真空计的数据。在测试过程中,调节高精度阀门 2 使 p_g 保持 10^{-3} pa。通过式(3)和式(4)同时计算吸附速率 S 和吸附容量 Q ,拟合曲线如图 8 所示。

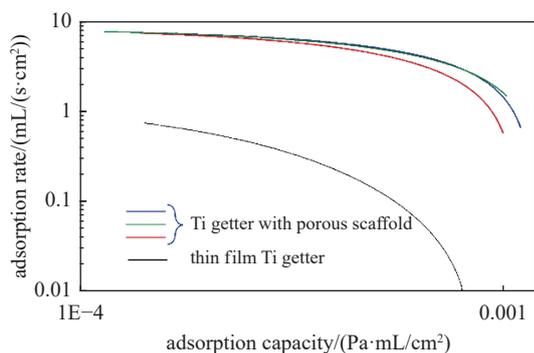


图8 吸气性能测试结果

Fig. 8 Results of adsorption performance

吸气速率计算公式如式(3)所示:

$$S = \frac{F(p_m - p_g)}{p_g \cdot A} \quad (3)$$

吸气容量计算公式如式(4)所示:

$$Q = \frac{F}{A} \int_0^t (p_m - p_g) dt \quad (4)$$

其中 F 为毛细管导流值, A 为样品表面积。

从图 8 中可以看出,多孔镍支架 Ti 基吸气剂的重复性较好,气体的吸附速率都随吸附量的增加而降低,吸气容量的最终值为吸气速率降至初始 5% 时刻的吸气容量值,测得薄膜型吸气剂吸气容量为 $6.74 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{mL}/\text{cm}^2$,三组多孔镍支架 Ti 基吸气剂的平均吸气容量为 $2.35 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{mL}/\text{cm}^2$,吸气量是薄膜型的 3.48 倍,表明使用多孔镍支架可以有效提升吸气性能。

4 结论

本文使用 Lammmps 分子动力学仿真软件,对微孔结构内气体的扩散形式和 Ti 吸气剂的吸附机理做了仿真,制备了薄膜型和带有多孔镍支架的 Ti 吸气剂,用热重法和定压法测试了两种吸气剂的吸气性能,得到以下结论:(1)多孔结构的吸气剂在吸附气体过程中表面更容易发生毛细凝聚现象,其多孔

结构促进了内部扩散,增加了吸气剂的活性表面积,吸附量是薄膜型的 3.25 倍。(2)制备了薄膜型 Ti 基吸气剂和多孔镍支架 Ti 基吸气剂,热重法测得多孔镍支架气体吸附量是薄膜型的 2.11 倍。(3)定压法测得多孔镍支架吸气剂的气体吸附量是薄膜型的 3.48 倍,验证了多孔支架对提升吸气性能的突出作用。

参 考 文 献

- [1] Cho J, Gregory J A, Najafi K. High-Q, 3 kHz single-crystal-silicon cylindrical rate-integrating gyro (CING) [C]//2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). IEEE, 2012: 172–175
- [2] Nitzan S, Ahn C H, Su T H, et al. Epitaxially-encapsulated polysilicon disk resonator gyroscope[C]//2013 IEEE 26th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). IEEE, 2013: 625–628
- [3] Kullberg R C, Lowry R K. Hermetic package leak testing revisited[C]//IMAPS International Conference and Exhibition on Device Packaging, 2008
- [4] Lin S Y. Preparation and properties of porous nanostent-based getter activated by induction heating[D]. Xiamen university, 2023 (林四英. 可感应加热激活型多孔纳米支架基吸气剂的制备及性能探究 [D]. 厦门大学, 2023 (in Chinese))
- [5] Wu H T. Preparation and properties of Zr-Co-Ce getter films[D]. Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals, 2019 (吴华亭. Zr-Co-Ce 吸气剂薄膜的制备与性能研究 [D]. 北京有色金属研究总院, 2019 (in Chinese))
- [6] Anton B, Dahir G, Sergei T, et al. The study of different structuring techniques for creation of non-evaporable getters[J]. Materials Sciences and Applications. 2013, 4: 57–61
- [7] Basu A, Perez M A, LF Velásquez-García. Nanostructured silicon field emitter array-based high-vacuum magnetic-less ion pump for miniaturized atomic spectroscopy sensors[C]. 18th international conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2015). IEEE, 2015
- [8] Cao Q, Wang X Y, Wang S H, et al. Development and characterization of an improved Ti-Zr-V thin-film getter with 3D porous nano-scaffolds[J]. Vacuum, 2023, 209: 111747
- [9] Zhou C, Li D T, Zhou H, et al. Research on non-evapora-

- tive getter films for vacuum packaging of MEMS devices[J]. *Materials Review*, 2019, 33(03): 438–443 (周超, 李得天, 周晖, 等. MEMS 器件真空封装用非蒸散型吸气剂薄膜研究概述 [J]. *材料导报*, 2019, 33(03): 438–443 (in Chinese))
- [10] Shan R, Qi T T, Li B Z, et al. Research status and application progress of non-evapotranspiration thin film getter[J]. *Functional Materials*, 2018, 49(05): 5049–5055 (单睿, 齐通通, 黎秉哲, 等. 非蒸散型薄膜吸气剂的研究现状及应用进展 [J]. *功能材料*, 2018, 49(05): 5049–5055 (in Chinese))
- [11] Gu Y M. Theoretical study on adsorption properties of nitrogen in molecular sieve[D]. Nanjing University, 2019 (顾玉明. 氮气在分子筛中吸附性质的理论研究 [D]. 南京大学, 2019 (in Chinese))
- [12] He L Q, Lin J C, Shi B. Fick's law and the thermodynamics theory[J]. *Journal of anqing teachers college: natural science edition*, 2006, 12(4): 2 (何龙庆, 林继成, 石冰. 菲克定律与扩散的热力学理论 [J]. *安庆师范学院学报: 自然科学版*, 2006, 12(4): 2 (in Chinese))
- [13] Ren J H, Ren X H, Song H Q, et al. Characterization of methane adsorption and diffusion in nanopore based on molecular simulation[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(11): 1366–1375 (任俊豪, 任晓海, 宋海强, 等. 基于分子模拟的纳米孔内甲烷吸附与扩散特征 [J]. *石油学报*, 2020, 41(11): 1366–1375 (in Chinese))
- [14] Wang T, Zheng K, Gu D, et al. Performance enhanced Ti-based thin film getter with porous nickel as scaffold[J]. *Vacuum*, 2024, 224: 113150
- [15] Shi Y, Zhang L, Zhang Y, et al. Construction of a hierarchical porous surface composite electrode by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition for ultrahigh-performance thermally regenerative ammonia-based batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130339
- [16] Yang R S. Bubble template preparation of porous nickel research [D]. Jilin university, 2022 (杨瑞山. 气泡模板法制备多孔镍的研究 [D]. 吉林大学, 2022 (in Chinese))
- [17] Plowman B J, Jones L A, Bhargava S K. Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(21): 4331–4346
- [18] ASTM. ASTM F798-97 Standard practice for determining gettering rate, sorption capacity, and gas content of nonevaporable getters in the molecular flow region[S]. West Conshohocken: ASTM, 2002