

氢还原铅硅酸盐玻璃表面层结构的研究

韦 亚 一

(中国科学院电子学研究所,北京 100080)

摘要 本文应用 X 光电子能谱仪 (XPS) 和俄歇电子能谱仪 (AES) 研究了经烧氢还原后铅硅酸盐玻璃 (该玻璃就是微通道板次级电子发射层材料) 中各元素浓度随深度的分布; 还应用电子探针 (EP) 研究了体内元素分布, 并讨论了不同烧氢还原温度所形成的发射层结构对微通道板电子倍增性能的影响; 在此基础上作者提出了新的微通道板次级电子发射层结构。

关键词 微通道板; XPS (X光电子能谱); AES (Auger 电子能谱); 烧氢还原; 元素深度分布; 次级电子发射体

1. 引言

微通道板 (MCP) 是由若干元素氧化物组成的玻璃体。它既可作为带能粒子探测器, 又可作电子倍增器, 因而已得到广泛的应用。众所周知, 此种玻璃中的 SiO_2 是“骨架”, 其它的元素 (K, Na, Pb, O, C) 填充于其间。MCP 生产的一个重要工序是烧氢还原, 使微通道板玻璃体中的一部分 PbO 还原成游离的 Pb。被还原出的 Pb 使得微通道板具有一定的电导, 形成导电层。此导电层为微通道板的次级发射提供电子补充。Pb 的熔点是 323.5°C ^[1], 因此在还原的过程中表面就有一部分被还原出的 Pb 挥发并被氢气流带走, 同时体内的 Pb 向表面扩散, 其它元素随深度的分布也要相应发生变化形成发射层。这一结构就决定了微通道板次级电子发射的性能^[2]。本工作就是应用 XPS, AES, EP 分析此结构。

2. 样品制备和实验结果

取微通道板皮料玻璃制成厚约 0.5mm 直径为 10—15mm 的平板状样品。将此平板玻璃送入氢炉烧氢还原得到实验所需样品。然后用 XPS 分析样品表面并用离子溅散分析深度分布, 得实验数据如表 1, 表 2 所示 (表中数据均为原子浓度百分比 AC.%)。为了更能说明问题选用了两个相邻的烧氢温度 $T_1 (=400^\circ\text{C})$, $T_2 (=450^\circ\text{C})$ 。

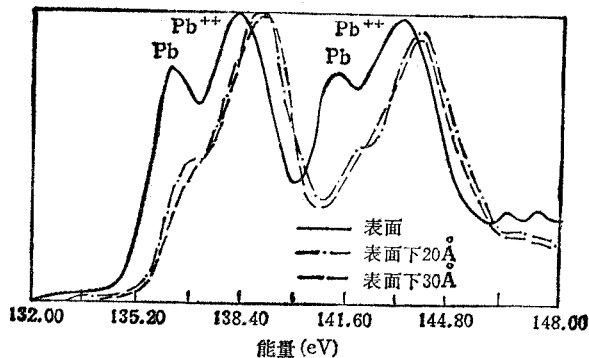
在 T_1 和 T_2 温度下, 氢气可以还原玻璃中的 PbO , 但不能还原 $\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ ^[3]。因此上表给出的 Pb 是 PbO 中的 Pb^{++} 与被还原出的游离 Pb 的和。而我们更加关心的是游离态的 Pb 在微通道板中的深度分布。由于 PbO 的结合能使得 Pb^{++} 的 XPS 谱峰发生了能移, 实验中利用这一现象能够把游离态 Pb 的谱峰和 Pb^{++} 的谱峰区别开来, 得到谱图如图 1, 图 2 所示。

表 1 经 T_1 温度烧氢的样品中元素浓度随深度的分布

	表面	表面下 20 Å	表面下 30 Å	表面下 40 Å
K	2.9326	2.3284	1.8217	1.8068
Na	2.5369	1.2698	0.8296	0.7073
Pb	1.1348	1.1488	1.2912	1.5233
Si	23.1879	22.6677	22.6590	22.9366
O	62.3198	70.8391	72.2826	71.4250
C	7.8881	1.7461	1.1159	1.1395

表 2 经 T_2 温度烧氢的样品中元素浓度随深度的分布

	表面	表面下 20 Å	表面下 30 Å	表面下 40 Å
K	2.9277	2.1008	1.7013	1.7001
Na	2.6092	1.0146	0.6922	0.5478
Pb	0.7597	0.9417	1.0125	1.3074
Si	22.2871	23.2594	22.7762	23.9863
O	60.2720	71.0861	71.7300	71.0152
C	12.1444	1.5973	2.0178	1.4433

图 1 经 T_1 下烧氢样品的 Pb 和 Pb⁺⁺ 的 XPS 谱峰

3. 分析和讨论

(1) 从表 1 和表 2 可知, T_1 和 T_2 两种温度烧氢还原的样品中各元素的深度分布, 从定性上来说大致相同, 具体如下:

(a) K 元素和 Na 元素浓度随深度增加而减少, Na 的变化幅度比 K 大得多, 到 40 Å 左右均趋于稳定, 也就是说经烧氢还原后, 表面下 20 Å 以内有碱金属富集, 且烧氢温度越高碱金属元素越易向表面迁移。

(b) 在 40 Å 以内, Pb 元素浓度(含 PbO 中的 Pb)随深度增加而增加。其中游离态 Pb 的含量随深度增加反而减少。我们知道在微通道板中起导电作用的是被还原出的游

离 Pb, 而 PbO 并不导电。由此结果可见,导电层和次级电子发射层是在一起的,在几何位置上二者无法区分,如图 3 所示。本结果直接否定了过去流行的发射层在上导电层在

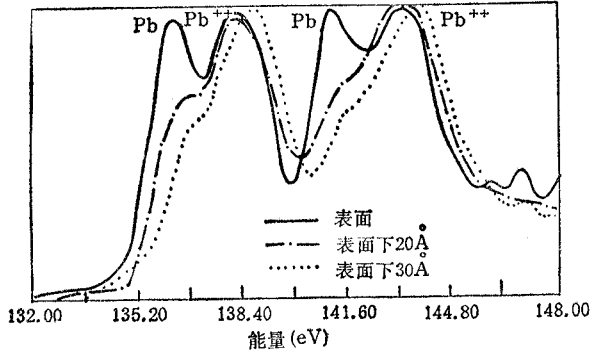


图 2 经 T₂ 下烧氢样品的 Pb 和 Pb⁺⁺ 的 XSP 谱峰

氢还原时表面的一部分氧与氢气结合形成水,并在高温下被氢气流带走,体内的氧向表面扩散形成梯度。

(e) C 元素随深度的增加其浓度急剧下降, T₁ 温度下表面的 C 浓度与表面以下 20 Å 处的 C 浓度之比为 4.5, T₂ 温度下表面的 C 浓度与表面以下 20 Å 处的 C 浓度之比为 7.5。表面富集 C 对次级电子发射非常不利。关于其来源过去一直有两种解释:一种认为主要来源于体内,因为制作微通道板的原料中本身含有 C^[2,4]; 另一种认为主要来源于表面沾染。根据实验结果,作者认为,微通道板通道内壁富集的 C 主要来源于外部的污染,而不是体内迁移来的。若是体内迁移来的,那么其浓度随深度的变化应有一稳定的梯度,即从表面至体内 C 的浓度应逐步减少,而不是实验结果显示的陡变。

(2) 本实验使用的样品是经氢气还原的 MCP 皮料玻璃片,它较为真实地模拟了 MCP 通道内壁。因此本实验获得的结果真实地反应了 MCP 通道内壁次级电子发射层的结构。用 AES 能谱仪对 MCP 通道内壁作原位分析也证明了上述结果的合理性。图4,图 5 就是 MCP 通道内壁原位检测的 AES 谱图。

(3) EP 实验

由于 XPS, AES 溅散轰击时间不能太久,否则会引起电荷积累。更深层的浓度用 EP 实验来测定。样品同 XPS 实验的样品:取烧氢后玻璃的横断面,经研磨抛光,再溅散沉积 200 Å 的 C 膜,改善电导消除电荷积累^[5]。结果大致与上相同。

4. 结论

综合以上实验结果可见,微通道板通道内壁发射层与导电层是混在一起的,二者在几何上无法区分。发射层中对次级电子发射性能有明显影响的是 Pb 元素和碱金属元素 (Na, K)。发射层中的游离 Pb 越多,则微通道板的导电性就越好,次级发射掉的电子就

下的说法^[6]。事实上也只有这样导电层才能有效地给发射层补充电子。同样深度处,烧氢温度越高残留的游离 Pb 越多。

(c) Si 元素的含量由表面至体内基本不变。Si 是构成玻璃结构的框架较稳定,并且氢气不能还原 SiO₂, 所以这一结果是可以理解的。

(d) O 元素的含量随深度的增加而略有增加。这很自然,因为烧

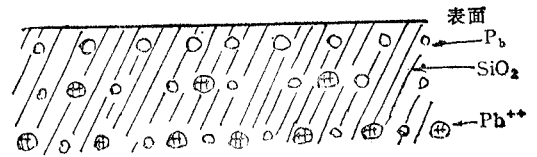


图 3. 发射层中游离铅的分布

图 3 发射层中游离铅的分布

越容易得到补充,通道内壁也就越耐电子轰击,而不至引起电荷积累,影响发射性能^[6]。从改善微通道板的电导和耐大电流轰击来考虑,应增加原料中的 PbO ,并适当提高烧氢还原温度,使还原后体内的游离 Pb 较多。

感谢导师陶兆民研究员对本工作的指导和安排。感谢中国科学技术大学结构分析中心能谱室的吴建新老师,机电部十二所的王亦曼老师以及中科院化工冶金所李书年老师对本实验的支持。

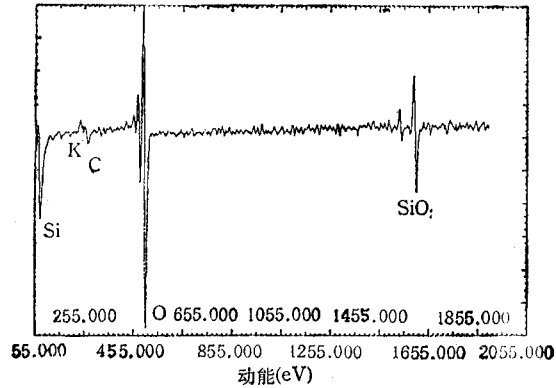


图4 MCP 通道内壁原位检测的 AES 谱图

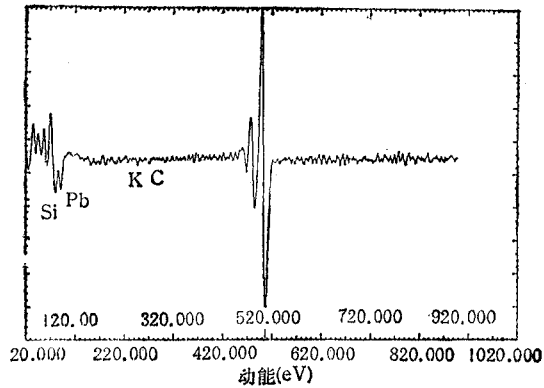


图5 经氩离子刻蚀后 MCP 通道内壁的 AES 谱图

参 考 文 献

- [1] Max Knoll, 著, 华东电子管厂技术情报室编译, 电子器件的材料及制备, 1972年, 第906页。
- [2] G. E. Hill, *Advances in Electronics and Electronic Physics*, 40A (1976), pp. 153—165.
- [3] 陶兆民, 电子学通讯, 1(1979)4, 184—186.
- [4] 汪金祥, 特种玻璃, 3(1987)2, 13—20.
- [5] 中科院电子所六室电子倍增器研制组, 电子学通讯, 1976年, 第2期, 第1—9页。
- [6] A. M. Tyutikov et al., *The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 7 (1980) 6, 705—711.

STUDY OF THE SURFACE STRUCTURE OF LEAD SILICATE GLASS REDUCED BY HYDROGEN

Wei Yayi

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The XPS, AES and EP have been used to study the elemental depth-distributions of secondary electron emission layer of lead silicate glass reduced by hydrogen. The samples treated at different temperatures have differences in their micro-structures. The effects of different reduced temperature have been discussed, and new model of the layer of secondary electron emitter has been suggested

Key words Micro-channel plate(MCP); XPS (X-ray Photoelectron-Spectroscopy); AES (Auger Electron Spectroscopy); Hydrogen reduction; Depth-distribution of elements; Secondary electron emitter