

11

© 1991

СВЯЗЬ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИФфуЗИИ СВИНЦА
С МЕХАНИЗМОМ ФОРМИРОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ
СТЕКЛАХ И МИКРОКАНАЛЬНЫХ ПЛАСТИНАХА.Т. Козаков, А.В. Никольский,
М.И. Мазурицкий, С.К. Кулов,
Б.А. Панасюк, М.И. Полянский,
М.М. Панасюк, К.С. Асламураев

Известно, что вторичноэмиссионные и резистивные характеристики микроканальных пластин (МКП), изготовленных из свинцово-силикатных стекол (ССС) типа 6Ва-4, определяются, в основном, строением поверхностных и приповерхностных слоев стенок каналов МКП, которое отличается от объемного [1,2]. Если отвлечься от деталей химсвязи и наличия незначительных количеств примесей [3, 4] (Ва, Na и т.п.) в стенках каналов МКП, то, согласно установленным для СССР представлениям, структуру приповерхностной области каналов МКП можно полагать состоящей из двух слоев: верхнего, представляющего собой окись кремния $SiO_x (x \leq 2)$ и определяющего вторичноэмиссионные характеристики МКП, и нижнего, обогащенного свинцом и обеспечивающего стекание заряда.

Формирование этого слоя, обладающего металлической проводимостью, происходит в результате термоводородного восстановления, т.е. прогрева СССР в атмосфере водорода при температуре 300-450 °С [5-9].

Однако формирование стенок каналов МКП, изготавливаемых по технологии жестких спеченных волоконно-оптических элементов с последующим вытравливанием жил, происходит в результате длительного технологического процесса, включающего в себя спекание двух сортов стекла (Х230 и 6Ва-4) при температурах, близких к температуре их плавления, в условиях больших сжимающих и вытягивающих нагрузок, с последующей механической (резка, полировка и т. п.) и химической (травление в кислотном растворе, промывка) обработками, прогревом на воздухе и отжигом в атмосфере водорода. Как правило, в исследованиях рассматривалось только влияние отжига в водороде на состояние приповерхностных слоев СССР, и лишь в последнее время было уделено внимание влиянию других видов обработки [10].

В настоящей работе исследовался состав поверхности, моделирующей вторично-эмиссионные поверхности стенок каналов МКП. Для создания модельной поверхности полированные шайбы из стекол Х230 и 6Ва-4 диаметром 19 мм и толщиной 0.3 мм спекались

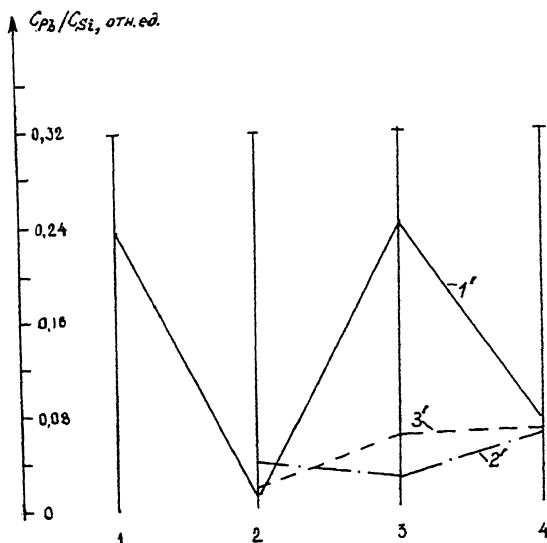


Рис. 1. Изменение отношения атомных концентраций свинца и кремния (C_{Pb}/C_{Si}) от вида обработки поверхности для различных материалов: 1 - исходная поверхность, 2 - химически травленная поверхность, 3 - поверхность, отожженная на воздухе при 400 °C, 4 - поверхность, восстановленная в водороде при 450 °C. 1' - стекло 6Ba-4, 2' - микроканальная пластина, 3' - модельное стекло.

между собой при температуре (610 ± 10) °C при давлении $3 \cdot 10^5$ Па и затем програвливались в 0.1%-мольном растворе HCl при температуре 50 °C. В результате полного травливания шайбы из стекла X230 получается модельная поверхность шайбы из стекла 6Ba-4, процесс изготовления юторой, в основном, воспроизводит весь технологический процесс формирования поверхности стенок каналов МКП. Давление при спекании шайб в какой-то степени моделирует механические нагрузки на стенки каналов МКП, имеющие место в реальном технологическом процессе.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии на приборе РФЭС-1 [11-12] исследовались изменения состава поверхности ССС 6Ba-4, модельной поверхности ССС и поверхности МКП, происходящие в результате различных технологических воздействий на эти образцы: кислотного травления, прогрева на воздухе при температурах от 200 до 610 °C и отжига в атмосфере водорода при температуре 450 °C. Полученные результаты представлены на рис. 1. Видно, что прогрев на воздухе уже при температуре 200 °C приводит к увеличению содержания свинца на поверхности предварительно програвленного ССС до объемного значения ($C_{Pb}^{2T}/C_{Si}^{2T} = 0.24$). Тот же результат получается при увеличении температуры отжига до 610 °C. Содержание свинца на поверхности модельной ССС и

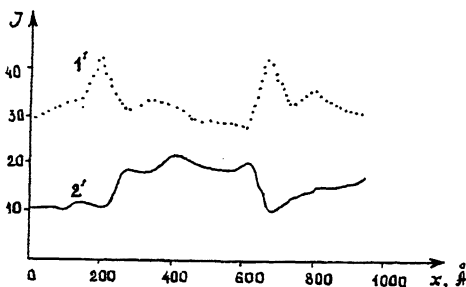
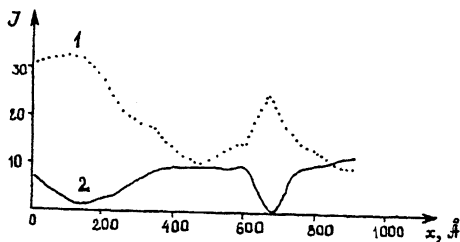


Рис. 2. Профили концентраций кремния и свинца по глубине для модельного стекла, восстановленного в водороде, (1, 2) и модельного стекла, отожженного на воздухе (1', 2'). 1, 1' - кремний, 2, 2' - свинец.

поверхности МКП в результате прогрева на воздухе в том же интервале температур меняется незначительно. Полученные результаты свидетельствуют о специфической перестройке поверхности модельных стекол при спекании и других операциях при ее приготовлении и об образовании перестроенного (барьерного) слоя, препятствующего диффузии свинца к поверхности. С другой стороны, согласно [13], вытравливание свинца может происходить до глубины в несколько десятков микрон. Если барьерный слой имеет меньшую глубину, то диффузия свинца в модельном стекле при прогреве на воздухе может происходить до нижней границы этого слоя. При благоприятных условиях, например, наличии вакансий и пустот в стекле, которые могут заполняться атомами свинца, при прогреве на воздухе у нижней границы барьерного слоя возможно формирование слоя, обогащенного свинцом.

Для проверки этого предположения методом электронной спектроскопии на приборе ЭСО-3 с помощью ионного травления в атмосфере аргона были получены профили концентраций свинца и кремния для двух модельных поверхностей ССС: прогретой на воздухе (после кислотного травления) при температуре 400 °С в течение 2-х часов, а также прогретой на воздухе (при тех же режимах) и затем отожженной в водороде при температуре 450 °С в течение 3-х часов. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2. Из полученных данных видно, что уже при прогреве на

воздухе модельного ССС на глубинах от 200 до 700 Å от поверхности формируется слой, обогащенный свинцом, размеры которого слабо меняются при термоводородном отжиге.

Таким образом, найден новый механизм формирования слоя, обогащенного свинцом, который отличается от описанного в [1, 2] и [5-9] тем, что вначале при определенных условиях под поверхностью формируется барьерный слой, препятствующий диффузии свинца на поверхность, а затем при прогреве на воздухе происходит образование слоя, обогащенного свинцом. Дальнейший отжиг в атмосфере водорода, не изменяя глубины залегания и протяженности этого слоя, по-видимому, делает этот слой проводящим, как и в механизме, описанном в работах [1, 2]. В связи с тем, что исследованные модельные образцы ССС изготавливались по технологии, в большой степени воспроизводящей стандартную технологию производства МКП, можно предположить, что обнаруженный в модельных ССС механизм вносит определенный, ранее не учитывавшийся, вклад в процесс формирования приповерхностной структуры стенок каналов МКП. Одним из аргументов, подтверждающих это предположение, является обнаруженное отсутствие диффузии свинца на поверхности МКП с вытравленными каналами при их прогреве на воздухе (см. рис. 1).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Hill G.E. // Adv. electronics and electr. phys. 1976. V. 40A. P. 153-165.
- [2] Файнберг Е.А., Пановкина В.И., Дунаевская И.В. // А. с. № 202278. БИ. 1967. № 19. С. 69.
- [3] Канчиев З.И., Борина Р.П., Макарова Т.М., Исаева Е.А. // Журнал прикладной химии. 1979. Т. 52. В. 8. С. 1718-1724.
- [4] Татаринцев Б.А., Алаев В.Я. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 2. С. 228-233.
- [5] Файнберг Е.А. // Журнал прикладной химии. 1965. № 10. С. 2192-2196.
- [6] Жуковская О.В., Канчиев З.И., Петровский Г.Т., Саттаров Д.К. // Журнал прикладной химии. 1980. № 5. С. 977-984.
- [7] Петровский Г.Т., Саттаров Д.К., Канчиев З.И. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 4. С. 457-469.
- [8] Артамонов О.М., Саттаров Д.К., Смирнов О.М. и др. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 4. С. 470-476.
- [9] Тютиков А.М., Королев Н.В., Тоисева М.И. и др. // Оптико-механ. пром. 1980. № 4. С. 11-13.

- [10] Артамонов О.М., Костиков Ю.П., Новолодский В.А. и др. // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 3. С. 326-330.
- [11] Козаков А.Т., Никольский А.В., Кузьменко Г.И., Рабинович М.Н. // Деп. ВИНТИ № 3761-84 от 7.06.84.
- [12] Рабинович М.Н., Козаков А.Т., Никольский А.В., Сергиенко И.А. // Деп. ВИНТИ № 3762-84 от 7.06.84.
- [13] Белюстин А.А. Сб.: Физика и химия силикатов. Л.: Наука. С. 282.

Поступило в Редакцию
25 апреля 1991 г.