

蒸发淀积PbO膜层烧伤的分析

林 陶

摘要 研究了PbO光电导摄像管中PbO膜层的烧伤行为,发现了烧伤随靶压降低和光通量增大而加重,并且常与光电流随靶压变化不呈现饱和状态同时产生。分析蒸发淀积膜层工艺和制管工艺过程中烧伤的产生和变化,以及膜层结构的特征,认为微晶多孔PbO膜层吸气能力极强,微量水气、CO₂沾污膜层是产生烧伤的主要原因。采用HCl低温处理膜层,可以降低PbO膜层比表面积,从而显著降低吸气能力,对改善烧伤有明显效果。对试验结果也进行了初步讨论。

蒸发淀积的PbO膜层具有优越的光电成象性能。早在六十年代初已被用于电视摄像管中作为光电成象元件,形成了结构简单、操作方便、性能优越的PbO光电导电视摄像管。在膜层的制备中掺入适量的硫,又能形成红光增强的PbO电视摄像管,弥补了PbO管红光灵敏度低的不足。目前PbO光电导电视摄像管仍以其灵敏度高、暗电流小、响应速度快、 γ 值近于1、底色均匀等优点广泛应用于彩色广播电视上。但是PbO管与同类型的视象管比较,制造技术难度大,条件要求苛刻。其一因为PbO靶面是一个多孔多晶的半导体膜层,而且化学性能很不稳定,受到空气中水气和CO₂作用立刻发生分解。其二因为PbO膜层本身几乎决定着管子图象质量的全部指标。我们知道,评价一个电视图象的参量是非常多的,有光暗电流、惰性、分辨率、灰度、 γ 值、斑点、畸变、烧伤、余象、光谱响应等十余项,这些参量都是(除畸变外)由光电导膜层的性能所决定,而在制膜工艺中影响到它们的因素相当多,因此要做出一个所有参量都合指标的靶面是很不容易的。几年来我们对蒸发淀积PbO膜层的工艺进行了大量试验研究,先后解决了制备中的一些技术难点,摸清了其中的某些规律。本文仅对烧伤现象的观察和分析,解决烧伤做出的试验结果,以及对结果的初步讨论阐述如下。

一、烧伤的概念

烧伤是电视图象的一种缺陷。一般是指当光电导摄像管的入射光通量变化了的时候,在输出信号里产生的一种过渡现象。从图象监视器上观察则表现为当用白色背景挡住被某一光强照射的图象时,在监视器上残留下与原来图象极性相反的痕迹,即白黑反转的残留图象(叫负烧伤),也有出现白黑不反转的残留图象(叫正烧伤)。烧伤(以下均指负烧伤)与普通的残留图象不同,它的衰减时间具有长数秒到数分的特征。烧伤强度是恒量烧伤的又一个量度,是指在监视器上观看到残留痕迹的明亮程度。

二、烧伤的行为

我们对蒸发淀积的每一个PbO膜层都进行成象性能测试。从大量的测试结果中,观察到烧伤有如下的表现行为:

1. 烧伤有重有轻，差别可以很大。烧伤重的在显示器上的残留图象与原来的图象相比，在清晰度和明亮程度上几乎一样，且消失时间长，可达1分甚至数分。烧伤轻的，则显示器上残留图象几乎看不出，且消失时间短，1秒甚至小于1秒。
2. 经常出现的是负烧伤，烧伤强度不明显，消失时间一般在1秒到数秒。不常出现正烧伤。但也观察到由负烧伤转变为正烧伤的复杂现象。
3. 烧伤强度和消失时间一般表现为残留图象明显的，消失时间也长；残留图象不明显的，消失时间也短。
4. 随着入射的光通量增加，烧伤加重；随着固定图象照射时间加长，烧伤加重。
5. 烧伤程度依据靶压而变化，一般规律是靶压降低烧伤加重。
6. 有烧伤的靶面，往往又表现出光电流随靶压升高不呈现饱和状态。

三、烧伤与制膜制管工艺之间的关系

为了说明这个问题，需要简单地叙述一下制膜制管过程。

PbO膜层是用蒸发的方法形成的。不是在真空而是在一定比例的 O_2 和水蒸气的气氛中淀积。膜层制备以及接着的制管工艺过程可用下列示意图说明。图1(a)表示制膜装置：一个联结着磨口的摄像管管壳插入真空排气系统中，形成了蒸发空间，蒸发用的坩埚、材料、挡板等用具事先装好并固定在真空系统上。蒸发前抽真空并对上述用具彻底排气，蒸发时通入一定比例的 O_2 和水蒸气，高频感应加热坩埚，将熔融的高纯PbO蒸发淀积到窗口上。图1(b)表示制管装置：接好芯柱的电子枪通过排气管接在另一个真空排气系统上，插入辅助管壳抽真空，对阴极排气激活。图1(c)表示PbO膜性能测试状态，图1(a)中已淀积有PbO膜的玻壳取代图1(b)中的辅助管壳放入电子枪系统上，置换时为了避免接触空气要同时向上述二个真空空间通入高纯氮。有PbO膜的管壳移到电子枪上后迅速抽真空并检测成象性能。制管的最后一步是在高纯氮气保护下，用火烙灯将玻壳与芯柱之间的缝隙加热封合，如图1(d)所示。然后再抽真空，并再次对电子枪排气、激活阴极，最后在排气管处封离真空系统。

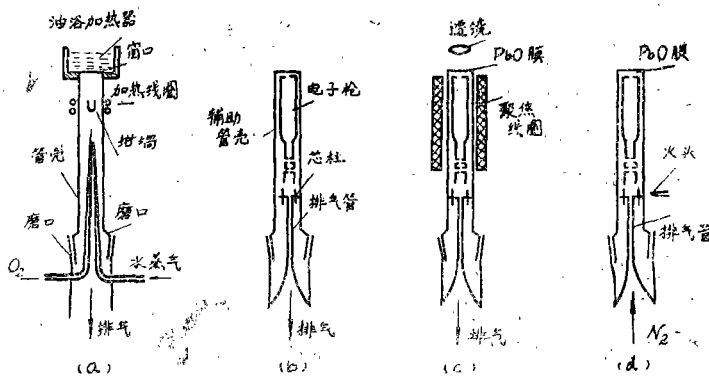


图 1 PbO摄像管制备过程示意图

从大量的重复性工艺试验中，我们发现烧伤与制造工艺之间有如下关系：

(1) 蒸发温度、氧、水比例、窗口温度以及蒸发距离等因素在适当范围内变化，对烧伤现象没有影响。换言之，出现烧伤或不出现烧伤，烧伤重或烧伤轻不是这些工艺因素造成的。

(2) 蒸发淀积膜层的真空系统工作在最佳状态(真空系统抽速快,所用零件、工具清洁,排气彻底,使用气体纯净等)下,出现烧伤的几率少。

(3) 蒸发淀积好的 PbO 膜,在芯柱与玻壳加热封合之后,容易出现烧伤,或者使原有的轻烧伤加重。

(4) 蒸发淀积好的 PbO 膜,在电子枪零件加热排气后,容易出现烧伤,或者使原有的轻烧伤加重。

从上述关系中看出,真空系统中残留气体的成份影响着烧伤,从出现烧伤几率少和容易出现烧伤的两种状态分析,我们认为残留气体中的水气,其次是 CO₂ 沾污或掺杂到 PbO 膜层中,造成了烧伤。PbO 膜层为什么很容易受到气体沾污呢?首先,因为蒸发淀积的 PbO 膜层有极强的吸气能力。这是由其本身结构造成的。用电子技术已查明^[1],膜层是以红色四方晶系 PbO 为主要成份,以(001)面为主体的板状晶,以垂直于面板的(110)方向优先取向。结晶尺寸约为 1×0.5×0.05 微米,晶粒间平均间隙 5 毫微米,孔隙度 45~60%,与膜的重量相比,有效比表面积是非常之大的。有人^[2]用吸附仪器测定出多孔 PbO 膜层有 40—60 米²/克的比表面积。根据重量推算,1 吋直径的膜层竟有 1~2 米² 的表面积。这说明气体能够很快通过间隙达到整个层的厚度内。这就是说 PbO 膜层具备了易被气体沾污的可能条件。其次在制备管子的过程中,PbO 靶面不可避免要接触到有害气体,这样 PbO 膜层又具备了被气体沾污的充分条件。因此 PbO 膜层要成为摄像管的光电成象靶面,那么受微量有害气体沾污是不可避免的了。其结果虽然不会造成整个靶面的所有特性变坏,但是出现了烧伤。其原因是因为微量有害气体嵌入 PbO “夹层”后,虽然不明显改变化合物的晶体结构,但是偏离了化学组成比,形成了某种杂质能级,破坏了其固有的“本征”半导体特性。掺入量少,表现为烧伤,掺入量多,烧伤严重,甚至出现其他方面的缺陷。

四、膜层的处理和试验结果

从上面的分析看出,为了解决烧伤,减小 PbO 膜层比表面积应是有效的措施。关于减小 PbO 膜层比表面积的问题 A. H. Boonstra 和 R. M. A. Silder^{[2][3]} 做了一些工作。他们用 HCl 或 HBr 去置换 PbO 结晶表面层中的部分氧,发现在低于 -160℃ 时 HCl、HBr 仅与 PbO 层表面分子反应,这个反应又显著地使 PbO 膜层的比表面积减小,认为这是由于化学吸附 HCl 或 HBr 表面形成 Pb₂OCl₂ 或 Pb₂OBr₂ 化合物的缘故。然而经过这样处理后,提高膜层性能稳定性的实际效果怎样?光电导性能又可能发生什么变化?文章中没有这方面的内容,为此我们进行了试验。

我们的试验程序是这样的:将蒸发淀积好的 PbO 膜层在高纯 N₂ 保护下置换到一个可以进行化学反应的真空系统上,迅速抽到高真空状态。然后用液氮使膜层降到 -150℃ 左右的低温下,接着向真空系统通入一定压强的 HCl,低温吸附进行约 1 分左右,切断 HCl 来源。系统中残余的 HCl 由真空泵不断排除,同时膜层温度缓慢回升。恢复到室温后,PbO 膜层再次在高纯 N₂ 保护下换到有电子枪的真空系统中,迅速抽到高真空状态,激活阴极,测定 PbO 膜层的各项光电成象技术指标。

经过若干试验后,看出低温吸附 HCl 改变 PbO 晶体表面层对解决烧伤和提高稳定性的效果是明显的。前面已提到蒸发淀积出的 PbO 膜层多数会有轻烧伤的,没有烧伤的或轻烧伤的膜层也会在制管中由于玻壳与芯柱热封合或电子枪零件加热排气而出现烧伤或使原有的烧伤

加重，与此同时也发现光电流下降。现在用同样工艺条件蒸发淀积出的PbO膜层经过HCl低温处理后，多数膜层不出现烧伤，经过玻壳与芯柱热封合和电子枪零件加热排气后，膜层也不出现烧伤，与此同时，光电流也是稳定的。某些膜层在压强低于 10^{-3} 托以下的静态真空中存放15小时后，仍不出现烧伤，而且光电流、暗电流、惰性以及分辨率等技术指标也不发生变化。测试结果中还表明：处理前和处理后膜层的光电流随靶压的变化有明显不同。处理前PbO膜层的光电流随靶压的升高多半不呈现饱和状态，而处理后膜层在低靶压下的光电流有明显升高，从而使光电流随靶压的升高呈现出明显的饱和状态。这个饱和特性体现出了PbO膜层是P-i-n型结构，高的光灵敏性是来自于P层和n层的i层。处理前后光电流与靶压关系的变化见图2所示的两个例子。

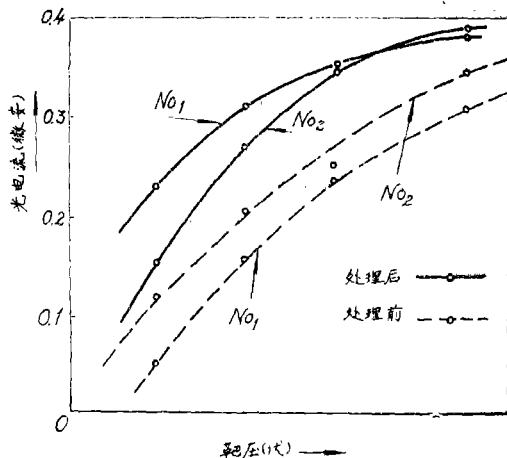


图2 光电流与靶压的关系

从上述结果证明，用HCl低温处理后PbO膜的表层发生了明显变化，形成了包含有铅、氧、氯的化合物，比表面积小了，化学稳定性提高了。所以能够在同样的有害气体的气氛中不受沾污，仍然具有着原始的性能。换言之，原来是没有烧伤的PbO膜层，做成管子后也不出现烧伤。这个结果也说明了前面对产生烧伤原因的分析是符合实际的。

从上述结果还看出，HCl低温处理PbO膜层后，明显地改善了层的光电流与靶压的关系，使得PbO层的P-i-n特性明显化。这又是一个非常有价值的结果。根据这个结果可以认为Cl₂起着类似O₂的作用，能够补偿PbO本征层中化学组成上的比例偏离，是PbO半导体的一个P型掺杂元素。这个结果也说明了表面状态影响着膜层的光电导性能。“接近禁带宽度中心的表面态决定四方氧化铅晶体的费米能级”。这是Broek^[4]以实验为依据提出的用以解释微晶体PbO膜层“准本征”性能的模式。数值的计算表明，在尺寸为0.1微米以下的晶体中，表面态而不是体态决定平衡时的电性能，甚至在相当高的体掺杂水平时也是这样。绝对没有杂质的本征情况客观上是不存在的，可能用能级近于禁带中心的杂质来补偿浅施主和浅受主，在它平衡态中性能就象本征半导体那样。若依据这个模型则PbO膜层掺入的Cl₂很可能是属于这类杂质。

五 结 束 语

关于PbO多晶半导体的光电导现象的研究工作是较少的，对其表面进行“钝化”处理后，表面状态对光电导性能的影响也还没有做较多的工作，许多现象一般还都不能做出肯定的解释。为了推动PbO半导体光电导现象的研究和应用，从机构上搞清许多试验现象是需要的。为此，系统的工艺研究工作，对表面结构、成份的微观了解和分析工作以及表面电性能的测定工作都是非常必要的。这不但对目前光电导现象的研究和认识能深入一步，而且也将有助于推动我国研制高性能电视摄像管的工作迅速过关。

本工作的实验部分由罗希俭，于振恒二位同志参加，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] C.C.Wang et al., R.C.A. Review, 1970, 31, 4, 728.
- [2] A. H. Boonstra, R. M. A. Sider, Journal of the electrochemical society 1973, 120, 8, 1078.
- [3] A. H. Boonstra, R. M. A. Sider, Journal of the electrochemical society 1972, 119, 9, 1193.
- [4] J. van der Broek, Philips Research Reports, 1967, 22, 4, 367.