

УДК 535:621

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С87-2

А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
shozamir@yandex.ru

Аннотация: Экспериментально исследованы температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2. Установлено влияние массопереноса под действием электрического поля на электропроводность. Проведена оценка зависимости размера нанокристаллов от времени изотермического отжига.

Ключевые слова: *изотермический отжиг, кинетика электропроводности, свинцово-силикатное стекло, структурные превращения, удельная электропроводность, фазообразование, энергия активации проводимости.*

Электрофизические и эксплуатационные характеристики электронно-оптических преобразователей, в основном, определяется физико-химическими свойствами стекол, используемых в микроканальных пластинах (МКП). В связи с этим, знание закономерности изменения электрофизических характеристик в зависимости от термодинамических воздействий на свойства поверхности и объема стекол является важным для технологии производства МКП [1-4].

В настоящей работе исследованы закономерности фазовых превращений на поверхности и в объеме свинцово-силикатного стекла (ССС) С87-2 при различных термодинамических воздействиях и связанные с ними изменения электрофизических свойств.

Результаты элементного и рентгенофазового анализа стекол С87-2 показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени изотермической выдержки образцов (см. рис. 1).

Анализ результатов свидетельствует о том, что в объеме стекол образуются в основном наноразмерные кристаллические фазы на основе SiO_2 и в незначительных количествах Pb и Pb_2O , причем дифракционные максимумы соответствующие Pb и Pb_2O трудно разрешаются из-за совпадения в основном их параметров решетки. С повышением температуры отжига размеры кристаллофаз возрастают монотонно и насыщаются со временем. Кинетику роста новой кристаллической фазы в исследованных стеклах приближенно согласуется с классической теорией Зельдовича для жидкой и зародышей кристаллической фазы и позволяет оценить параметры роста.

Из сравнения результатов исследования стекол и МКП следует, что при термоводородном восстановлении поверхность обогащается Pb, Pb_2O и

SiO_2 . Их содержание на поверхности превосходит объемное в $1,5 \div 2$ раза. В этом случае на поверхности фиксируются пики соответствующие нескольким кристаллографическим ориентациям свинца.

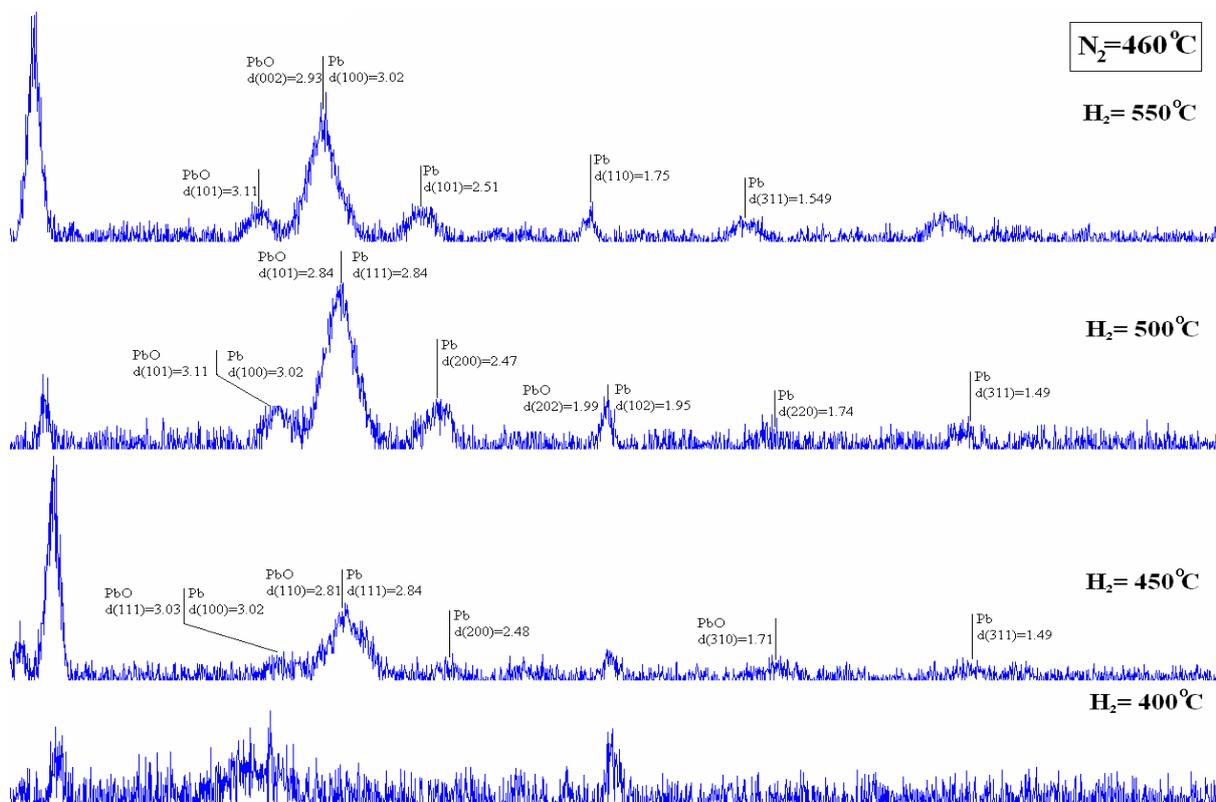


Рис. 1. Рентгенограммы ССС С87-2, отожженного при различных термодинамических условиях.

Фазовые изменения на поверхности и в объеме стекол оказывают существенное влияние на проводимость и диэлектрические свойства стекол. С повышением температуры, как и следует ожидать, возрастает, причем энергия активации проводимости имеет два значения в низкотемпературной и высокотемпературной областях зависимости. Очевидно, энергия активации в низкотемпературной области ответственен за стабильность работы стекла в составе изделия, т.е. чем меньше энергия активации проводимости, тем выше стабильность работы прибора.

Изотермический отжиг образцов приводит к изменению проводимости стекла. В свинцово-силикатных стеклах проводимость уменьшается со временем. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз. Причем во время экспериментов через образец пропусклся электрический заряд $\sim 0,01 \div 1$ Кл, что усиливает массоперенос и стимулирует рост новых фаз, так как при высоких температурах в стеклах считается преобладание ионной

проводимости. Проводимость монотонно уменьшается со временем и через 4÷5 часов зависимость, практически, выполаживается [6-8].

Изменение размеров кристаллитов и проводимости стекла со временем согласуются между собой. Используя, модель проводимости предложенный Максвеллом для неоднородной среды, состоящей из матрицы и сферических частиц в нем и модель образования и роста новой кристаллической фазы Зельдовича, получено соотношение связывающая скорость роста новой фазы $v = dr/dt$ и изменения проводимости в стеклах в виде:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2}{3} R \left(\frac{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma_2)} \right)^{2/3} \frac{(2\sigma_1 + \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 - \sigma_2)} \frac{d\sigma}{dt} = K \frac{d\sigma}{dt},$$

где R – половина среднего расстояния между частицами новыми фазами, а $\sigma, \sigma_1, \sigma_2$ – электропроводность среды, внешней (между частицами) и внутренней частей шара, соответственно, r – радиус частицы новой фазы. Используя последнее уравнение, экспериментально полученные кинетические кривые электропроводности и результаты рентгенофазового анализа стекол С87-2 построена зависимость скорости роста наночастиц от времени отжига и изменение размера частиц со временем отжига (рис. 2).

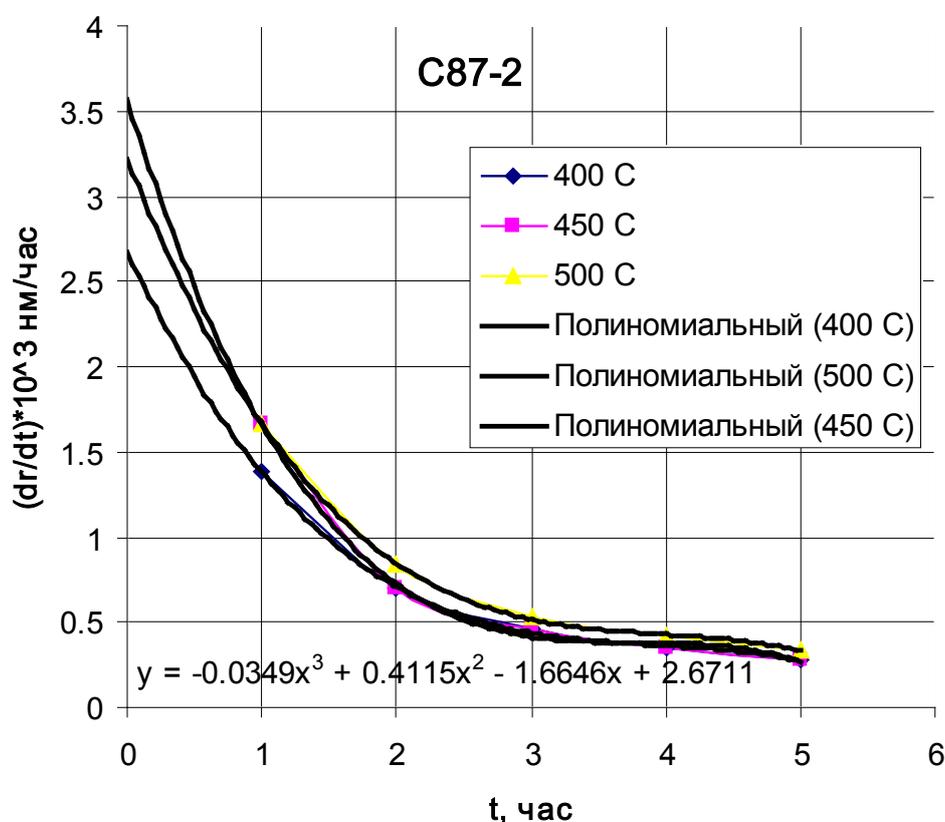


Рис. 2. Зависимость скорости роста нанокристаллов от времени при различных температурах для образца С87-2.

С увеличением времени отжига скорость роста нанокристаллов уменьшается по гиперболическому закону. Для всех трех стекол анализируя полученные кривые можно сказать, что все они аппроксимируются полиномом третьей степени, например для 400°C определяется уравнением

$$\frac{dr}{dt} = -0.035x^3 + 0.41x^2 - 1.66x + 2.67.$$

Интегрируя полученные зависимости для каждого стекла при температурах 400, 450 и 500°C, построены зависимости роста среднего радиуса нанокристаллов от времени отжига. Результаты расчета для исследованных стекол представлены на рис. 3, полученные зависимости аппроксимируются соотношением $r = at^2 + bt = c$.

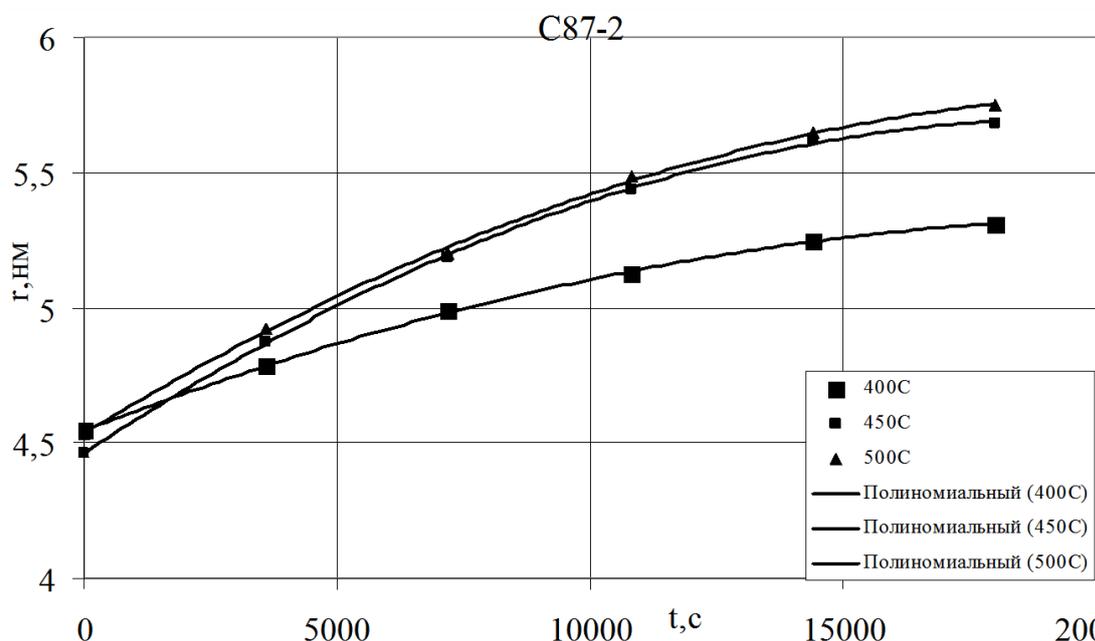


Рис. 3. Зависимость размера нанокристаллов от времени отжига при температурах 400, 450 и 500°C для свинцово-силикатного стекла С87-2.

Полученные зависимости показывает, что кристаллические частицы растут, и со временем их размеры монотонно стабилизируются.

Температурная зависимость проводимости для стекла С87-2 после трехкратного цикла нагрев – охлаждение представлена на рис. 4.

Как видно из рисунка, после второго нагрева при температурах ниже 200°C проводимость уменьшается приблизительно в 10 раз, а энергия активации проводимости снижается на ~30% по сравнению с первым нагревом (см. Таблицу). Третий нагрев заметных изменений в уровень проводимости и энергию активации не вносит.

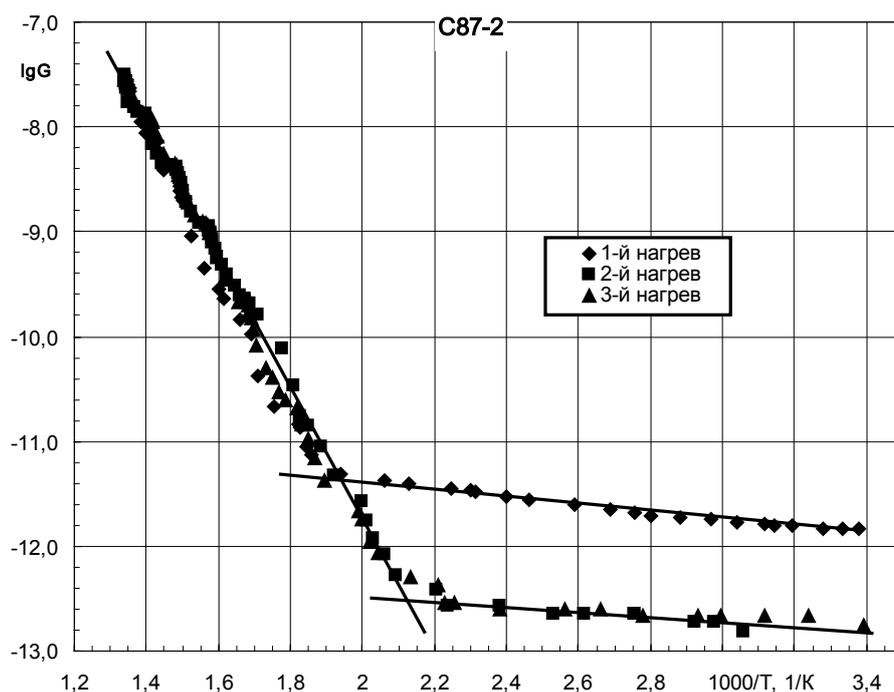


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости диска основного стекла С87-2, полученная в результате трех последовательных нагревов от комнатной температуры до 470°C.

Таблица. Энергии активации проводимости для стекла С87-2

Образец	Интервал температур, °С	E , эВ	Примечание
С87-2	20...240	0,069	1-й нагрев
С87-2	20...196	0,048	2-й нагрев
С87-2	20...196	0,048	3-й нагрев
С87-2	240 (196)...470	1,241	1-й и 2-й нагрев

Таким образом, отжиг ССС С87-2 приводит к образованию наноразмерных кристаллов, что, по-видимому, стабилизирует структуру. Это, в свою очередь, приводит к снижению проводимости и энергии активации проводимости при температурах от комнатной до ~200°C, что, на наш взгляд, является важным для надежности работы МКП.

Библиографический список:

1. **Кулов, С.К.** Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово силикатного стекла для МКП / С.К. Кулов, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 11. – С. 1649-1651.
2. **Кармоков, А.М.** Электропроводность и массоперенос в стеклах микроканальных пластин при различных условиях отжига / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // X Юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»: сборник материалов, Ставрополь (17-22 октября 2010 года). – Ставрополь: СевКавГТУ, – 2010. – С. 418-419.

3. **Шомахов, З.В.** Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, С.К. Кулов, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 102-108.
4. **Кармоков, А.М.** Электропроводность и электромассоперенос свинцово-силикатного стекла, применяемого в электронно-оптических преобразователях / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // III Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнология в электронике»: материалы конференции, Нальчик (11-16 октября 2010 года). – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2010. – С. 296-301.
5. **Шомахов, З.В.** Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 7. – С. 14-17.
6. **Шомахов, З.В.** Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 / З.В. Шомахов, В.И. Альмяшев, А.М. Кармоков, Р.Ш. Тешев, О.А. Молоканов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 4. – С. 5-7.
7. **Кармоков, А.М.** Изменение электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 в процессе изотермической выдержки / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик (17-21 сентября 2013 года). – Нальчик–Ростов-на-Дону–Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 103-106.
8. **Кармоков, А.М.** Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 120-123.