

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 666.1:621.383.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА В БОРАТНО-БАРИЕВОМ СТЕКЛЕ

З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

shozamir@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.544

Аннотация: Представлены результаты исследования процессов, происходящих в ходе нагрева и изотермической выдержки при прохождении электрического тока через боратно-бариевое стекло С78–5, применяемое в электронной технике. По экспериментальным данным определены зависимости удельной электропроводности от температуры и от времени отжига при непрерывном однонаправленном токе через образец, а также при симметричном знакопеременном токе, исключающем электроперенос.

Ключевые слова: изотермический отжиг, кинетика электропроводности, боратно-бариевое стекло, структурные превращения, удельная электропроводность, фазообразование, энергия активации электропроводности.

1. Введение

Боратно-бариевое стекло С78–5, имеющее состав (массовое содержание, %): $57,8\text{B}_2\text{O}_3$; $19,0\text{BaO}$; $8,8\text{Al}_2\text{O}_3$; $8,2\text{K}_2\text{O}$; $3,5\text{CaO}$; $2,2\text{SiO}_2$; $0,5\text{MgO}$, используется, в частности, в технологии стеклянных микроканальных пластин в качестве опорной жилы [1].

Исследования элементного и структурно-фазового анализа стекла показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы, размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени отжига образцов. Кроме этого, ранее было показано, что в объеме боратно-бариевых стекол при отжиге образцов в вакууме образуются наноразмерные кристаллические фазы. Размеры этих фаз возрастают со временем и с повышением температуры отжига. Эти фазовые изменения оказывают существенное влияние на электрофизические свойства стекла как в объеме, так и на поверхности [2-6].

2. Методика эксперимента и обсуждение результатов

На структуру и распределение элементов в объеме стекла существенное влияние оказывает пропускание электрического тока через образец. А именно, величина удельного заряда $q = Q/S$ (Кл/см²), прошедшего через единицу поперечного сечения образца, где Q – пропущенный заряд (Кл), S – сечение образца (площадь электродов, см²).

Измерение электропроводности проводили в двух режимах:

1. при однонаправленном пропускании измерительного тока через

образец;

2. при симметричном знакопеременном измерительном токе с чередованием направления через каждые 2 мин. для исключения влияния эффекта электропереноса на величину электропроводности.

С повышением температуры электропроводность возрастает, причем энергия активации электропроводности E_a принимает два разных значения: 0,0327 и 1,19 эВ в низкотемпературной и высокотемпературной областях, соответственно. Излом наблюдается при температуре $\sim 280^\circ\text{C}$. Подобный излом зависимости наблюдается у многих стекол и объясняется тем, что при температурах ниже излома преобладает электронный механизм электропроводности, а при высоких – ионный. Температура точки излома характеристики, то есть перехода к доминированию ионного механизма электропроводности, зависит от величины пропущенного заряда.

На рис. 1 показана зависимость удельной электропроводности боратно-бариевого стекла C78–5 от времени τ в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450°C в течение 5 ч при однонаправленном и знакопеременном симметричном пропускании тока через образец.

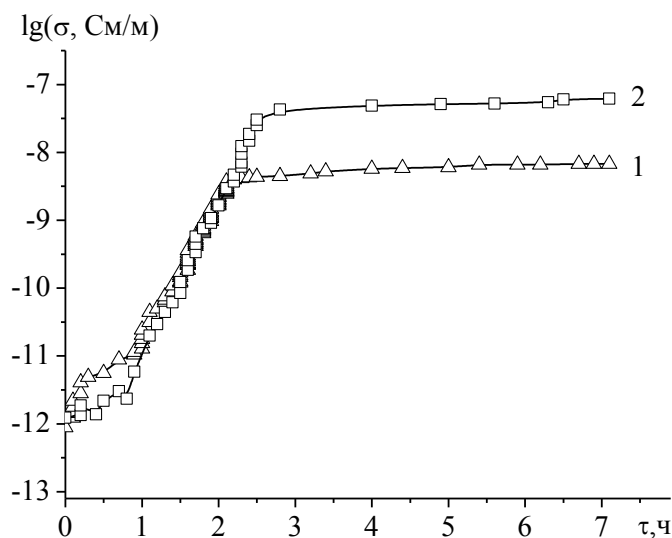


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ боратно-бариевого стекла C78–5 от времени τ в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450°C в течение 5 часов: 1 – однополярный ток, 2 – знакопеременный симметричный ток.

Скорость нагрева составляла $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. В первые ~ 15 минут от начала нагрева, когда температура еще низка, токи через образец малы. Доминирующим механизмом проводимости в это время является электронный. Дальнейший нагрев сопровождается увеличением электропроводности. Через 2–2,5 ч после начала нагрева достигается температура 450°C , и электропроводность стекла при однонаправленном

токе превышает электропроводность при знакопеременном токе на один порядок величины, то есть, так же, как и для свинцово-силикатного стекла С87–2 [7].

Изотермический отжиг образцов С78–5 не приводит к изменению электропроводности стекла. При однонаправленном пропускании тока в процессе отжига наблюдаются небольшие изменения электропроводности, и после 3 ч отжига она больше не изменяется.

При знакопеременном токе после достижения температуры 450 °С электропроводность стабилизируется, причем значение электропроводности оказывается на один порядка величины выше, чем для однонаправленного тока. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз [8] и переносом заряженных частиц при однонаправленном токе. Последнее приводит к обеднению прианодной области стекла положительными ионами, участвующими в проводимости, и переносу их к границе стекло – катодный электрод.

В процессе измерения электропроводности при однонаправленном пропускании тока через образец прошел удельный электрический заряд $\sim 0,005$ Кл/см², который обусловил массоперенос и стимулировал рост новых фаз, так как при температуре отжига в данном стекле имеет место преобладание ионного механизма электропроводности.

Зависимость числа заряженных частиц n на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем боратно-бариевого стекла С78–5, от времени в процессе нагрева и изотермической выдержки при температуре 450 °С показана на рис. 2.

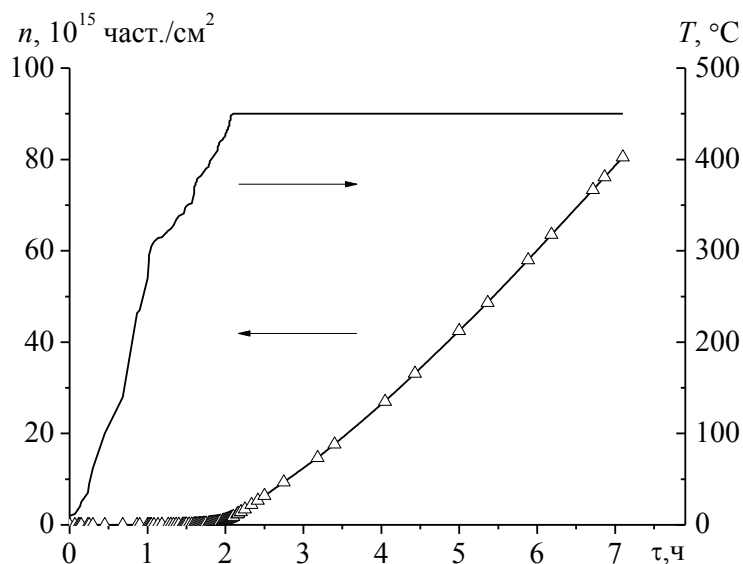


Рис. 2. Зависимость числа заряженных частиц n на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем стекла С78–5, и температуры образца от времени τ в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С: 1 – число частиц, 2 – температура образца.

Как видно из рисунка, с повышением температуры число частиц, участвовавших в переносе зарядов через образец, до температуры $\sim 450^\circ\text{C}$ мало, затем возрастает, почти линейно со временем. При температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ наблюдается равномерное увеличение скорости накопления заряда, что соответствует изменению доминирующего механизма электропроводности, когда наибольший вклад в перенос зарядов вносят щелочные катионы.

Соответствующее число атомов щелочных металлов под действием электрических сил уходит из прианодной области образца, и, соответственно этому, в прикатодной области их содержание повышается. Таким образом, под воздействием тока происходит изменение состава и, соответствующее этому, изменение структуры стекла, преимущественно в приэлектродных областях образца. Из-за оттока носителей зарядов из прикатодной области ее электропроводность уменьшается, что влечет уменьшение электропроводности образца в целом. В прикатодной области происходит накопление продуктов массопереноса с изменением химического состава, и, соответственно этому, становятся возможны химические реакции с материалом контактного электрода. Такие изменения происходят только за счет ионного механизма переноса зарядов, т.е. при температурах выше 450°C .

Рост электропроводности при изотермическом отжиге и знакопеременном пропускании тока свидетельствует о структурных изменениях с образованием наноразмерных фаз, что согласуется с результатами рентгеноструктурного и АСМ анализов образцов [9, 10].

Различие электропроводности, полученной при однонаправленном и знакопеременном пропускании тока, обусловлено тем, что при однонаправленном токе помимо образования наноразмерных фаз в стекле происходит электромассоперенос в направлении от анода к катоду. Электропроводность при этом осуществляется преимущественно щелочным металлом K , массовое содержание которого в этом стекле составляет $8,2\% K_2O$.

3. Заключение

Таким образом, в отличие от знакопеременного электрического тока однонаправленное пропускание тока через образец оказывает существенное влияние на структуру, состав и электропроводность исследованных стекол. Очевидно, это связано с переносом ионов, участвующих в электропроводности, в одном направлении. Отжиг в течение 5 ч при температуре 450°C приводит к равновесному состоянию и стабилизирует структуру стекла, что важно для стабильности работы приборов применения.

Библиографический список

1. **Кулов, С.К.** Микроканальные пластины / С.К. Кулов. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. **Андреев, Н.С.** Явление ликвации в стеклах / Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц. – Л.: Наука, 1974. – 220 с.
3. **Слезов, В.В.** Диффузионный распад твердых растворов / В.В. Слезов, В.В. Сагалович // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – Вып. 1. – С. 67-104.
4. **Кармоков, А.М.** Электропроводность боратно-бариевого стекла *C78–5* 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.
5. **Шомахов, З.В.** Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков, и др. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 107-108.
6. **Кармоков, А.М.** Электрофизические свойства специальных стекол электронной техники / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, 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, 2015. – Вып. 7. – С. 263-269.
7. **Кармоков, А.М.** Массоперенос в свинцово-силикатном стекле *C87–2* под воздействием электрического тока / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // Стекло и керамика. – 2016. – № 10. – С. 29-31.
8. **Кармоков, А.М.** Влияние электрического тока на массоперенос в свинцово-силикатном стекле *C78–4* / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // Стекло и керамика. – 2017. – № 2. – С. 6-8.
9. **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.
10. **Huang, Y.** Nano-scale morphology on micro-channel plate lead silicate glass surface / Y. Huang, Z. Gu, Y. Zhang, H. Liu, G. Li // Journal of the Chinese Ceramic Society. – 2012. – V. 40. – № 7. – P. 994-999.