

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 7**

ТВЕРЬ 2015

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного  
состояния Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование 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](http://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, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

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 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной  
университет, 2015

УДК 535:621

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЦИАЛЬНЫХ СТЕКОЛ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов  
ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет  
имени Х.М. Бербекова»  
360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского 173  
shozamir@yandex.ru

**Аннотация:** Изучены закономерности изменения электрофизических свойств стекол С87–2, С78–4, С78–5 применяемых в электронной технике. Установлено корреляция между структурными изменениями и электрической проводимостью. Проведен сравнительный анализ влияния пропущенного электрического тока на образование новой фазы и время достижения фазового равновесия в стеклах.

**Ключевые слова:** Микроканальная пластина, эмиссионный слой, свинцово-силикатное стекло, боратно-бариевое стекло, удельная электропроводность, изотермический отжиг, электроперенос, фазовое равновесие.

В зависимости от диапазона регистрируемых длин волн электронные устройства, применяемые для визуализации изображения инфракрасного излучения (ИК), используют материалы чувствительные данного излучения. В основном для визуализации изображения используют ИК излучения в области спектра ближнего (0,74–2,5 мкм) и среднего (2,5–50 мкм) длин волн. При создании устройств учитывается окна прозрачности среды, где будет применяться устройство. Для земной атмосферы окна прозрачности находятся в области длин волн 2–2,5 мкм, 3,2–4,2 мкм, 4,5–5,2 мкм, 8–13,5 мкм. Полосы поглощения с максимумами при длинах волн 0,93; 1,13; 1,4; 1,87; 2,74; 6,3 мкм принадлежат парам воды; при 2,7; 4,26; 15 мкм – углекислому газу и при 9,5 мкм – озону.

В настоящей работе представлены некоторые результаты исследования влияния термодинамических условий обработки на электрофизические свойства материалов, применяемых в устройствах для регистрации изображений в областях ближних длин волн.

Для визуализации изображений в области ближних ИК излучений используются электронно-оптические преобразователи (ЭОП) использующиеся, в частности, в приборах ночного видения. Специальные свинцово-силикатные стекла широко используются в вакуумной электронной технике, для создания вторично-электронных умножителей [1]. Формирование качественного вторично-эмиссионного слоя существенно зависит от термодинамических параметров и характеристик технологических процессов формирования эмиссионного слоя. При обработке стекла в различных термодинамических условиях (температура, время, среда и др.) было обнаружено формирование наноразмерных

кристаллических фаз в объеме и на поверхности образца [2]. Физико-химические процессы, происходящие в стекле, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства и определяют важные для эксплуатации приборов применения характеристики (стабильность параметров, надежность, долговечность и др.). В связи с этим исследования влияния процессов фазообразования и кинетики роста новых фаз, а также влияния пропускания электрического тока на проводимость стекол, применяемых в производстве изделий вакуумной электроники, в частности, микроканальных пластинах (МКП), представляют практический интерес.

Измерение электропроводности проводились в процессе нагрева, изотермического отжига при определенной температуре и охлаждения образца. Эксперименты проводились при двух условиях. В первом случае – в течение всего времени эксперимента через образец пропускался электрический ток, во втором случае – для исключения влияния электропереноса пропускали знакопеременный ток с переменной полярности (порядка 2 минут на одно измерение).

В ходе измерения температурной зависимости электропроводности свинцово-силикатного стекла С87–2 был обнаружен излом линии логарифма проводимости от обратной температуры [3]. Повторное измерение этой зависимости на одном и том же образце, показало уменьшение проводимости в низкотемпературной области почти на один порядок величины. Повторение в третий раз этой процедуры эксперимента, уже не привело ни к каким изменениям в ходе зависимости.

Аналогичные исследования для боратно-бариевого стекла С78–5 также показали излом зависимости проводимости от температуры [4-6].

Энергия активации проводимости в обоих стеклах с повышением температуры увеличивается больше чем на порядок, а при низких температурах имеют низкие значения. Этот факт очень важен для стабильности работы прибора назначения. Исходя из этих результатов, были исследованы изменения электропроводности при различных условиях высокотемпературного отжига.

В ходе изучения электропроводности образцы стекол подвергались высокотемпературному изотермическому отжигу. Каждый образец отжигался при одной из температур: 350, 400, 450 и 500 °С. Время отжига для большинства образцов составляло 5 часов. Измерительное напряжение прикладывалось непрерывно как в ходе нагрева, так и в процессе отжига. В указанных условиях отжига (с непрерывным пропусканием тока) свинцово-силикатные стекла С87–2 и С78–4 обнаруживают похожее поведение. При низких температурах отжига (350–400 °С) скорости изменения проводимости близки к нулю. С течением времени

изотермического отжига удельная проводимость этих стекол увеличивается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига. Уровень проводимости обоих этих стекол при высокой температуре (500 °С) стремится к  $\sim 10^{-8}$  См/м.

В противоположность этому, у боратно-бариевого стекла С78–5 при каждой температуре изотермического отжига скорость изменения проводимости после первых  $\sim 0,5$  часа весьма мала. Конечный уровень проводимости тем выше, чем выше температура отжига, и для 500 °С достигает  $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  См/м.

Обращает на себя внимание тот факт, что проводимость кристаллического кварца при 400 °С составляет  $10^{-8}$  См/м [7, 8]. Возможно, что именно растущие наноразмерные кристаллы диоксида кремния, зафиксированные на рентгенограммах, определяют конечный уровень проводимости. Кроме того, методом атомно-силовой микроскопии на поверхности стекол обнаружены образование и рост новых фаз.

На рис. 1-3 представлены кинетические кривые электропроводности стекол С87–2, С78–4, С78–5, полученные при изотермическом отжиге в вакууме при температурах 350, 400, 450 и 500 °С. Как видно из рис. 1-3, при постоянном пропускании электрического тока проводимость свинцово-силикатных стекол со временем при всех температурах отжига уменьшается, а для боратно-бариевого стекла возрастает.

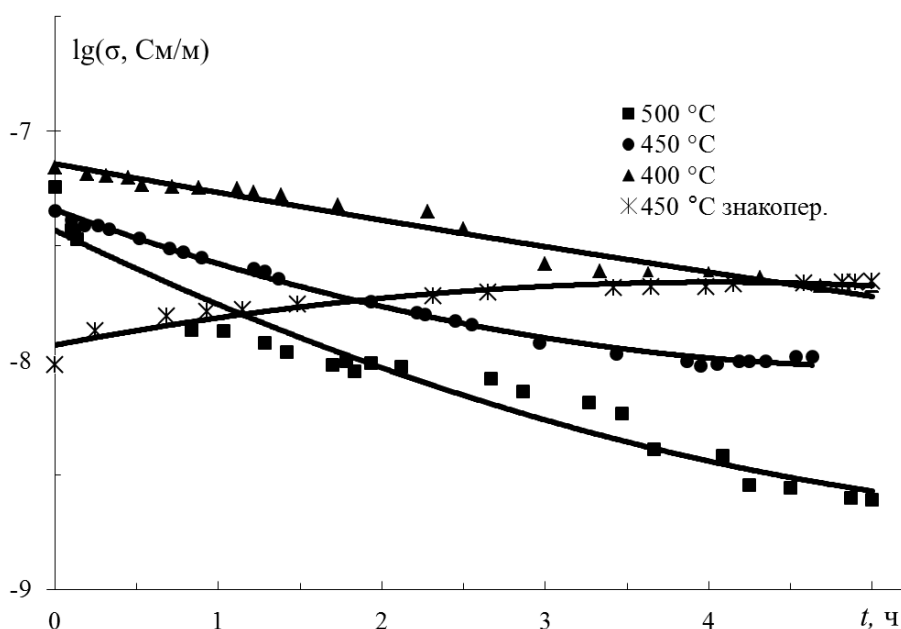


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов стекла С87–2 при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе.

Полученные экспериментальные зависимости  $\sigma(t)$  для указанных температур изотермической выдержки стекла с хорошей достоверностью аппроксимируются полиномом второй степени  $at^2 + bt + c$ .

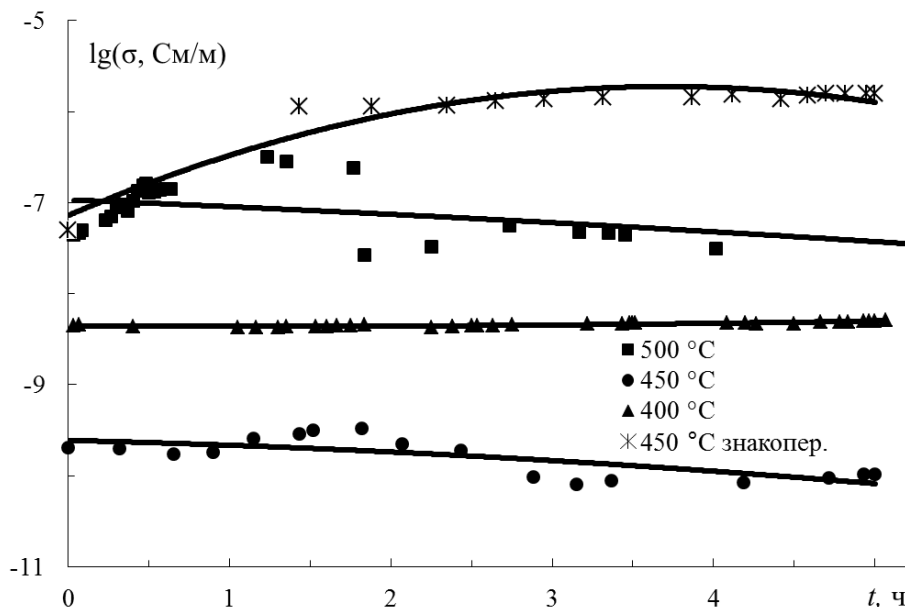


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов стекла  $C78-4$  при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе.

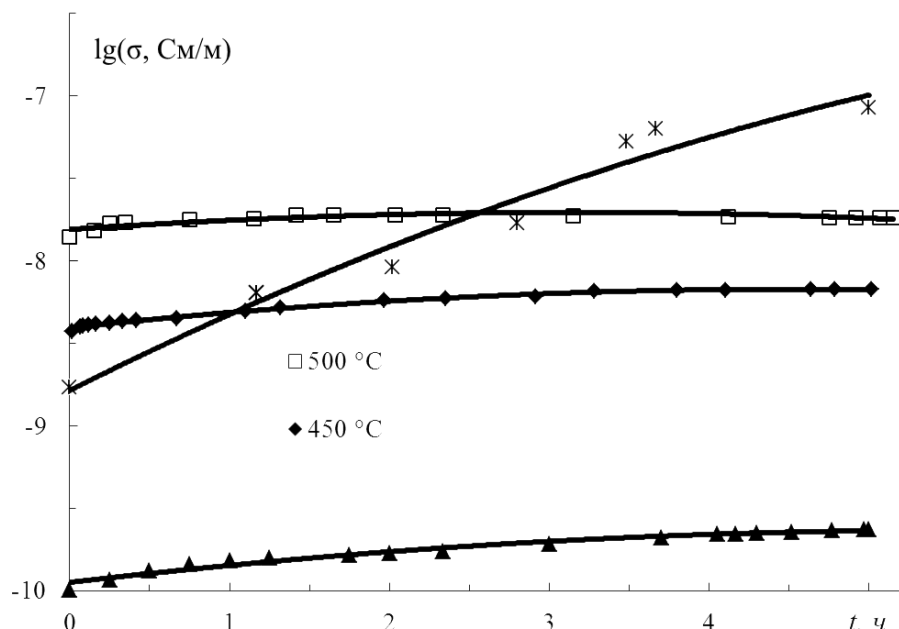


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов стекла  $C78-5$  при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе.

Для всех случаев непрерывного пропускания тока коэффициенты  $a > 0$ , а  $b < 0$ , и рассматриваемые зависимости имеют монотонно убывающий характер. При знакопеременном пропускании тока через стекло наоборот:  $a < 0$ , а  $b > 0$ , и проводимость от времени отжига монотонно возрастает.

Сравнение двух кривых, полученных при температуре 450 °С для постоянного и знакопеременного тока, показывает, что в процессе нагрева до температуры отжига с непрерывным пропусканием тока проводимость стекла возрастает, причем на один порядок величины больше, чем соответствующее возрастание для случая знакопеременного тока. В процессе отжига при постоянном пропускании тока проводимость уменьшается на ~1,5 порядка величины, а при знакопеременном пропускании тока наоборот увеличивается на ~0,5 порядка. При постоянном пропускании тока количество электричества прошедшего через образец составляло  $5,6 \cdot 10^{-2}$  Кл. Это указывает на то, что при постоянном пропускании электрического тока электроперенос оказывает существенно влияние на проводимость и на структуру стекла [9]. Рентгеноструктурные исследования, также подтверждают этот факт.

Используя уравнения аппроксимации полученных зависимостей, определены времена отжига, при которых проводимость со временем больше не изменяется. Это означает, что структура стекла приходит в равновесное состояние. Для этого, дифференцируя эти уравнения по времени и минимизируя, получим соотношение в виде  $d\sigma(t)/dt = 2at - b = 0$ , откуда  $t = b/2a$ .

Таким образом, подставляя в последнее значения коэффициентов  $a$  и  $b$  из уравнений аппроксимаций, получим время установления равновесия в структуре стекол C87-2, C78-4, C78-5, в зависимости от температуры отжига (см. рис. 4).

Как видно из рис. 4 время установления равновесия в структуре стекла сильно зависит от температуры отжига, и эта зависимость аппроксимируются уравнениями для стекол:

$$t = 51,408 \exp(-0,0054T) \text{ для } C87-2,$$

$$t = 79,910 \exp(-0,0058T) \text{ для } C78-4,$$

$$t = 31,409 \exp(-0,0029T) \text{ для } C78-5.$$

Подставляя в эти уравнения значения температуры изотермического отжига можно найти оптимальное время, необходимое для полной релаксации стекла при данной температуре при постоянном пропускании тока через образец.

На рис. 5 для сравнения представлена диаграмма зависимости времени достижения фазового равновесия в стеклах C87-2, C78-4, C78-5

при постоянном и знакопеременном пропускании электрического тока через стекла.

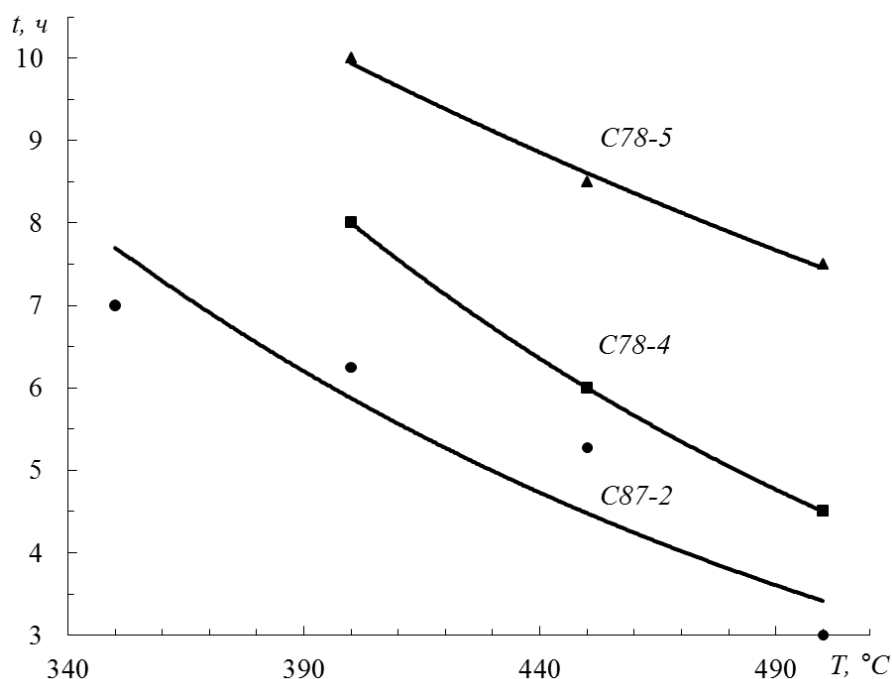


Рис. 4. Зависимость времени достижения фазового равновесия в стеклах от температуры отжига.

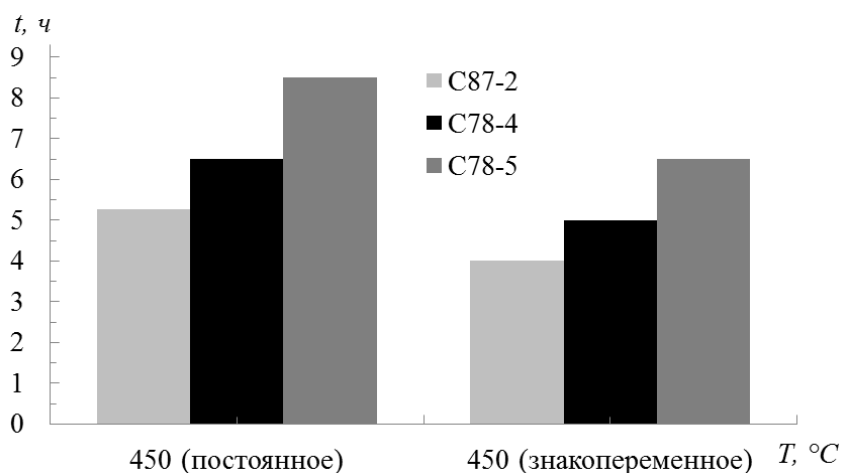


Рис. 5. Диаграмма зависимости времени достижения фазового равновесия в стеклах C87-2, C78-4 и C78-5 от электропереноса при температуре 450 °C.

Как видно из рис. 5, время достижения фазового равновесия в стеклах зависит от количества электричества прошедшего через образец. При постоянном пропускании электрического тока в одном направлении время достижения фазового равновесия увеличивается на 20–30% чем при знакопеременном пропускании электрического тока. Из этого следует, что



постоянное пропускание электрического тока (перенос ионов в одном направлении) препятствует образованию новой фазы. Подобные закономерности наблюдаются во всех исследованных стеклах.

### **Библиографический список:**

1. **Кулов, С.К.** Микроканальные пластины / С.К. Кулов. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. **Шомахов, З.В.** Влияние структурных превращений на электрофизические свойства стекол электронной техники С87–2, С78–4, С78–5: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.01: защищена 29.05.12: утв. 29.04.13 / Шомахов Замир Валериевич. – Нальчик: КБГУ, 2012. – 132 с.
3. **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.
4. **Шомахов, З.В.** Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков, Х.Х. Лосанов, Б.Н. Нагоев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 107-108.
5. **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. 1. – № 4. – С. 5-7.
6. **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.
7. **Кармоков, А.М.** Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2 / 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, 2014. – Вып. 6. – С. 138-143.
8. **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.
9. **Кармоков, А.М.** Электрофизические свойства стекол вакуумной электроники / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // Пятый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» ФПЯ и ФП-5, Нальчик – пос. Южный, 16-21 сентября 2015: труды симпозиума. Выпуск 5. – Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – пос. Южный: Изд-во ЮФУ, 2015. – С. 282-287.