

## **ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СТЕКОЛ С87-2, С78-4, С78-5**

О.О. Молоканова<sup>1</sup>, А.М. Кармоков<sup>1</sup>, О.А. Молоканов<sup>1</sup>, М.М. Кармоков<sup>1</sup>, А.И. Хасанов<sup>2</sup>,  
А.Х. Дышекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова»

364093, Россия, Чеченская республика, Грозный, ул. Шерипова, 32

*o.o.molokanova@kbsu.ru, molokanov@kbsu.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.189

**Аннотация:** В специальных стеклах для электронной техники марок С87-2, С78-4 и С78-5 исследовано влияние термических процессов на спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Стекла исследовались как в исходном состоянии, так и после отжига в различных термодинамических условиях: в атмосфере естественного воздуха и в вакууме при температурах 400 и 500°C, а также в проточном водороде при температуре 400°C. Установлено влияние среды, температуры и времени отжига образцов на дисперсионные зависимости поглощения исследованных стекол. Обнаружено, что на собственное поглощение некоторых компонентов стекла оказывает существенное влияние время отжига в водороде. Определен край фундаментального поглощения и оценена ширина запрещенной зоны образующихся нанокристаллических фаз. Ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз, образующихся в процессе отжига образцов при высокой температуре, по результатам оптических измерений составляет от 2,0 до 3,7 эВ.

*Ключевые слова:* стекла, собственное поглощение, нанокристалл, ширина запрещенной зоны.

### **1. Введение**

Функциональные свойства стекол С87-2, С78-4, С78-5 находят широкое применение в электронной технике, в частности, в вакуумной электронике, волоконно-оптических системах, в рентгеновской оптике. Оптические свойства этих стекол существенным образом меняются в результате внешних воздействий в процессе технологических обработок, что оказывает влияние на конечные параметры приборов и устройств [1-7].

Поглощение излучения оптического диапазона в диэлектрических и в полупроводниковых материалах происходит по нескольким механизмам, из которых обычно выделяют так называемое собственное, экситонное, поглощение носителями и примесное, при этом основным механизмом является собственное, оно же фундаментальное, поглощение [8].

### **2. Методика эксперимента и описание результатов**

Собственное или фундаментальное поглощение электромагнитного излучения дает информацию об электронной структуре материала, и по линии экстраполяции краев поглощения можно определить ширину

запрещенной зоны поглощающего полупроводника или диэлектрика. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  определяет положение границы собственного поглощения, то есть максимальную длину волны  $\lambda_{thr}$  кванта излучения, который может поглотиться, и рассчитывается по формуле [8]

$$\lambda_{thr} [\text{мкм}] = \lambda_{edge} [\text{мкм}] = 1,23 / E_g [\text{эВ}].$$

На спектрах поглощения после различных обработок проявляются характерные участки, позволяющие определить собственное поглощение каждой из образующихся фаз.

Образцы стекол С87-2, С78-4 и С78-5 для исследования готовились в виде полированных дисков диаметром 24,8 мм и толщиной 0,4 мм, прошедших отжиг в вакууме, на атмосфере и в водороде при температурах 400 и 500°C. Для этих образцов определялись коэффициенты пропускания и значения порогов фундаментального поглощения. Для сравнения, также исследовались образцы всех исходных необработанных стекол.

Оптические свойства стекол изучали спектрофотометром СФ-26, предназначенным для измерения коэффициентов пропускания образцов в твердом и в жидком состоянии. Спектральный диапазон прибора от 186 до 1100 нм. Все полученные дисперсионные зависимости были продублированы на микроскопе-спектрофотометре МСФУ.

На рис. 1-3 представлены зависимости фундаментального поглощения от энергии кванта электромагнитного излучения. Для линейаризации эти графики строятся в виде зависимости  $(\alpha h\nu)^{0,5}$  от  $h\nu$ , где  $h\nu$  – энергия кванта.

Из рис. 1 видно, что линии экстраполяции прямых участков зависимости  $(\alpha h\nu)^{0,5}$  от  $h\nu$  для образцов, прошедших восстановительный отжиг в водороде, пересекаются с осью абсцисс в одной точке. Последнее свидетельствует о том, что это линии одного и того же компонента, содержащегося в данном стекле. Причем, с повышением времени водородного отжига, содержание данного компонента возрастает. В пользу этого свидетельствует и повышение угла наклона линии, соответствующей отжигу в течение 2 часов, по сравнению с исходным стеклом и восстановленным в течение одного часа. Ширина запрещенной зоны для этой компоненты стекла составляет ~0,6 эВ. Второй излом на графике соответствует ~2,55 эВ. В образцах, отожженных в вакууме и на атмосфере, отсутствует этот компонент спектра, который проявляется после восстанавливающего отжига в водороде. Для этих образцов линии экстраполяции прямых участков пересекаются с осью абсцисс при энергиях ~3,67; 3,75 и 3,8 эВ для исходного образца, отожженного в вакууме при 500°C и отожженного на атмосфере при 400°C в течение

5 часов, соответственно.

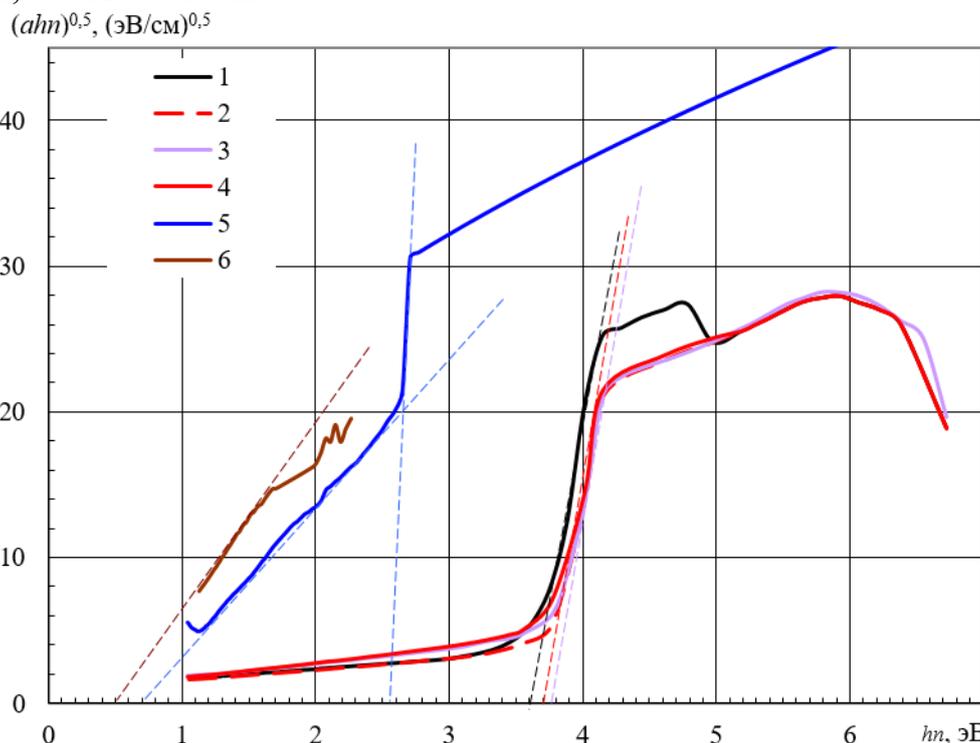


Рис. 1. Дисперсионная зависимость коэффициента поглощения свинцово-силикатного стекла С87-2 с различной предысторией. 1 – С87-2, №7-70, исходное; 2 – С87-2, №7-39, отжиг в вакууме 500°C; 3 – С87-2, №7-38, отжиг на атмосф. 400°C; 4 – С87-2, №7-40, отжиг на атмосф. 500°C; 5 – С87-2, №7-87, водород, 1 ч; 6 – С87-2, №7-112, водород, 2 ч.

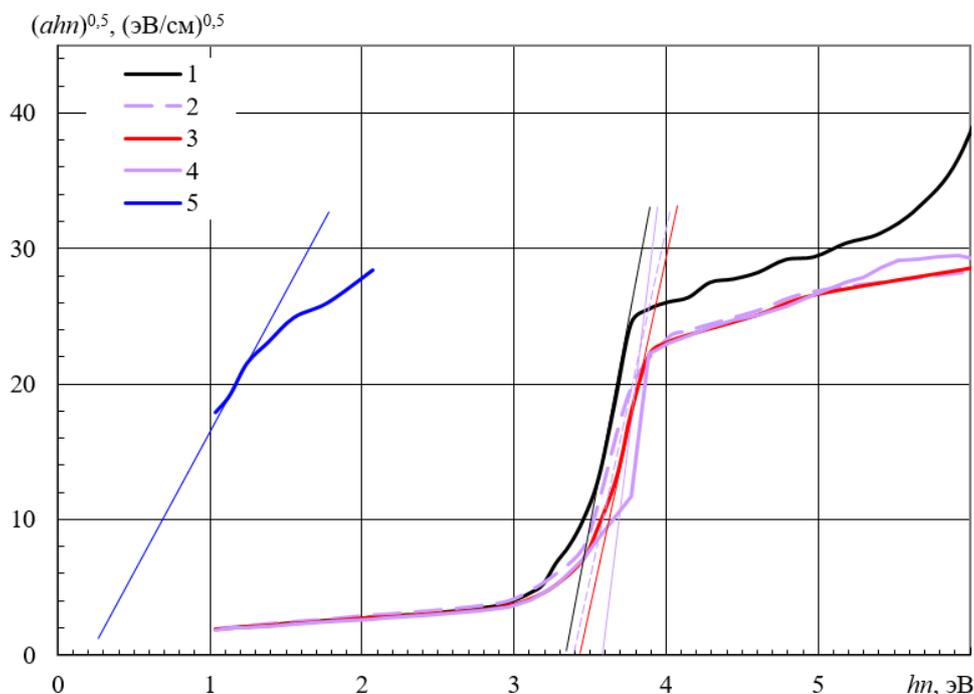


Рис. 2. Спектры собственного поглощения свинцово-силикатного стекла С78-4 с различной предысторией. 1 – С74-4, №7-68, исходный; 2 – С74-4, №7-57, отжиг в вакууме 400°C; 3 – С74-4, №7-59, отжиг в вакууме 500°C; 4 – С74-4, №7-58, отжиг на атмосф. 400°C; 5 – С74-4, №7-101, водород 2 ч.

На рис. 2 показаны спектры фундаментального поглощения стекла С78-4. Из рис. 2 видно, что график спектра после восстанавливающего отжига в водороде проходит ниже, чем в предыдущем случае и ширина запрещенной зоны для этой линии составляет  $\sim 0,21$  эВ, а для остальных образцов ширина запрещенной зоны принимает значения от  $\sim 3,32$  до  $\sim 3,65$  эВ.

Для образцов С78-5 с различной предысторией все спектры (см. рис. 3) имеют идентичный ход, и ширина запрещенной зоны меняется в зависимости от условий отжига принимает значения от  $\sim 3,3$  до  $\sim 3,5$  эВ.

В результате технологических обработок в исследованных стеклах обнаруживаются фазовые переходы и образование наноразмерных кристаллических частиц [9-12], которые оказывают влияние, в частности, на электрические и оптические свойства.

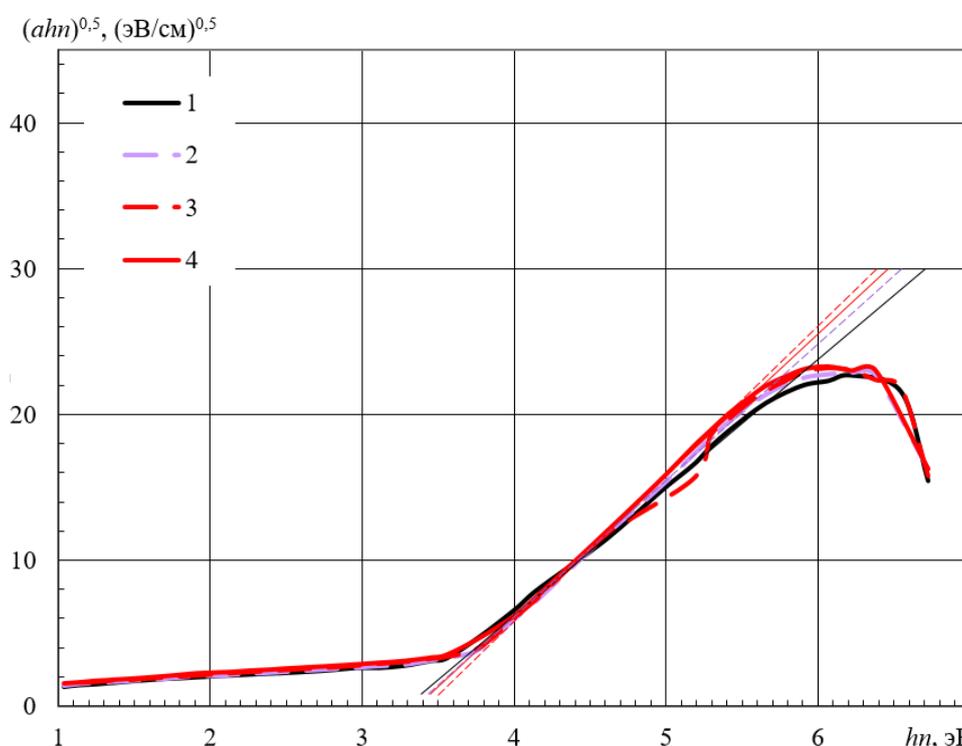


Рис. 3. Спектры собственного поглощения боратно-бариевого стекла С78-5 с различной предысторией. 1 – С78-5, №7-55, исходный; 2 – С78-5Ю №7-53, отжиг в вакууме 400°C; 3 – С78-5, №7-52, отжиг в вакууме 500°C; 4 – С78-5, №7-51, отжиг на атм. 500°C.

Оксид  $VaO$  входит в ощутимых количествах во все исследованные стекла. Ширина запрещенной зоны  $VaO$  составляет 3,7 эВ [13]. Учитывая, что для нанокристаллических кластеров, в частности для  $VaO$ , характерно уменьшение ширины запрещенной зоны [14, 15], по сравнению с объемным материалом, можно считать, что энергии 3,67; 3,75 и 3,8 эВ, зафиксированные в стекле С87-2, а также от 3,32 до 3,65 эВ в стекле С78-4 и от 3,3 до 3,5 эВ в стекле С78-5, относятся к разным нанокристаллическим

формам оксида бария, формирующегося при термических воздействиях на стекла.

### 3. Заключение

В результате исследования спектров поглощения в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5 установлен край поглощения и оценена ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз в исследованных стеках. На собственное поглощение некоторых компонентов стекла оказывает существенное влияние время отжига в водороде. Ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз, образующихся в процессе отжига образцов при высокой температуре, по результатам оптических измерений составляет от 2,0 до 3,7 эВ.

#### Библиографический список:

1. **Бжеумихов, К.А.** Эффективность спектрального преобразования фемтосекундных лазерных импульсов в микроструктурированных волокнах из свинцово-силикатных стекол / К.А. Бжеумихов, З.Ч. Маргушев, Ю.В. Савойский, Е.Н. Макаров // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2013. – Вып. 6-1. – С. 13-20.
2. **Бжеумихов, К.А.** Анализ температурной зависимости спектральных характеристик фотонно-кристаллических волокон с поллой сердцевиной / К.А. Бжеумихов, З.Ч. Маргушев, Ю.В. Савойский // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 7. – С. 125-128.
3. **Канунникова, О.М.** Атомное строение и физико-химические превращения в тонких слоях свинцово-силикатных стекол при внешних воздействиях: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Канунникова Ольга Михайловна. – Ижевск: ФТИ УрО РАН, 2008. – 35 с.
4. **Канунникова, О.М.** Рентгеноэлектронный анализ строения свинцово-силикатных стекол / О.М. Канунникова, О.Ю. Гончаров // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76. – № 2. – С. 209-217.
5. **Гончаров, О.Ю.** Восстановление многокомпонентных силикатных стекол  $PbO-BaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  в водороде при нагреве / О.Ю. Гончаров, О.М. Канунникова // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10. – № 4. – С. 482-488.
6. **Кармоков, А.М.** Стабилизация электрических свойств стекол вакуумной электроники / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 7. – С. 942-944. DOI: 10.1134/S0367676518070256.
7. Шомахов, З.В. Диффузия в стекле С78-5 под действием электрического тока при высоких температурах / З.В. Шомахов, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 5 (737). – С. 64-68.
8. Шалимова, К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
9. **Кармоков, А.М.** Исследование электропроводности стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов / А.М. Кармоков, З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы, Нальчик, 17-21 сентября 2013 года: труды симпозиума. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2013. – С. 107-109.
10. **Кулов, С.К.** Кристаллические фазы и морфология поверхности свинцово-силикатных стекол для микроканальных пластин / С.К. Кулов, О.О. Молоканова, О.А. Молоканов и др. // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2008. – № 5 (25). – С. 114-119.
11. **Молоканова, О.О.** Корреляция фазовых превращений и оптических свойств в стеклах для МКП / О.О. Молоканова, З.В. Шомахов, С.П. Широкова и др. // II Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, 21-27 сентября 2009: материалы конференции. – Нальчик: КБГУ, 2009. – С. 68-70.
12. **Shomakhov, Z.V.** et al. Investigations of crystalline phases in glasses under various annealing conditions / Z.V. Shomakhov, A.M. Karmokov, O.A. Molokanov et al. // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – V. 28. – P. 14-19. DOI: 10.4028/www.scientific.net/NHC.28.14.

13. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
14. Горшков, А.И. Синтез субмикрочастиц SrO и BaO методом термического разложения аэрозолей / А.И. Горшков, Е.Н. Грибанов, Э.Р. Оскотская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 574-580.
15. Чибисов, А.Н. Теоретические исследования влияния дефектов на электронные и структурные свойства кислородсодержащих наноразмерных материалов: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Чибисов Андрей Николаевич. – Хабаровск: ВЦ ДВО РАН, 2020. – 35 с.

#### References:

1. Bzheumikhov K.A., Margushev Z.Ch., Savoysky Yu.V., Makarov E.N. Effektivnost' spektral'nogo preobrazovaniya femtosekundnykh lazernykh impul'sov v mikrostrukturirovannykh voloknakh iz svintsovo-silikatnykh stekol [Efficiency of spectral conversion of femtosecond laser pulses in microstructured lead-silicate glass fibers], *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo nauchnogo tsentra RAN [News of the Kabardin-Balkar scientific center of RAS]*, 2013, issue 6-1, pp. 13-20. (In Russian).
2. Bzheumikhov K.A., Margushev Z.C., Savoiskii Y.V. Analysis of the temperature dependence of the spectral characteristics for the hollow-core photonic-crystal fibers, *Technical Physics*, 2013, vol. 58, issue 7, pp. 1052-1055. DOI: 10.1134/S1063784213070037.
3. Kanunnikova O.M. *Atomnoe stroenie i fiziko-khimicheskie prevrashcheniya v tonkikh sloyakh svintsovo-silikatnykh stekol pri vneshnikh vozdeystviyakh* [Atomic structure and physicochemical transformations in thin layers of lead-silicate glasses under external influences], Dr. phys.-math. sci. diss. abstr.: 01.04.17, Izhevsk, FTI Ural Branch of RAS, 2008, 35 p.
4. Kanunnikova O.M., Goncharov O.Yu. X-ray photoelectron analysis of lead-silicate glass structure, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 76, issue 2, pp. 194-202. DOI: 10.1007/s10812-009-9164-4.
5. Goncharov O.Yu., Kanunnikova O.M. Vosstanovlenie mnogokomponentnykh silikatnykh stekol PbO-BaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> v vodorode pri nagreve [Reduction of the multicomponent silicate glasses PbO-BaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> under heating in hydrogen], *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical Physics and Mesoscopy]*, 2008, vol 10, no. 4, pp. 482-488. (In Russian).
6. Karmokov A.M., Molokanov O.A., Molokanova O.O., Shomakhov Z.V. Stabilizing the electrical properties of glasses used in vacuum electronics, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2018, vol. 82, issue 7, pp. 850-852. DOI: 10.3103/S1062873818070250.
7. Shomakhov Z.V., Karmokov A.M., Molokanov O.A. et al. Diffusion in S78-5 glass under the effect of electric current at high temperatures, *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62, no. 5, pp. 805-809. DOI: 10.1007/s11182-019-01781-1.
8. Shalimova K.V. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors], Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985, 392 p. (In Russian).
9. Karmokov A.M., Shomakhov Z.V., Molokanov O.A., Molokanova O.O. Issledovanie elektroprovodnosti stekla S78-5 v protsesse obrazovaniya i rosta nanokristallov [Study of the electrical conductivity of S78-5 glass during the formation and growth of nanocrystals], *Fizika poverkhnostnykh yavlenij, mezhfaznykh granits i fazovye perekhody: trudy simpoziuma, [Proceedings of the symposium «Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions»]*, Nalchik, September 17-21, 2013, Nalchik, HM. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, 2013, pp. 107-109. (In Russian).
10. Kulov S.K., Molokanova O.O., Molokanov O.A. et al. Crystalline phases and surface morphology of the lead-silicate glasses for micro-channel, *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo nauchnogo tsentra RAN [News of the Kabardin-Balkar scientific center of RAS]*, 2008, no. 5 (25), pp. 114-119. (In Russian).
11. Molokanova O.O., Shomakhov Z.V., Shirokova S.P. et al. Korrelyatsiya fazovykh prevrashchenij i opticheskikh svoystv v steklakh dlya MKP [Correlation of phase transformations and optical properties in glasses for MCP], *II Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya «Mikro- i nanotekhnologii v elektronike» [Materials of the International Scientific and Technical Conference «Micro- and nanotechnologies in electronics»]*, Nalchik, Semtember 21-27, 2009, Nalchik, KBSU Publ., 2009, pp. 68-70. (In Russian).
12. Shomakhov Z.V., Karmokov A.M., Molokanov O.A. et al. Investigations of crystalline phases in glasses under various annealing conditions, *Nano Hybrids and Composites*, 2020, vol. 28, pp. 14-19. DOI: 10.4028/www.scientific.net/NHC.28.14.13.
13. *Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical Quantities: Handbook]*, ed. by I.S. Grigoriev, E.Z. Meilikhov. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1991, 1232 p. (In Russian).
14. Gorshkov A.I., Griбанov E.N., Oskotskaya E.R. Sintez submikrochastits SrO i BaO metodom termicheskogo razlozheniya aerozolej [Synthesis of SrO and BaO submicroparticles by the method of thermal decomposition of aerosols], *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]*, 2018, vol. 20,

no. 4, pp. 574-580. (In Russian).

15. Chibisov A.N. *Teoreticheskie issledovaniya vliyaniya defektov na elektronnyye i strukturnyye svoystva kislorodsoderzhashchikh nanorazmernykh materialov* [Theoretical studies of the influence of defects on the electronic and structural properties of oxygen-containing nano-sized materials], Dr. phys.-math. sci. diss. abstr.: 01.04.07. – Khabarovsk, Computing Center of the Far Eastern Branch of the RAS, 2020, 35 p. (In Russian).

*Short Communication*

**FUNDAMENTAL ABSORPTION AND BAND GAP OF GLASSES S87-2, S78-4, S78-5**

O.O. Molokanova<sup>1</sup>, A.M. Karmokov<sup>1</sup>, O.A. Molokanov<sup>1</sup>, M.M. Karmokov<sup>1</sup>, A.I. Khasanov<sup>2</sup>,  
A.Kh. Dysheкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov, Nalchik, Russia*

<sup>2</sup>*Chechen State University named after A.A. Kadyrov, Grozny, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.189

**Abstract:** In special glasses for electronic technology of brands S87-2, S78-4 and S78-5, the effect of thermal processes on the spectra of optical absorption in the wavelength range from 200 to 1100 nm was investigated. Glasses were studied both in the initial state and after annealing at various thermodynamic conditions: in an atmosphere of natural air and in vacuum at temperatures of 400 and 500°C, as well as in flow-through hydrogen at a temperature of 400°C. The influence of the medium, temperature and annealing time on the dispersion dependences of the absorption of the studied glasses was established. It was found that the time of absorption by some glass components has a significant effect on the own absorption of annealing in hydrogen. The edge of the fundamental absorption is determined and the width of the prohibited zone of the resulting nanocrystalline phases is estimated. The width of the prohibited zone of the nanocrystalline phases formed during the annealing of samples at high temperature, according to the results of optical measurements, is from 2,0 to 3,7 eV.

*Keywords:* glasses, intrinsic absorption, nanocrystal, band gap.

*Молоканова Ольга Олеговна – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Кармоков Ахмед Мацевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Молоканов Олег Артемович – к.т.н., научный руководитель кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Кармоков Мухамед Мацевич – доцент кафедры прикладной математики и информатики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Хасанов Асламбек Идрисович – к.ф.-м.н., заведующий кафедрой физической электроники ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова»*

*Дышекова Аминат Хусеновна – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

*Olga O. Molokanova – Ph. D., Senior Lecturer of the Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov*

*Akhmed M. Karmokov – Dr. Sc., Professor of the Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov*

*Oleg A. Molokanov – Ph. D., Scientific Supervisor of the Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov*

*Mukhamed M. Karmokov – Ph. D., Docent of the Applied Mathematics and Informatics Department, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov*

*Aslambek I. Khasanov – Ph. D., Head of the of Physical Electronics Department, Chechen State University named after A.A. Kadyrov*

*Aminat Kh. Dysheкова – Ph. D., Docent of the Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov*

Поступила в редакцию/received: 09.09.2023; после рецензирования/revised: 16.10.2023; принята/accepted: 19.10.2023.