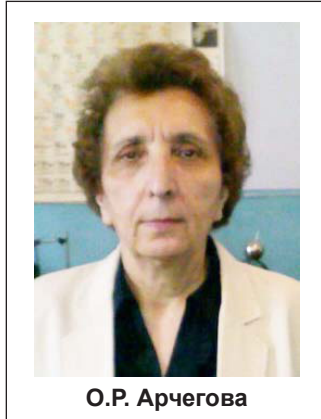


РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

О.Р. Арчегова*, А.Ф. Ерёмкина**, Р.С. Эсенов***



О.Р. Арчегова



А.Ф. Ерёмкина



Р.С. Эсенов

Аннотация. Исследованы процессы релаксации тока проводимости свинцово-силикатного стекла 6Ва4 и микроканальных пластин (МКП), изготовленных на его основе. Обнаружено, что релаксационные процессы в стекле проходят иначе, чем в восстановленных в потоке водорода МКП.

Предполагается, что релаксация тока проводимости восстановленных МКП осуществляется как с участием электронов, так и дырок, генерируемых в процессе термоводородного восстановления.

Ключевые слова: свинцово-силикатные стекла, микроканальные пластины, релаксационные процессы.

ВВЕДЕНИЕ

Непреодолимый интерес к свинцово-силикатным стеклам обусловлен тем, что они все еще остаются практически единственным материалом, из которого изготавливаются микроканальные пластины (МКП), используемые во многих приборах электронной техники.

Однако параметры МКП как каналового усилителя очень чувствительны к технологическим условиям их изготовления [1, 2, 3].

Данная работа является естественным продолжением исследований, проведенных рядом авторов [4–7] по выявлению оптимальных условий формирования МКП. Кинетика электропроводности свинцово-силикатных стекол довольно подробно изучалась в работах [8, 9, 10]. Авторами обнаружен важный факт формирования наноразмерных кристаллических фаз в объеме на поверхности МКП в процессе термообработки пластин. Поэтому особого внимания заслуживает изучение влияния изотермического отжига на характеристики МКП, определение условий, при которых в широком температурном интервале удельная проводимость стекол практически не меняется.

Однако из последних работ остается неясным, на каком этапе изготовления МКП следует проводить такой довольно высокотемпературный (500 °С) отжиг, до операции восстановления или после.

Кроме того, температура стеклования в свинцово-силикатных стеклах 6Ва4 лежит в пределах 440–500 °С [11], так что отжиг вблизи температуры стеклования может привести к расслоению фаз и другим явлениям, сопровождающим ликвацию, вполне возможную при таких высоких температурах.

Таким образом, несмотря на многолетние исследования процессов, сопровождающих формирование МКП, все еще остаются неясными детали структуры и механизмы ее перестройки в результате технологических операций, соответственно, остается неизвестной природа проводимости и релаксации проводимости МКП, являющихся одним из индикаторов состояния структуры данного объекта.

Поэтому в данной работе мы исследовали кинетику тока проводимости на образцах с различной предысторией при двух полярностях постоянного напряжения с целью выяснения возможных механизмов релаксации.

* Арчегова Ольга Рамазановна – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики конденсированного состояния Северо-Осетинского государственного университета имени К.Л. Хетагурова.

** Ерёмкина Антонина Федоровна – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики конденсированного состояния Северо-Осетинского государственного университета имени К.Л. Хетагурова (ateia@yandex.ru).

*** Эсенов Рамазан Сапарович – студент, бакалавр 4-го курса физико-технического факультета Северо-Осетинского государственного университета имени К.Л. Хетагурова (ramazan62442@gmail.com)

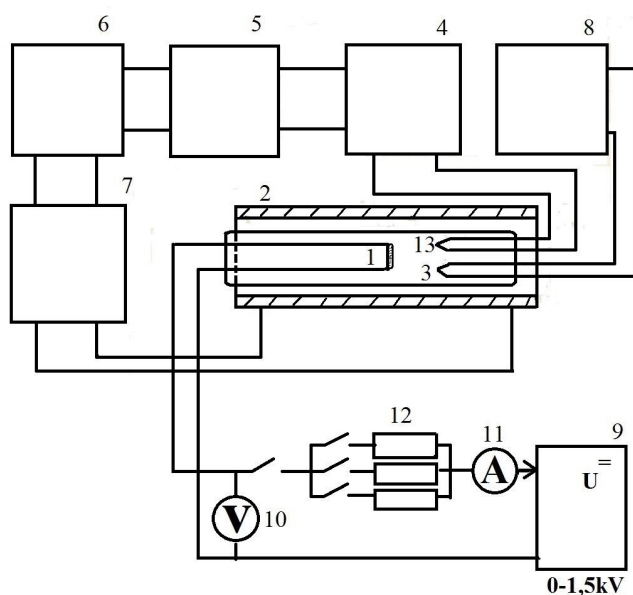


Рис. 1. Схема измерительной установки

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Микроканальные пластины изготавливались по известной технологии [12] в форме дисков диаметром $\sim 24,8$ мм и толщиной $\sim 0,42$ мм, формировались и снабжались измерительными и охранными электродами, после чего помещались в стеклянную колбу с термопарами и измерительными выводами. На вакуумном посту колба откачивалась до давления $\sim 1 \times 10^{-6}$ Тор, затем она помещалась внутри проградуированной печи из кварцевого стекла с участком $T = \text{const}$ протяженностью 60 мм.

На рис. 1 дана схема питания печи от ЛАТРа-7 с тиристорным блоком 6, блоком программной регулировки температуры 5 и программатором 4, с термопарой 13, позволяющей фиксировать температуру в нужном интервале, менять скорость нагрева и охлаждения образца. Определение температуры пластины осуществлялось термопарой 3 с вольтметром 8.

Измерительная часть установки состояла из источника постоянного напряжения 9, вольтметра 10, амперметра 11 и магазина сопротивлений 12.

Основные характеристики образцов представлены в таблице.

Кинетика тока проводимости измерялась в зависимости от времени, при постоянной температуре 350°C и постоянном напряжении, подаваемом только в краткий момент измерения тока. После того как ток достигал своего квазиравновесного значения, на образец подавалось напряжение противоположного знака и измерялся ток проводимости от времени, при той же температуре 350°C .

На рис.2 приведены кривые спада тока проводимости для пяти образцов с различной термопредысторией и электросопротивлением (см. таблицу).

Как видно на рис. 2, каждый образец показывает различную кинетику релаксации в зависимости от их предыстории.

Кинетика спада тока проводимости при смене полярности напряжения для тех же пяти образцов представлена на рис.3.

На всех кривых обнаружены участки возрастания тока, а для образца 6 заметны два пика, причем второй пик выше первого.

На рис. 4 представлены кривые кинетики тока релаксации от напряжения, измеренные при температуре 350°C для двух типов образцов при разных напряжениях:

кривая 1 (образец 2- НВ) измерен при $U_1=100\text{В}$; кривая 2 (образец 2- НВ) измерен при $U_2=300\text{В}$; кривая 3 (образец 6 -В) измерен при $U_3=100\text{В}$; кривая 4 (образец 6 В) измерен при $U_4=150\text{В}$.

Увеличение напряжения и в первом и во втором случае не меняет характер релаксационных кривых, несколько сужая пики и смещая их в область меньших времен релаксации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер спада тока проводимости представленных на рис. 2 образцов позволяет предположить наличие нескольких времен релаксации, отражающих сложные эволюционные процессы структурной и электронной перестройки.

Для образца 2 (исходное стекло) вначале происходит стадия быстрого спада с временем релаксации, рассчитанным по формуле: $\tau \approx I_{\text{max}} / I_e \approx 1,2 \times 10^3 \text{ с}$, т. е. носители заряда захватываются ловушками

Технологические условия изготовления образцов

№	$T_{\text{сп}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{восст}}(^{\circ}\text{C})$	Время восст (ч)	$R(\text{Ом})$ при 300К
Стекло 6Ва4	-	-	-	8×10^{10}
Невосстановленная МКП	615	-	-	$4,5 \times 10^{10}$
Слабовосстановленная МКП	615	275	2	3×10^{10}
Восстановленная	592	420	10	8×10^8
Восстановленная	592	420	50	$1,4 \times 10^7$
Восстановленная	608	470	10	$5,5 \times 10^7$

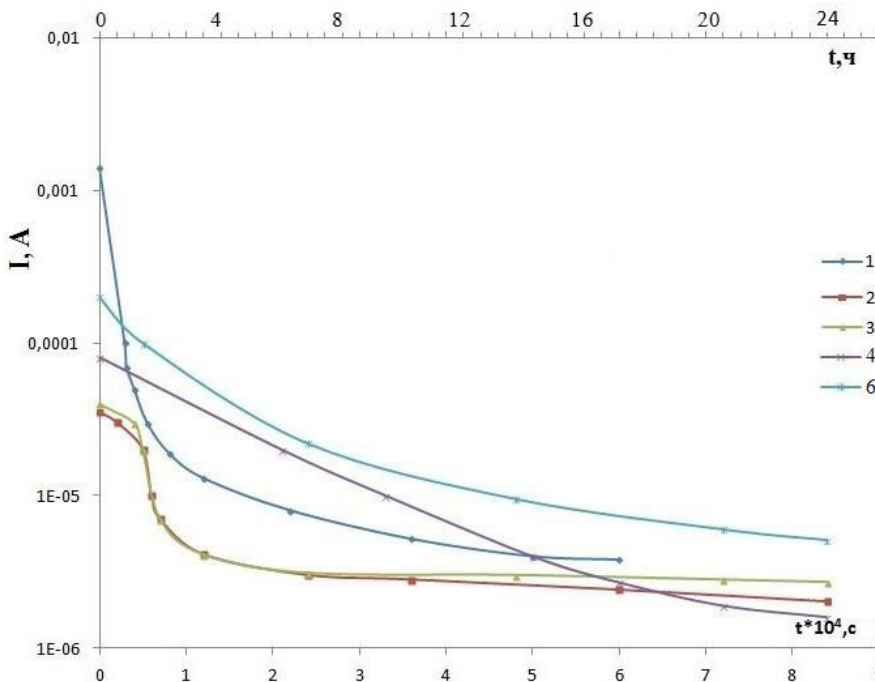


Рис. 2. Кинетика спада тока проводимости при 350 °С:
1 – стекло 6Ва4; 2 – невосстановленная МКП; 3 –
слабовосстановленная МКП; 4 – МКП, восстановленная
при 420 °С; 5 – МКП, восстановленная при 470 °С

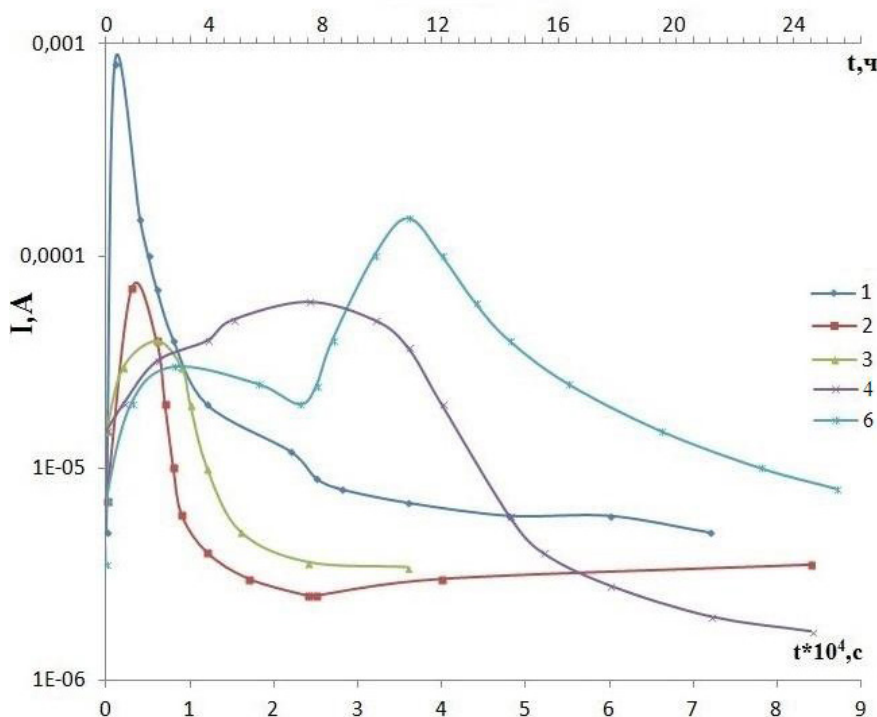


Рис. 3. Кинетика тока проводимости при смене полярности напряжения:
1 – стекло 6Ва4; 2 – невосстановленная МКП; 3 –
слабовосстановленная МКП; 4 – МКП, восстановленная
при 420 °С; 5 – МКП, восстановленная при 470 °С.

с максимальными сечениями захвата в этой области температур и по мере их заполнения время релаксации увеличивается, что предполагает наличие другого типа центров захвата. Для восстановленных МКП спад происходит более медленно, и время релаксации достигает суток.

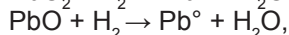
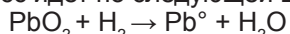
Анализ кривых изменения тока проводимости для стекол при смене полярности напряжения (рис. 3) позволяет сделать заключение, что увеличение тока в начальный момент переключения обусловлено наличием носителей заряда в приконтактной области, высвобождаемых из ловушек, либо токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), возникающими при инжекции из металлических контактов. Но время релаксации уже для слабовосстановленного стекла значительно больше (см. кривую 3), а по мере увеличения степени восстановления (о чем можно судить по уменьшению сопротивления образцов) меняется и характер релаксационных процессов. Кривые релаксации имеют ярко выраженные области спада и роста тока, что указывает на протекание двух идущих одновременно процессов. Рост тока происходит в течение большего времени, чем для стекол 6Ва4, а ограничивающий его процесс спада идет значительно медленней.

Мы предполагаем, что процесс восстановления протекает с образованием носителей заряда – как электронов, так и дырок. Ионную проводимость, возможно и существующую в МКП, можно не принимать во внимание, т. к. напряжение включалось кратковременно только в момент измерения. Почему следует ввести и дырочную проводимость? Ре-

лаккация заряда происходит с разными скоростями, что сразу можно объяснить присутствием зарядов с меньшей подвижностью.

Канунникова [13] в своих многолетних исследованиях показала, что процесс восстановления при температурах 400 °С и выше является многоэтапным. Более активным к водороду оказывается свинец-сеткообразователь, доля его уменьшается и возрастает доля свинца-модификатора.

Термостимулированный процесс идет по следующей цепочке:



т. е. водород разрушает в первую очередь свинцово-кислородные структуры, близкие по характеру связи оксидам Pb_3O_4 , PbO_2 . Такая химическая перестройка, естественно, изменяет и электронный спектр стекла, создавая положительно заряженные вакансии Pb, приводящие к возникновению дырок в валентной зоне, отрицательно заряженные ионы кислорода O^{2-} , которые превращаясь в нейтральный кислород могут поставлять электроны или на уровень протекания или на уровни, расположенные на хвосте зоны проводимости.

Если дырки и электроны пространственно разделены, то рекомбинация может происходить не сразу. Дырки живут дольше и это приводит к тому, что происходит накопление отрицательного заряда (рост тока на кривых релаксации), который далее уменьшается либо за счет захвата на ловушки, либо за счет процессов рекомбинации.

В этой модели образовавшиеся микрокластеры свинца также могут активно участвовать в проводимости, обобществленные электроны кластеров могут делокализоваться, формируя уровни протекания.

Увеличение напряжения в три раза при изменении временной зависимости тока релаксации невосстановленных образцов МКП практически не повлияло на ход релаксации, а увеличение

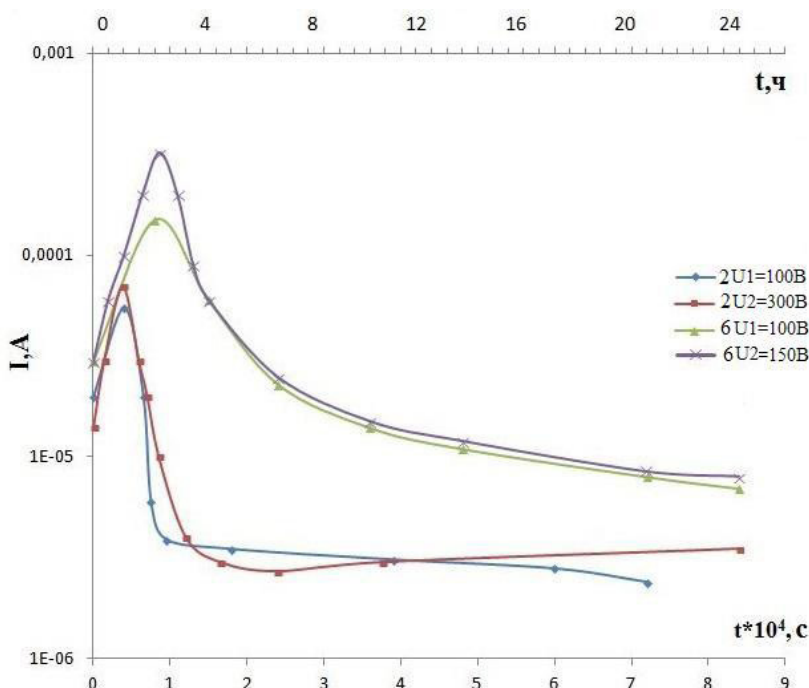


Рис.4. Кинетика тока деполяризации МКП от напряжения: 1,2 – невосстановленная МКП; 3, 4 – МКП, восстановленная при 450°С

напряжения на 50 В для восстановленной МКП дает заметное увеличение пикового значения тока и плавное течение дальнейших процессов релаксации, т. е. увеличение напряжения не приводит к появлению новых типов носителей, изменяя незначительно их число с малым временем релаксации.

Таким образом, наблюдаемые процессы релаксации в стекле, в маловосстановленных МКП и в восстановленных МКП, можно разделить на две группы: первые проходят за относительно короткое время (до 4–5 ч), а вторые продолжаются в 5 раз дольше.

Но они отличаются не только временем релаксации. В восстановленных МКП характер изменения кривых релаксаций указывает, что, помимо центров рекомбинации, существуют центры, поставляющие носители. В качестве таковых предполагаются кластеры свинца, образующиеся поэтапно в процессе термоводородного восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill G.E. Secondary electron emission and compositional studies on channel plate glass surfaces // *Adv. Electr. & Electr. Phys.*, 1976, v. 40A, p. 152–165.
2. Елисеев С.А., Новолодский В.А., Полухин В.Н. и др. Профили распределения элементов в поверхностном слое восстановленных свинцово-силикатных стекол // *Физ. и хим. стекла*, 1985, т. 11, № 5. С. 603–604.
3. Тютиков А.М., Саттаров Д.К., Кравчук Г.С. и др. Исследование характеристик микроканальных пластин с различными диаметрами каналов // *Электронная техника, серия 4*. 1978. №4. С.33–42.
4. Тютиков А.М. О режиме восстановления некоторых свинцово-силикатных стекол, используемых для изготов-

ления микроканальных пластин // *Оптико-механическая промышленность*, № 9, 1974, С. 40–44.

5. Зацепин А.Ф., Щапо Ю.В. Экзоэмиссионная активность и структурные особенности неупорядоченных матриц PbO-SiO_2 // *Изв. АН СССР, сер. Физ.*, т. 52, № 8. С. 1614–1618.

6. Paul W. Zhang Lipeng Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra // *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, v. 194, № 1–2, p.129–134.

7. Сорокина М.Ф., Канунникова О.М., Гильмутдинов Ф.З., Кожевников В.И. Рентгено-электронные исследования восстановления свинцово-силикатных стекол при нагреве в водороде // *Изв. АН СССР Неорганические материалы*. 1997, 33, 5. С. 621–625.

8. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кулов С.К., Кармоков А.М. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2010. № 1. С. 102–108.

9. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. // Нано- и микросистемная техника, 2011. № 7. С. 14–17.

10. Шомахов З.В. Автореферат диссертации по теме «Влияние структурных превращений на электрофизические свойства стекол электронной техники С87-2, С78-4, С78-5». – Нальчик, 2012.

11. Проскуряков М.В., Петровский Г.Т., Кутасов В.А., Кулов С.К., Канчиев З.И. Способ водородного восстановления микроканальных пластин на основе свинцово-силикатного стекла // Патент № 1829748.

12. Канунникова О.М., Гончаров О.Ю. Взаимодействие свинцово-силикатных стекол с водородом при нагреве. II. Термостимулированные процессы в системе $PbO-SiO_2-H_2$ и кинетика восстановления свинцово-силикатных стекол. Новые методы обработки и получения материалов с заданными свойствами // Физика и химия обработки материалов. 15.04.2006. № 2. С. 74–77.

13. Канунникова О.М. Атомное строение и физико-химические превращения в тонких слоях свинцово-силикатных стекол при внешних воздействиях // дисс. канд. физ-мат. наук. – Ижевск, 2009. 292 с.

RELAXATION PROCESSES IN LEAD-SILICATE GLASSES

O.R. Archegova¹, A.F. Eremina², R.S. Esenov³

¹ Ph.D., North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz.

² Ph.D., North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz (ateia@yandex.ru).

³ Student Bachelor, North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz (ramazan62442@gmail.com).

Abstract. Studied the relaxation processes of conduction current lead-silicate glass 6Ba4 and micro channel plates (MCP), manufactured on its basis. Found that the relaxation processes in the glass are different than in restored in a hydrogen stream inc. It is assumed that the relaxation of the conduction current in the MCP is restored with the participation of electrons and holes, generated on in the process of reduction with hydrogen.

Keywords: lead-silicate glass micro channel plate, relaxation processes.

REFERENCES

- Hill G.E. Secondary electron emission and compositional studies on channel plate glass surfaces // Adv. Electr. & Electr. Phys., 1976, v. 40A, p. 152–165.
- Eliseev S.A., Novolodskiy V.A., Polukhin V.N. i dr. Profili raspredeleniya elementov v poverkhnostnom sloe vosstanovlennykh svintsovo-silikatnykh stekol // Fiz. ikhim. stekla, 1985, t. 11, № 5. S. 603–604.
- Tyutikov A.M., Sattarov D.K., Kravchuk G.S. idr. Issledovanie kharakteristik mikrokanal'nykh plastin s razlichnymi diametrami kanalov // Elektronnaya tekhnika, seriya 4. 1978. №4. S. 33–42.
- Tyutikov A.M. O rezhime vosstanovleniya nekotorykh svintsovo-silikatnykh stekol, ispol'zuemykh dlya izgotovleniya mikrokanal'nykh plastin // Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost', № 9, 1974, S. 40–44.
- Zatsepin A.F. ShchapoYu.V. Ekzoeffemissionnaya aktivnost' i strukturnye osobennosti neuporyadochennykh matrits $PbO-SiO_2$. // Izd. AN SSSR, 1988, ser. Fiz., t. 52, № 8. S. 1614–1618.
- Paul W. Zhang Lipeng Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra // J. Non-Cryst. Solids, 1996, v. 194, № 1–2, p. 129–134.
- Sorokina M. F., Kanunnikova O.M., Gil'mutdinov F.3., Kozhevnikov V.I. Rentgeno-elektronnyye issledovaniya vosstanovleniya svintsovo-silikatnykh stekol pri nagreve v vodorode // Izv. AN SSSR Neorganicheskie materialy. 1997, 33, 5. S. 621–625.
- Shomakhov Z.V., Molokanov O.A., Kulov S.K., Karmokov A.M. // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta, 2010. № 1. S. 102–108.
- Shomakhov Z.V., Molokanov O.A., Karmokov A.M. // Nano- imikrosistemnaya tekhnika, 2011. № 7. S. 14–17.
- Shomakhov Z.V. Avtoreferat dissertatsii po teme «Vliyaniye strukturnykh prevrashcheniy na elektrofizicheskiye svoystva stekol elektronnoy tekhniki S87-2, S78-4, S78-5». – Nal'chik 2012.
- Proskuryakov M.V., Petrovskiy G.T., Kutasov V.A., Kulov S.K., Kanchiev Z.I. Sposob vodorodnogo vosstanovleniya mikrokanal'nykh plastin na osnove svintsovo-silikatnogo stekla //
- Kanunnikova O.M., Goncharov O.Yu. Vzaimodeystvie svintsovo-silikatnykh stekol s vodorodom pri nagreve. II. Termostimulirovannyye protsessy v sisteme $PbO-SiO_2-H_2$ i kinetika vosstanovleniya svintsovo-silikatnykh stekol. Novyye metody obrabotki i polucheniya materialov s zadannymi svoystvami // Fizika i khimiya obrabotki materialov. 15.04.2006. № 2. S. 74–77.
- Kanunnikova O.M. Atomnoe stroenie i fiziko-khimicheskiye prevrashcheniya v tonkikh sloyakh svintsovo-silikatnykh stekol pri vneshnikh vozdeystviyakh // diss. kand. fiz-mat. Nauk. – Izhevsk, 2009. 292 s.