

На правах рукописи

МОЛОКАНОВА ОЛЬГА ОЛЕГОВНА

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА
СТРУКТУРУ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» на кафедре электроники и цифровых информационных технологий.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Кармоков Ахмед Мацевич**

Официальные оппоненты: **Тимошенко Сергей Петрович**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (г. Москва, Зеленоград), директор института нано- и микросистемной техники

Сдобняков Николай Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (г. Тверь), доцент кафедры общей физики

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)» (г. Владикавказ)

Защита состоится «09» сентября 2022 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.076.11, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://diser.kbsu.ru/>)

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Квашин Вадим Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В современной электронной технике широко применяются стекла со специальными функциональными свойствами. Например, свинцово-силикатные стекла на основе оксидов кремния и свинца используют в производстве оптических кабелей для систем передачи данных, микроканальных пластин для регистрации и усиления пространственно-распределенных потоков фотонов и заряженных частиц, в рентгеновских линзах для фокусировки рентгеновских пучков и др. Стабильность и долговечность работы приборов назначения зависят от структурных изменений в стеклах при различных физико-химических воздействиях в технологиях изготовления и в условиях эксплуатации.

Фазаобразование и изменение физико-химических свойств стекол связано с диффузионными процессами, протекающими при нагреве и отжиге стекол. Характер изменения свойств стекол определяется, в основном, возрастающей подвижностью ионов при повышении температуры. Процессы фазовой дифференциации приводят к изменениям важных для практического применения функциональных свойств материалов. Например, микроканальные пластины для регистрации пространственного распределения фотонов и заряженных частиц чувствительны к малым флуктуациям внешних параметров.

Под влиянием температуры и электрического поля в стекле происходит массоперенос компонентов, который оказывает сильное влияние на ионную проводимость стекла. В производстве стекла, содержащего нанокристаллические фазы, используются процессы разделения фаз и кристаллизации. Преобладание одной из стадий этих процессов будет задавать для каждого материала физико-химические свойства и структуру каждой конкретной стеклообразующей системы.

Стабильность выходных параметров и сроки эксплуатации конечных изделий существенно зависят от малых изменений электропроводности, диэлектрических, оптических и эмиссионных свойств.

В связи с этим, проведенные исследования влияния возникновения и роста кристаллических фаз нанометровых размеров на структуру, электрические и оптические характеристики исследованных функциональных стекол являются актуальными. Областью применения результатов этих исследований станут разработки новых и модификации существующих технологических процессов производства электронных компонентов и устройств на основе функциональных стекол.

Степень разработанности темы. В настоящее время существуют хорошо разработанные теоретические представления о процессах объемного фазаобразования. Однако, ввиду многофакторности и неоднозначности поведения стеклосистем, сохраняется необходимость дальнейшего экспериментального изучения изменений структурных характеристик и кинетики процессов разделения и образования новых фаз нанометровых

размеров, а также влияния этих наночастиц на функциональные свойства стекол.

Явления переноса, к которым относятся диффузия и электрический ток, для структурированных сред довольно хорошо описаны и изучены экспериментально. Но это невозможно в полной мере отнести к аморфным или аморфизированным телам и, в первую очередь, к стеклам. Поскольку полное знание механизмов явлений диффузии и электропроводности в стеклах важно для прогнозирования поведения этих материалов и для управления их функциональными свойствами, требуются дальнейшие разработки этой тематики методами как физики, так и химии.

Функциональные объемные и поверхностные свойства изученных в работе стекол достаточно широко используются в электронике и в смежных областях техники. Причем эти свойства, иногда сильно, зависят от совокупности термодинамических параметров обработки материала. Вследствие этого для оптимизации параметров технологических процессов необходимо дальнейшее всестороннее исследование физико-химических и электрофизических свойств этих стекол.

Цели и задачи. Целью работы является выявление закономерностей и теоретический анализ изменений структурных, электрических и оптических свойств при изотермическом отжиге специальных стекол, применяемых в электронной технике: свинцово-силикатных С87-2, С78-4 и боратно-бариевого С78-5.

Для достижения этой цели решались следующие задачи исследования.

1. Экспериментальное исследование влияния высокотемпературного отжига на удельную электропроводность стекол;
2. Изучение закономерностей электропереноса и изменения коэффициента диффузии в процессе изотермического отжига с прохождением электрического тока через образцы стекол марок С87-2, С78-4 и С78-5;
3. Исследование структурных изменений и фазообразования в стеклах, обусловленных высокотемпературным изотермическим отжигом в различных средах и при различных температурах;
4. Изучение влияния изотермического отжига в различных средах и при различных температурах на оптические свойства стекол, и определение оптической ширины запрещенной зоны нанокристаллических фаз в исследуемых стеклах.

Научная новизна. В результате систематического изучения влияния изотермического отжига на электрические, структурные и оптические свойства функциональных стекол С87-2, С78-4, С78-5, применяемых в электронной технике, получены следующие результаты.

1. Впервые исследовано изменение удельной электропроводности в процессе изотермического отжига стекол свинцово-силикатной системы С87-2 и С78-4 и боратно-бариевой системы С78-5, и выявлены закономер-

ности изменения электропереноса и электродиффузии в процессе изотермического отжига стекол при различных температурах.

2. Впервые обнаружено образование и рост новых кристаллических фаз в результате изотермического отжига исходно аморфных стекол С87-2, С78-4 и С78-5, и рассчитаны характерные размеры нанообразований.

3. В исследованных стеклах впервые установлены закономерности структурных изменений в новых наноразмерных фазах в процессе изотермического отжига.

4. Впервые изучено влияние электропереноса и изменений фазового состава на электропроводимость исследованных стекол.

5. Впервые по результатам измерения оптических свойств стекол С87-2, С78-4 и С78-5 определены значения ширины запрещенной зоны наноразмерных фаз, формирующихся в результате высокотемпературного изотермического отжига этих стекол.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе установлены закономерности влияния высокотемпературных воздействий при протекании электрического тока на зарождение и рост наноразмерных кристаллических фаз в стеклах, а также на величину электропроводности этих материалов. Эти сведения внесут вклад в уточнения моделей фазообразования в аморфных средах, а также в модели слабопроводящих аморфных сред с преимущественно ионной проводимостью.

Полученные экспериментальные данные по исследованию температурной и временной зависимости электропроводности, а также структурных и фазовых изменений в процессе отжига стекол С87-2, С78-4 и С78-5 рекомендованы для внедрения на предприятии Владикавказский технологический центр «Баспик».

Созданная экспериментальная установка для исследования электрических свойств диэлектрических и слабопроводящих материалов при температурах 20–600 °С используется в КБГУ для изучения электрических свойств материалов в процессе выполнения научно-исследовательских работ аспирантами и студентами, а также для выполнения лабораторных работ в учебном процессе. Кроме этого, результаты работы используются в учебном процессе при чтении лекций по дисциплинам «Физика конденсированного состояния» и «Физическая химия материалов и процессов электронной техники».

Методология и методы исследования. В ходе выполнения диссертационной работы использовалась совокупность современных научных методов, включающая: анализ сведений, содержащихся в научной литературе по тематике исследования; использование стандартных экспериментальных методов и методик, таких как электрометрия, рентгенодифракционный фазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, спектрометрия и другие; использование математических методов и компьютерных про-

грамм для расчетов, статистической обработки и компьютерного моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Пропускание однонаправленного постоянного электрического тока через стекла С87-2, С78-4, С78-5 в процессе изотермического отжига приводит к увеличению удельной электропроводности, связанному с изменением однородности структуры и фазового состава стекла.

2. Удельная электропроводность стекол при высокотемпературном отжиге с пропусканием однонаправленного электрического тока изменяется вследствие электромассопереноса и образования в исходно аморфном стекле кристаллических фаз нанометровых размеров.

3. В процессе высокотемпературного изотермического отжига образуются наноразмерные кристаллические фазы, которые растут в процессе отжига, и их размеры составляют от 4 до 12 нм.

4. В процессе отжига образцов стекла С87-2 с канальной структурой на поверхности формируются кристаллофазы оксидов кремния и свинца, а также восстановленного металлического свинца.

5. Ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз, образующихся в процессе отжига образцов при высокой температуре, по результатам оптических измерений, составляет от 2,0 до 2,7 эВ.

Степень достоверности и апробация результатов. Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментов в одних и тех же условиях, применением теоретически обоснованных методов расчета структурных изменений, диффузионных процессов и оптических свойств стекол. Ряд экспериментальных результатов получен на поверенных стандартных установках. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о фазовых переходах, об образовании наноразмерных частиц новых фаз, об электромассопереносе в стеклах и о поведении оптических характеристик стекол.

Результаты исследований и разработок по теме диссертации были доложены и обсуждены на Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии и фотоэлектроника» (2008 г.); на Международных научно-технических конференциях «Микро- и нанотехнологии в электронике»: II (2009 г.), VII (2015 г.), VIII (2016 г.), IX (2017 г.), X (2018 г.), XI (2019 г.), XII (2021 г.); на Международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (2013, 2017 гг.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 17 печатных изданиях, из которых: 4 – в рецензируемых научных изданиях, 10 – в сборниках конференций.

Личный вклад автора. Все основные результаты получены автором диссертационной работы самостоятельно, либо при его активном непо-

средственным участии. Цель и задачи исследования сформулированы совместно с научным руководителем. Автором самостоятельно проведен основной объем экспериментальных исследований, включая разработки методик экспериментальных исследований, анализ результатов и их обобщение. Все выводы сформулированы автором самостоятельно. Подготовка к публикации статей по результатам исследований осуществлялась совместно с соавторами.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 150 страницах, содержит 79 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы из 106 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования и показана степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи работы, приведена научная новизна и практическая значимость результатов, обоснованность и достоверность результатов, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов работы.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. В этой главе представлены результаты анализа публикаций, касающихся особенностей строения стекол и теоретических представлений об образовании зародышей и росте кристаллофаз. Кроме того, проведен анализ литературных данных по исследованию характеристик и параметров стекол, функциональные свойства которых используются в электронной технике. Анализ подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальных установок и методикам проведения экспериментов, а также методикам подготовки образцов для исследований. Для изучения электропроводности и электропереноса в стеклах была собрана экспериментальная установка, блок-схема которой приведена на рисунке 1. Основные компоненты установки: вакуумная камера; съемная измерительная ячейка (рисунок 1, а); система вакуумной откачки; измерительный комплекс. Установка позволяет проводить исследования электрофизических параметров в вакууме до 10^{-5} мм рт. ст. или в контролируемой газовой среде при температурах до 600 °С. Система измерения сопротивления позволяет изучать образцы не только диэлектриков, но и металлов, и полупроводников.

Изучение электропроводности проводилось на основе методик электрометрических измерений для диэлектриков. Общим для этих методик является использование охранного электрода, позволяющего разделить объемную и поверхностную составляющие общей проводимости образца (рисунок 1, б). Для предотвращения замыкания измерительной цепи через

малые воздушные зазоры и для предохранения контактной металлизации от окисления измерения проводились в вакууме. К образцу прикладывается напряжение от регулируемого стабилизатора напряжения. Ток проводимости образца в этих случаях регистрируется преобразователем малых токов с чувствительностью 10^{-13} А.

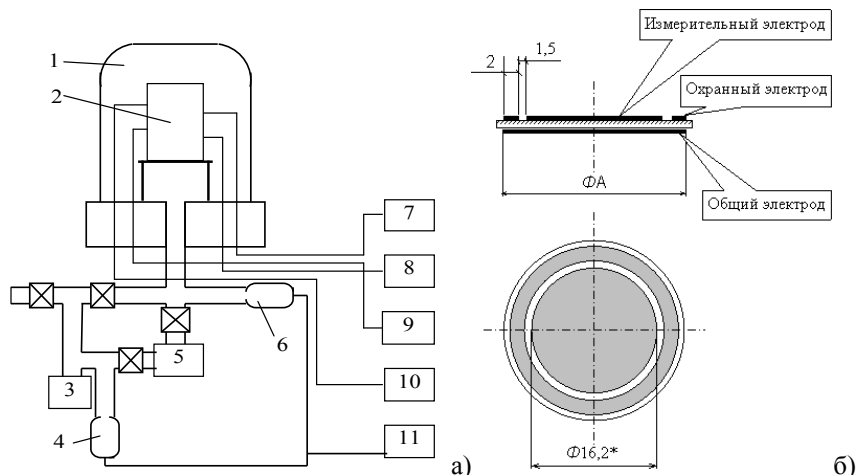


Рисунок 1 – а) блок-схема установки измерения электропроводности: 1 – камера; 2 – измерительная ячейка; 3, 5 – средства откачки; 4, 6, 11 – вакуумметры; 7 – термометр; 8 – источник тестового напряжения; 9 – измеритель малых токов; 10 – нагреватель; б) образец с электродами

Также в этой главе представлены описания методик обработки экспериментальных результатов, а также стандартных приборов ДРОН-6, АСМ, спектрофотометров, использованных для изучения структуры, морфологии поверхности и оптических свойств.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния изотермических отжигов на электропроводность, электроперенос, структурные и фазовые изменения в стеклах С78-4, С87-2 и С78-5.

В ходе изучения электропроводности образцы стекол подвергались изотермическому отжигу. Каждый образец отжигали при одной из следующих температур: 350, 400, 450 и 500 °С. Время отжига для большинства образцов составляло 5 часов. Измерительное напряжение прикладывалось к образцу непрерывно как в ходе нагрева, так и в процессе отжига. Измерения электропроводности проводились при двух различающихся режимах пропускания тока через образец: 1) непрерывный однонаправленный ток; 2) знакопеременный ток по методике, описанной в главе 2. Это позволило определить влияние электрического поля на электроперенос в стеклах, так как основным носителем заряда в условиях эксперимента являются ионы щелочных металлов.

Полученные экспериментальные зависимости удельной электропроводности $\sigma(t)$ стекла для указанных температур изотермической выдержки хорошо аппроксимируются уравнением вида $\sigma(t) = at^2 + bt + c$ (таблица 1). Зависимость найденного времени релаксации от температуры отжига при непрерывном однонаправленном токе показана на рисунке 2.

Таблица 1 – Коэффициенты a и b в уравнениях аппроксимации времени релаксации и время релаксации t при отжиге стекол С87-2, С78-4 и С78-5

Стекло	$T, ^\circ\text{C}$	a	b	$t, \text{ч}$	Уравнение аппроксимации
С87-2	350	$6 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-12}$	49,1	$t = 51 \exp(-0,0054T)$
	400	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$	12,5	
	450	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	8,0	
	500	$7 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$	7,1	
С78-4	400	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	8	$t = 80 \exp(-0,0058T)$
	450	$7 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	6	
	500	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	4,5	
С78-5	400	$2 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-11}$	10	$t = 31 \exp(-0,0029T)$
	450	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	8,5	
	500	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-9}$	7,5	

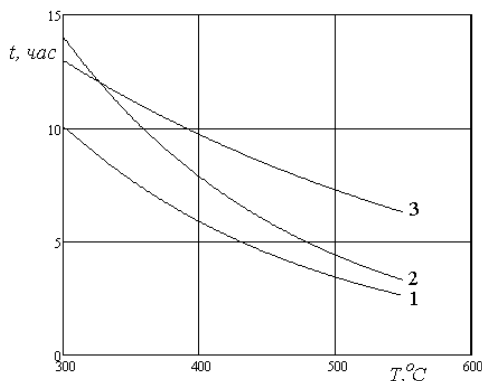


Рисунок 2 – Зависимость времени релаксации от температуры отжига с непрерывным однонаправленным током: 1 – С87-2; 2 – С78-4; 3 – С78-5

С использованием экспериментальных результатов зависимости удельной электропроводности от времени, полученных при однонаправленном и знакопеременном токе через образец при отжиге, были рассчитаны вклады электропереноса и образования новой фазы в общую проводимость.

Экспериментальные результаты измерения электропроводности в процессе отжига при 450 °С образцов стекол С87-2, С78-4 и С78-5 при однопольном и знакопеременном пропускании тока через образец аппроксимируются уравнениями:

для С87-2

$$\sigma(t) = 7 \cdot 10^{-9} t^2 - 5 \cdot 10^{-8} t + 1 \cdot 10^{-7} - \text{однопольный ток,}$$

$$\sigma_1(t) = -1,57 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,44 \cdot 10^{-8} t + 3,69 \cdot 10^{-8} - \text{знакопеременный ток;}$$

для С78-4

$$\sigma(t) = -7 \cdot 10^{-9} t^2 + 2 \cdot 10^{-9} t + 2,0 \cdot 10^{-7} - \text{однопольный ток,}$$

$$\sigma_1(t) = -6,67 \cdot 10^{-8} t^2 + 5,21 \cdot 10^{-7} t + 5,62 \cdot 10^{-7} - \text{знакопеременный ток;}$$

для С78-5

$$\sigma(t) = -1 \cdot 10^{-10} t^2 + 1 \cdot 10^{-9} t + 4,0 \cdot 10^{-9} - \text{однопольный ток,}$$

$$\sigma_1(t) = 7,53 \cdot 10^{-9} t^2 - 1,29 \cdot 10^{-8} t + 4,35 \cdot 10^{-9} - \text{знакопеременный ток.}$$

Очевидно, разность $\sigma_2(t)$ между временными зависимостями удельной электропроводности при однопольном и знакопеременном токах будет связана с электропереносом при однопольном токе в процессе отжига, то есть $\sigma_2(t) = \sigma(t) - \sigma_1(t)$.

На рисунке 3 представлены зависимости вклада электропереноса в общую проводимость стекол С87-2 (1), С78-5 (2) и С78-4 (3) при температуре отжига 450 °С.

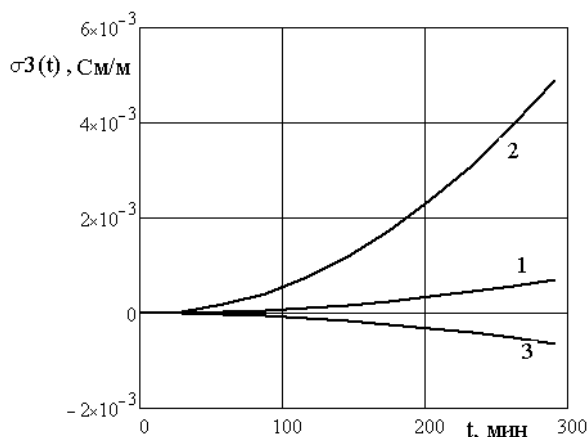


Рисунок 3 – Зависимости от времени вклада электропереноса в общую проводимость при температуре отжига 450 °С
1 – С87-2, 2 – С78-5; 3 – С78-4

Разница в электропроводности, наблюдаемой при однонаправленном и знакопеременном токах, обусловлена тем, что при однонаправленном токе, помимо формирования наноразмерных фаз происходит перенос ионов – носителей заряда от анода к катоду. В этом случае, электропроводность осуществляется в основном ионами щелочных металлов натрия и калия, которые содержатся в исследованных стеклах.

Аналогично получается вклад, вносимый в удельную электропроводность образованием и ростом новых фаз при изотермическом отжиге. Этот вклад рассчитан по изменению удельной электропроводности при знакопеременном токе в процессе отжига при температуре 450 °С от $t=0$ до $t=5$ часов, т.е. $\sigma_3(t) = \sigma_1(t) - \sigma_1(0)$.

Уравнения, описывающие вклад новой фазы можно записать в виде:

$$\text{для C87-2 } \sigma_3(t) = -1,57 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,44 \cdot 10^{-8} t,$$

$$\text{для C78-4 } \sigma_3(t) = -6,67 \cdot 10^{-8} t^2 + 5,21 \cdot 10^{-7} t,$$

$$\text{для C78-5 } \sigma_3(t) = 7,53 \cdot 10^{-9} t^2 - 1,29 \cdot 10^{-7} t.$$

Значения $\sigma_1(0) = \sigma_1(t=0)$, и для трех стекол они определяются из уравнений (3.7), (3.9) и (3.11): для C87-2 $\sigma_1(0) = 3,69 \cdot 10^{-8}$ См/м; для C78-4 $\sigma_1(0) = 5,62 \cdot 10^{-7}$ См/м; для C78-5 $\sigma_1(0) = 4,35 \cdot 10^{-9}$ См/м.

На рисунке 4 представлены изменения общей электропроводности за счет образования и роста новой фазы в процессе отжига при температуре 450 °С в течение 5 часов в стеклах C78-5, C78-4, C87-2.

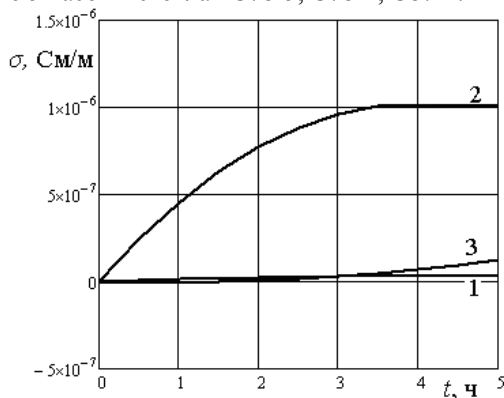


Рисунок 4 – Вклад в общую проводимость образования и роста новой фазы в ходе отжига при температуре 450 °С в стеклах:

1 – C78-5; 2 – C78-4; 3 – C87-2

Как видно из рисунка во всех трех стеклах образование новой фазы приводит к увеличению электропроводности. Особенно сильно это проявляется для стекла C78-4 и, вероятно, обусловлено его составом.

С использованием модели Дж. Максвелла для обобщенной проводимости проведена оценка вклада новых фаз в общую электропроводность стекол. Учитывая, что электропроводность в исследованных стеклах меняется с изменением времени отжига, можно записать уравнение электропроводности новой фазы в виде:

$$\sigma_2(t) = \sigma_1(t) \frac{2\sigma_1(t)[2\sigma_1(t) - 2\nu\sigma_1(t) - 2\sigma(t) - \nu\sigma(t)]}{2\sigma(t) - 2\nu\sigma_1(t) - \sigma_1(t) - \nu\sigma(t)}$$

где $\sigma(t)$, $\sigma_1(t)$ и $\sigma_2(t)$ – значения электропроводности среды, внешней ($r \leq \delta \leq R$) и внутренней ($\delta < r$) частей шара, соответственно, $\nu = (r/R)^3$ – отношение объемов новой фазы и матрицы.

После подстановки в последнее уравнение аппроксимирующих уравнений рассчитаны значения удельных электропроводностей частиц новых фаз, образующихся в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5, и построены зависимости удельной электропроводности от времени отжига и объемного соотношения частиц фаз и матрицы ν (рисунок 5).

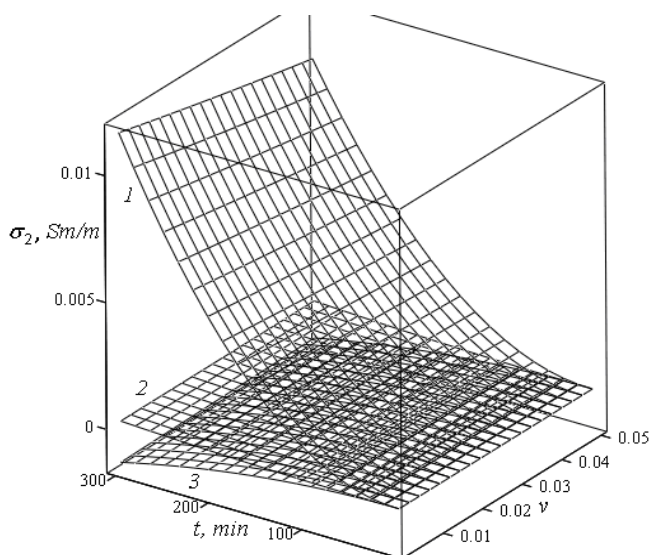


Рисунок 5 – Изменение удельной проводимости наночастиц в матрице с увеличением их содержания в процессе отжига при температуре 450 °С в стеклах: 1 – С78-4; 2 – С87-2; 3 – С78-5

Из рисунка видно, что электропроводность частиц новых фаз, образующихся в свинцово-силикатных стеклах С78-4 и С87-2, имеет проводимость на несколько порядков выше, чем исходные стекла, и, очевидно, это оказывает влияние на общее увеличение проводимости. А в боратно-бариевом стекле С78-5 проводимость частиц уменьшается. С увеличением

объемного содержания новых фаз относительно мало изменяется проводимость частиц. Кроме того, в процессе отжига проводимость самих частиц возрастает в несколько раз. Очевидно, это связано с ростом концентрации частиц.

Из последнего соотношения можно получить значение $v(t)=r/R$ в процессе отжига стекол в виде:

$$v(t) = \frac{[\sigma(t) - \sigma_1(t)][2 + \sigma_2(t)/\sigma_1(t)]}{2\sigma_1(t)[\sigma_2(t)/\sigma_1(t) - 1] - \sigma[1 - \sigma_2(t)/\sigma_1(t)]}$$

С использованием последнего уравнения рассчитаны изменения среднего радиуса частиц новой фазы в матрице в процессе отжига. На основе этих данных построена кинетика роста новой фазы в ходе отжига, и оценены изменения средних радиусов наночастиц при отжиге. В исследованных образцах в процессе отжига средний радиус r меняется от ~ 4 до ~ 6 нм. Экстраполяция полученных кривых до пересечения с осью ординат дает возможность оценить размер критического зародыша r_k новой фазы. Так, для стекла С87-2 $r_k=4,46\div 4,54$ нм, для С78-4 $r_k=4,79\div 4,91$ нм, для С78-5 $r_k=4,70\div 4,84$ нм. Эти значения могут быть недостаточно точными, так как во время нагрева образцов до температуры отжига, очевидно, уже начинается зарождение новых фаз.

Для установления закономерностей образования и роста наноразмерных включений в матрице аморфных стекол был проведен рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов С78-5, С78-4 и С87-2, отожженных при температурах 350, 400, 450 и 500 °С.

Исследования проводились в ЦКП КБГУ «Рентгенодиагностика» на рентгенодифракционной установке ДРОН-6 с рентгеновской трубкой с медным анодом.

Исследовались образцы, отожженные при различных температурах в течение 5 часов в вакууме и в атмосферной среде (на воздухе). На рентгенограммах видно, что во всех стеклах в процессе отжига наблюдается возрастание пиков, характеризующих образование кристаллофаз. Причем, на образование и рост кристаллитов влияет среда, в которой производится отжиг. Также на рентгенограммах наблюдается широкий пик, указывающий на аморфность структуры стекла. По полученным на рентгенограммах дифракционным максимумам рассчитаны параметры решеток кристаллитов и оценены средние размеры наночастиц в стеклах. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Анализ рентгенограммы образцов свинцово-силикатного стекла С87-2 показывает, что в исходном аморфном стекле присутствуют зародыши кристаллофаз с размерами $7,0\div 16,1$ нм, содержание которых с повышением температуры отжига на воздухе увеличивается в 5,5 раз, а отжиг в вакууме приводит сначала к увеличению интенсивности пика от 200 до 220 имп./с, а затем к снижению интенсивности пика до 80 имп./с.

Таблица 2 – Значения угла рассеяния θ наиболее выдающегося пика, ширины β пика на полувысоте, интенсивности I пиков рентгенограмм и размеров D зародышей новых фаз в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5

Стекло	T , °С	θ , град.	β , рад.	D , нм	I , имп./с	Среда
С87-2	25	8,5	0,0175	8,3	200	Без отжига
	400	8,5	0,0175	8,3	220	Вакуум
	400	8,5	0,012	12,1	40	Воздух
	500	8,5	0,02	7,25	80	Вакуум
	500	8,5	0,02	7,25	220	Воздух
С78-4	25	8,5	0,02	7,25	270	Без отжига
	400	8,5	0,02	7,25	40	Вакуум
	400	8,5	0,022	7,0	54	Воздух
	500	8,5	0,014	10,4	45	Вакуум
С78-5	25	8,5	0,018	8,05	200	Без отжига
	400	8,5	0,012	12,1	100	Вакуум
	400	8,5	0,017	8,53	180	Воздух
	500	8,5	0,009	16,1	560	Вакуум
	500	8,5	0,018	8,05	40	Воздух

Повышение интенсивности пика, по-видимому, связано с взаимодействием кислорода с неокисленными металлическими компонентами, а уменьшение интенсивности в вакууме – с растворением кристаллитов в матрице стекла. Последнее объясняет результаты исследования стекла С78-4, в котором с повышением температуры отжига понижается интенсивность пиков на рентгенограмме.

Пики, которые соответствуют кристаллофазам, имеют близкие по значению углы отражения ($\theta \approx 8,5$, параметр решетки $d=0,52$ нм), поэтому можно предположить, что все они от одного и того же материала. Во всех трех стеклах повторяются только три оксида SiO_2 , BaO и Al_2O_3 . Если сопоставить интенсивности пиков на рентгенограммах с содержанием компонентов в стеклах, а также с параметрами решеток трех оксидов и стандартными энтальпиями образования и учесть, что параметры решеток наноразмерных фаз могут быть искажены, то можно заключить, что все три компонента равновероятны. Но, учитывая, что интенсивность пика для С78-5 выше и содержание BaO в этом стекле больше, чем в других, можно предположить, что данные пики относятся к фазе BaO . В пользу этого предположения говорит и тот факт, что энтальпия образования этой фазы меньше, чем у других компонентов.

Методами рентгенофазового анализа исследованы образцы свинцово-силикатного стекла С87-2 с микроканальной структурой после восстанавливающего отжига в водороде в течение 150 минут при температурах 400, 450, 500 и 550 °С.

Как видно из рисунка 6, на спектрограмме образца, отожженного в водороде при температуре 400 °С, выявляются пики малой интенсивности, соответствующие кристаллофазам. На рисунке подписаны наиболее вероятные фазы, соответствующие пикам. На рентгенограммах образцов, отожженных при более высоких температурах, высота пиков возрастает. При этом наблюдается смещение максимума пика в сторону увеличения параметра решетки.

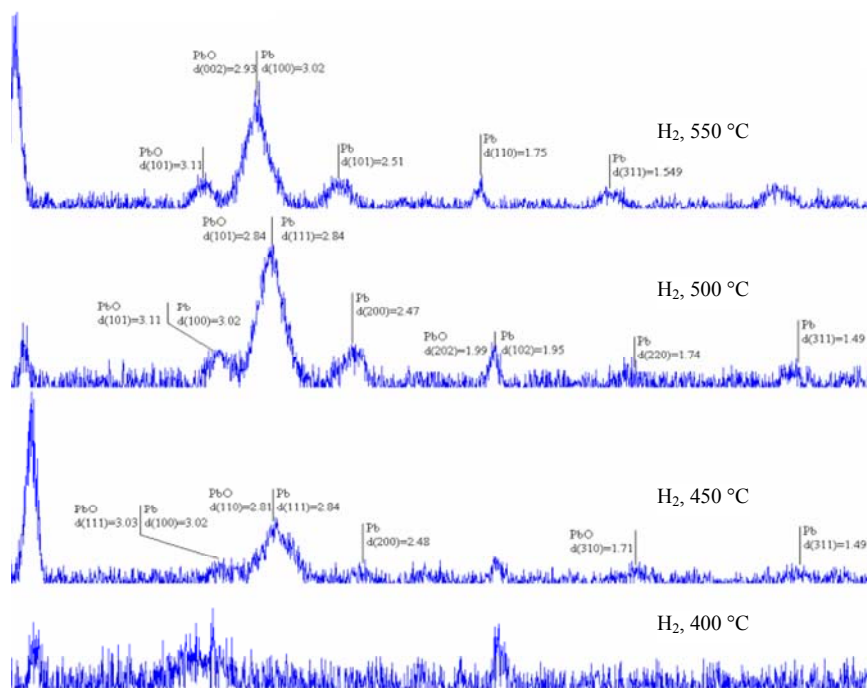
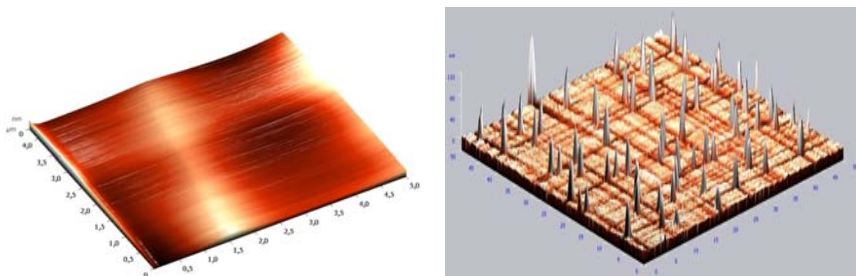


Рисунок 6 – Рентгенограммы свинцово-силикатного стекла С87-2, отожженного в водороде

Анализ показывает, что эти пики соответствуют фазам металлического свинца Pb и оксида свинца PbO. Идентифицировать пики Pb₂O не удастся, так как они с высокой точностью совпадают с пиками металлического свинца. Кроме того, идентификация фаз, также затрудняется из-за наличия нескольких политипов и модификаций как у металлического свинца, так и у оксидов свинца. Из рисунка видно, что при меньших температурах отжига (450 °С) максимумы пиков смещены ближе к фазе свинца Pb, а при более высоких температурах (500 °С) – в сторону оксида PbO. Повышение температуры до 550 °С приводит к обратному смещению в сторону металлического Pb.

Результаты элементного и рентгенофазового анализа образцов С87-2 показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллофазы, размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени изотермической выдержки образцов. Анализ результатов свидетельствует о том, что в объеме образуются наноразмерные кристаллические фазы на основе SiO_2 и в незначительных количествах Pb и PbO_2 . С повышением температуры отжига размеры кристаллофаз возрастают монотонно, и зависимость размеров от времени выполаживается. Кинетика роста новой кристаллической фазы в исследованных стеклах приблизительно согласуется с классической теорией Зельдовича, что позволяет оценить параметры роста зародышей кристаллической фазы.

В процессе отжига, в отличие от объемных структурных и фазовых изменений, на поверхности стекол после изотермического отжига наблюдаются более крупные образования. На рисунке 7 представлена полученная на атомно-силовом микроскопе морфология поверхности стекла С87-2 до и после изотермического отжига.



а)б)

Рисунок 7 – 3D-изображения поверхности стекла С87-2, полученные до (а) и после (б) отжига в вакууме при 450 °С в течение 2 часов. Размер области исследования 5×5 мкм, высоты нанообразований на отожженном образце до 120 нм (масштабы по вертикали для частей а и б одинаковые)

Как видно из рисунка поверхности сильно отличаются. В результате отжига на поверхности вырастают частицы. В процессе отжига, как и с повышением температуры отжига, образующиеся на поверхности выступы увеличиваются, и наблюдается некоторая самоорганизация структуры.

Четвертая глава диссертации посвящена изучению оптических свойств стекол С78-4, С87-2 и С78-5 и ширины запрещенной зоны образований в них. Собственное (фундаментальное) поглощение электромагнитного излучения дает информацию об электронной структуре материала, по экстраполяции линии краев поглощения можно определить ширину запрещенной зоны поглощающего полупроводника или диэлектрика. В связи с этим нами построены в спрямляющих координатах зависимости ко-

эфициента поглощения от энергии кванта излучения. Исследованные стекла являются многокомпонентными, в результате отжига в различных средах в объеме и на поверхности образцов могут сформироваться различные кристаллические фазы. Каждая из этих фаз может иметь свое собственное (фундаментальное) поглощение, которое проявится на спектрах.

Кроме того, в четвертой главе представлены результаты исследования коэффициентов пропускания, отражения и поглощения исследованных стекол, обработанных при различных термодинамических условиях.

На рисунке 8 представлены коэффициенты поглощения для стекла С87-2, отожженного при различных температурах и в различных средах. Линии экстраполяции прямых участков для образцов, прошедших восстановительный отжиг в водороде, пересекаются с осью абсцисс в одной точке. Это свидетельствует о том, что это линии одного и того же компонента, содержащегося в данном стекле.

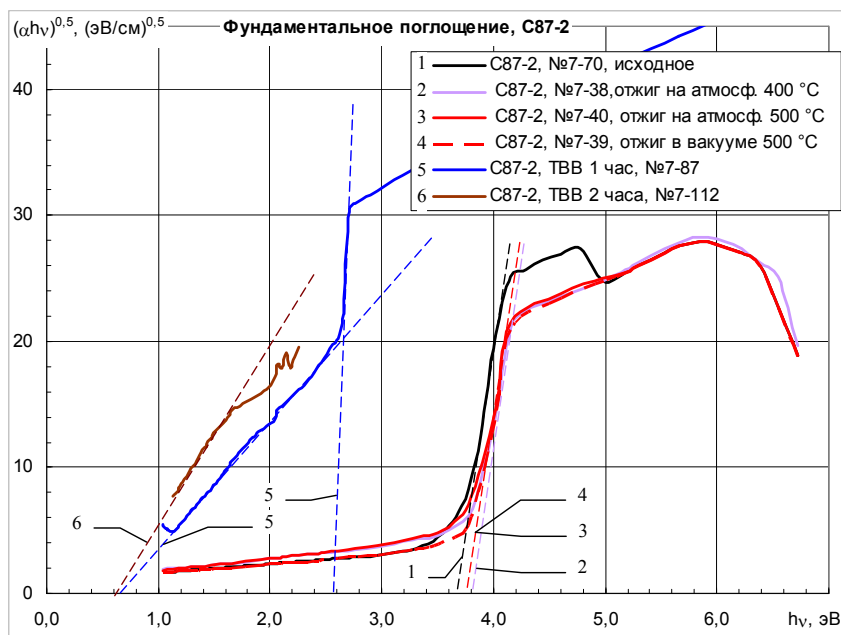


Рисунок 8 – Спектры собственного поглощения свинцово-силикатного стекла С87-2 с различной предысторией

С повышением времени отжига в водороде содержание данного компонента возрастает. Этому свидетельствует повышение угла наклона линии, соответствующей отжигу в течение 2 часов, по сравнению с исходным стеклом и с отожженным в водороде в течение одного часа. Ширина запрещенной зоны для этого компонента стекла составляет ~ 0,8 эВ. Вто-

рой излом на графике соответствует $\sim 2,55$ эВ. В образцах, отожженных в вакууме и на атмосфере, отсутствует этот компонент, который проявляется после восстанавливающего отжига в водороде. Для этих образцов линии экстраполяции прямых участков пересекаются с осью абсцисс при энергиях $\sim 3,67$; $3,75$ 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.

На рисунке 9 показаны спектры фундаментального поглощения для стекла С78-4. Видно, что спектр после восстанавливающего отжига в водороде проходит ниже, чем в предыдущем случае, и ширина запрещенной зоны для этого образца составляет $\sim 0,21$ эВ, а на остальных образцах ширина запрещенной зоны находится в пределах от $3,32$ до $3,65$ эВ.

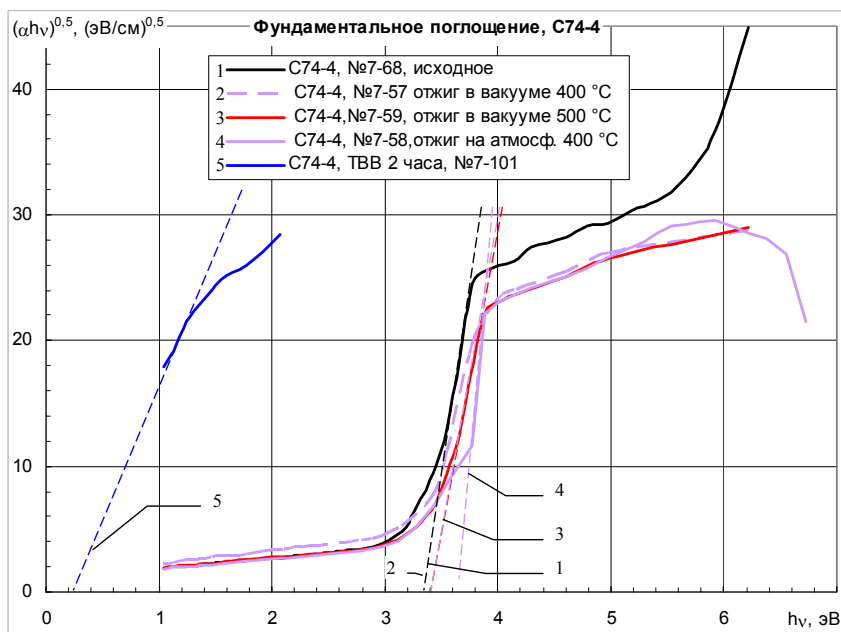


Рисунок 9 – Спектры собственного поглощения свинцово-силикатного стекла С78-4 с различной предысторией

Для стекла С78-5 с различной предысторией все спектры (рисунок 10) имеют идентичный ход, и ширина запрещенной зоны меняется, в зависимости от условий отжига, от $\sim 3,3$ до $\sim 3,5$ эВ. Ширина запрещенной зоны ВаО (основного компонента этого стекла) составляет $3,7$ эВ.

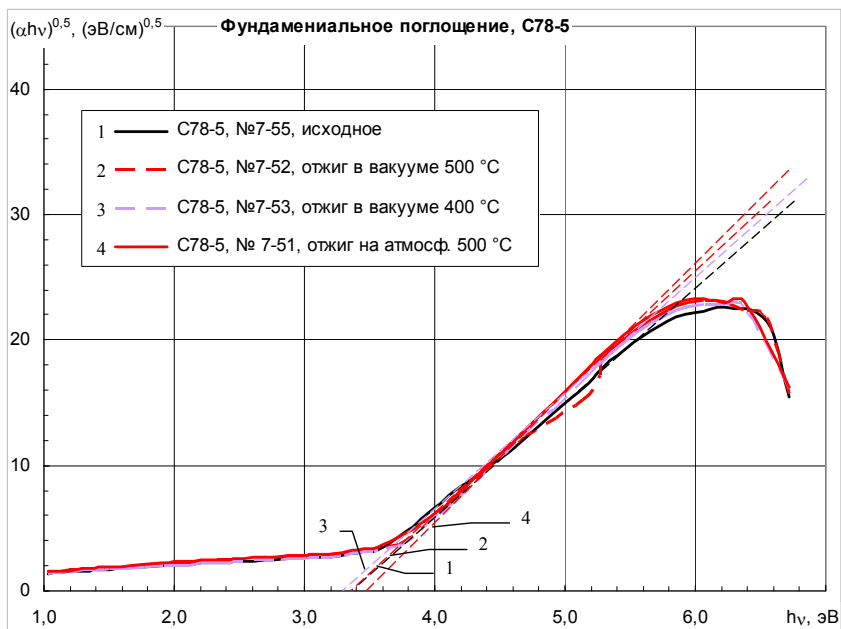


Рисунок 10 – Спектры собственного поглощения боратно-бариевого стекла С78-5 с различной предысторией

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа результатов разносторонних комплексных исследований влияния изотермических отжигов в различных средах и при различных температурах на электрические, структурные и оптические свойства функциональных стекол марок С87-2, С78-4, С78-5, применяемых в электронной технике, можно сделать перечисленные ниже выводы.

1. Экспериментально изучены временные зависимости удельной электропроводности в процессе отжигов при различных температурах, и выявлены закономерности изменения электропроводности стекол марок С87-2, С-78-4 и С-78-5 со временем при двух режимах пропускания тока: однонаправленном и симметричном знакопеременном.

2. Установлено, что основными факторами, влияющими на проводимость образцов при непрерывном однонаправленном токе через образец, являются электроперенос, а также формирование в стеклах кристаллических фаз нанометровых размеров и их последующий рост. Построены временные зависимости электропереноса и роста кристаллических фаз нанометровых размеров в процессе отжига.

3. Эффективный коэффициент диффузии ионов щелочных металлов натрия и калия, которыми осуществляется электропроводность в стеклах,

возрастает с течением времени отжига и стабилизируется через некоторое время, характерное для каждого стекла, при том, что в результате обеднения этими ионами прианодной области, в целом электропроводность уменьшается.

4. Методами рентгенофазового анализа показаны образование наноразмерных кристаллических фаз в изученных стеклах в процессе изотермического отжига и рост частиц этих фаз. Оценка размеров нанокристаллических частиц по рентгенодифракционным спектрам составляет от 5 до 12 нм. Показано, что на диффузионные процессы в ходе отжига влияют образование и рост новых фаз.

5. На поверхности и в объеме образцов свинцово-силикатного стекла С87-2, изотермически отожженных в среде водорода, рентгенодифракционным методом обнаруживаются кристаллические частицы металлического свинца, окислов свинца и силикатов с размерами 4–8 нм.

6. Сравнительный анализ морфологии поверхностей исходных и отожженных при температуре 450 °С образцов показывает, что на поверхности в результате отжига формируются частицы новых фаз, причем, с увеличением температуры их размеры увеличиваются.

7. В результате отжига в водороде край собственного поглощения стекол свинцово-силикатной системы С87-2 и С78-4 существенно сдвигается к большим длинам волн. Для стекла С87-2 с повышением времени отжига в водороде до 2 часов край поглощения смещается от 300 до 700 нм, а для стекла С78-5 боратно-бариевой системы происходит смещение края собственного поглощения от 340 до 1000 нм. Проведена оценка ширины запрещенной зоны нанокристаллических фаз, сформированных в стеклах под действием температуры.

8. Температурная обработка стекла С87-2 при 400 °С как в воздухе, так и в вакууме повышает коэффициент зеркального отражения по сравнению с необработанным стеклом. Наибольшее изменение коэффициента отражения происходит после отжига на воздухе при 400 °С.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных изданиях:

1. Karmokov, A.M., Stabilizing the electrical properties of glasses used in vacuum electronics. / A.M.Karmokov, O.A.Molokanov, **O.O.Molokanova**, Z.V.Shomakhov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Т. 82. № 7. – С. 850-852.

2. Shomakhov, Z.V. Diffusion in S78-5 glass under the effect of electric current at high temperatures. / Z.V.Shomakhov, A.M.Karmokov, O.A.Molokanov, V.K.Lyuev, M.M.Karmokov, **O.O.Molokanova** // Russian Physics Journal. – 2019. – Т. 62. № 5. – С. 805-809.

3. Shomakhov, Z.V. Conductivity studies of glasses for electronics. / Z.V.Shomakhov, O.A.Molokanov, A.M.Karmokov, **O.O.Molokanova**, A.O.Ozhiganova, Yu.Yu.Goncharenko // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – Т. 28. – С. 9-13.

4. Shomakhov, Z.V. Investigations of crystalline phases in glasses under various annealing conditions. / Z.V.Shomakhov, A.M.Karmokov, O.A.Molokanov, **O.O.Molokanova**, R.Yu.Karmokova, L.V.Tretyakova, O.V.Matuzayeva // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – Т. 28. – С. 14-19.

Публикации в иных изданиях:

1. Верещагин, С.Г. Высоковольтный незаземленный стабилизированный источник питания для электронной тренировки и измерения электрических параметров МКП. / С.Г.Верещагин, **О.О.Молоканова** // В сборнике: Сборник научных трудов молодых ученых. Нальчик, – 2004. – С. 195-198.

2. Кулов, С.К., Кристаллические фазы и морфология поверхности свинцово-силикатных стекол для микроканальных пластин. / С.К.Кулов, **О.О.Молоканова**, О.А.Молоканов, А.М.Кармоков, А.Х.Шарданов // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2008. – № 5 (25). – С. 114-119.

3. Кармоков, А.М. Электропроводность свинцовосиликатного стекла С87-2. / А.М.Кармоков, Х.Х.Лосанов, О.А.Молоканов, **О.О.Молоканова**, Б.Н.Нагоев, З.В.Шомахов / В сборнике: Микро- и нанотехнологии и фотоэлектроника. Материалы Международной научно-технической конференции. – 2008. – С. 13.

4. **Молоканова, О.О.** Влияние термодинамических условий обработки на морфологию поверхности и фазовые превращения в стеклах для МКП. / О.О.Молоканова, В.В.Чернова, З.В.Шомахов, О.А.Молоканов, С.П.Широкова, Ю.Л.Пергаменцев, Ю.В.Щапова, Е.Н.Макаров, Ю.А.Борисова / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы международной научно-технической конференции. Нальчик, – 2009. – С. 40-43.

5. **Молоканова, О.О.** Корреляция фазовых превращений и оптических свойств в стеклах для МКП. / О.О.Молоканова, З.В.Шомахов, С.П.Широкова, Ю.Л.Пергаменцев, Ю.В.Щапова, Е.Н.Макаров, Ю.А.Борисова / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы международной научно-технической конференции. Нальчик, – 2009. – С. 68-70.

6. Кармоков, А.М. Изменение электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 в процессе изотермической выдержки. / А.М.Кармоков, З.В.Шомахов, О.А.Молоканов, **О.О.Молоканова** / В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Труды симпозиума. – 2013. – С. 103-106.

7. 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** / В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Труды симпозиума. – 2013. – С. 107-109.

8. 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. – 2014. – № 6. – С. 138-143.

9. Молоканов, О.А., Физико-химические и электрофизические свойства свинцово-силикатного стекла С87-2. / О.А.Молоканов, **О.О.Молоканова**, З.В.Шомахов, А.М.Кармоков, А.А.Усаев / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. –2015. – С. 168-172.

10. Кармоков, А.М. Стабилизация электрических свойств стекол вакуумной электроники. / А.М.Кармоков, О.А.Молоканов, **О.О.Молоканова**, З.В.Шомахов / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции. – 2016. – С. 278-286.

11. Кармоков, А.М. Исследование электромассопереноса в стеклах электронной техники. / О.А.Молоканов, **О.О.Молоканова**, З.В.Шомахов / В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Труды международного междисциплинарного симпозиума. 2017. С. 225-227.

12. Кармоков, А.М. Электромассоперенос в свинцово-силикатных стеклах С87-2 и С78-4 в процессах нагрева и изотермического отжига. / А.М.Кармоков, О.А.Молоканов, З.В.Шомахов, **О.О.Молоканова** / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XI Международной научно-технической конференции. –2019. –С. 336-342.

13. **Молоканова, О.О.** Изменение электропроводности в стеклах С87-2, С78-4, С78-5 в процессе изотермического отжига. / О.О.Молоканова, З.В.Шомахов, О.А.Молоканов, А.М.Кармоков, А.И.Хасанов, М.М.Кармоков, Х.Х.Лосанов, Р.Р.Нагаплежева, А.М.Гукетлов // В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XII Международной научно-технической конференции. – 2021. – С. 479-485.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Кармокову А.М. за помощь при проведении экспериментальных исследований и обсуждение результатов, всестороннюю поддержку, внимание и интерес к настоящей диссертационной работе.