

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук,
профессор Кармоков А.М.

Нальчик – 2022 г.

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Особенности строения стекол, их свойств и теоретические представления о фазообразовании в стеклах	11
1.1 Основные физические и электрические свойства стекол	11
1.2 Стеклообразное состояние	17
1.3 Фазовые превращения в стеклах	18
1.4 Кинетика роста новой фазы	20
1.5 Нестационарное и гетерогенное зарождение	23
1.6 Кристаллизация из расплава и кристаллизация в твердом теле	26
1.7 Образование новой фазы	29
1.7.1 Кавитация.....	29
1.7.2 Теория Гиббса	30
1.7.3 Теория Крамерса	31
1.8 Свойства стекол свинцово-силикатной системы для электронной техники	37
Выводы к главе 1	41
Глава 2. Аппаратура и методики изучения структуры, электрических и оптических свойств функциональных стекол	43
2.1 Аппаратура для изучения структурных и фазовых изменений в стеклах рентгеновскими методами.....	43
2.2 Методика количественной оценки фаз, имеющих общий максимум на рентгенограмме	46
2.3 Методика расчета размеров нанокристаллических образований в стеклах по результатам рентгеноструктурного анализа	47
2.4 Аппаратура для изучения морфологии поверхности стекол методом сканирующей зондовой микроскопии	51
2.5 Методика измерения оптических свойств стекол с помощью спектрофотометра СФ-26 и микроскопа-спектрофотометра МСФУ	52

2.6 Измерение коэффициентов пропускания	55
2.7 Установка и методика измерения электропроводности с использованием постоянного тока	56
2.8 Образцы для исследования	60
Выводы к главе 2	62
Глава 3. Влияние изотермических отжигов на электропроводность, электромассоперенос, структурные, и фазовые изменения в стеклах С78-4, С87-2 и С78-5	63
3.1 Электропроводность стекол, подвергнутых отжигу	63
3.2 Вклад в общую электропроводность электромассопереноса и образования новых фаз при изотермических отжигах	68
3.3 Модель для расчета электропроводности новой фазы, образующейся в стеклах в процессе отжига	71
3.4 Расчет кинетики роста нанокристаллов по данным электропроводности....	80
3.5 Структурные изменения в стеклах С78-5, С78-4 и С87-2 в результате изотермических отжигов	85
3.6 Электромассоперенос в боратно-бариевом стекле С78-5	91
3.7 Рентгенофазовый анализ стекла С87-2, прошедшего разные обработки.....	93
3.7.1 Исходное стекло С87-2	93
3.7.2 Диск исходного стекла С87-2 с хромовой металлизацией	94
3.7.3 Диск стекла С87-2 без металлизации после восстанавливающего отжига в водороде	95
3.7.4 Металлизированный диск стекла С87-2 после восстанавливающего отжига в водороде	96
3.7.5 Структурные изменения в стекле С87-2 в результате восстанавливающего отжига в водороде при различных температурах... 98	
3.8 Размеры нанокристаллитов, образовавшихся при отжиге	101
Выводы к главе 3	103

Глава 4. Изучение оптических свойств и ширины запрещенной зоны.....	105
4.1 Исследование коэффициента отражения стекол, обработанных при различных условиях.....	105
4.1.1 Коэффициенты отражения стекла С87-2.....	107
4.1.2 Коэффициенты отражения стекла С78-4.....	110
4.1.3 Коэффициенты отражения стекла С78-5.....	113
4.2 Коэффициенты пропускания стекол после различных термических обработок.....	117
4.2.1 Коэффициенты пропускания стекла С87-2.....	117
4.2.2 Коэффициенты пропускания стекла С78-4.....	120
4.2.3 Коэффициенты пропускания стекла С78-5.....	124
4.3 Исследование оптических коэффициентов в расширенном диапазоне длин волн.....	127
4.4 Фундаментальное поглощение и ширина запрещенной зоны.....	130
Выводы к главе 4.....	134
Заключение.....	136
Список литературы.....	138

Введение

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, происходящих при различных физико-химических воздействиях в технологических процессах изготовления и условий эксплуатации.

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

Под влиянием температуры и электрического поля в стекле происходит массоперенос компонентов, который оказывает серьезное 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, сроки эксплуатации конечных изделий существенно зависят от малых изменений электропроводности, диэлектрических, оптических, эмиссионных свойств.

В связи с этим, проведенные исследования влияния появления кристаллических фаз нанометровых размеров и их роста на структуру, электрические и оптические характеристики исследованных функциональных стекол являются актуальной задачей. 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 фазообразования. 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 нанофаз на функциональные свойства стекол.

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

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

Цели и задачи. Целью работы является выявление закономерностей и теоретический анализ структурных, электрических и оптических изменений при изо-

термическом отжиге специальных стекол, применяемых в электронной технике: свинцово-силикатных С87-2, С78-4 и боратно-бариевого С78-5.

Для реализации 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 стекол с прохождением электрического тока через образцы 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, марок 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 закономерности 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 на стекла и протекания электрического тока через них на зарождение и рост наноразмерных кристаллических фаз в стекле, а также на величину электропроводности этих материалов. Эти сведения внесут вклад в уточнения моделей фазообразования в аморфных средах, а также в модели поведения слабопроводящих аморфных сред с существенной ионной составляющей электропроводности.

Полученные экспериментальные данные по исследованию температурной и временной зависимости электропроводности, 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 при температурах 20–600 °С электрических свойств диэлектрических и слабопроводящих материалов 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 для обработки результатов математических методов и компьютерных программ, 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 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. Основные результаты диссертационного исследования представлены в 17 научных работах, из них 4 опубликовано в рецензируемых научных изданиях.

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

Глава 1. Особенности строения стекол, их свойств и теоретические представления о фазообразовании в стеклах

Стекло является неорганическим изотропным веществом, которое известно и используется с древних времен. Оно существует в естественной форме, например, обсидианы, но, чаще всего, как технологический продукт. Агрегатно и структурно стекло относится к твердым телам и представляет собой аморфное вещество. Стекла любых составов и структур проявляют совокупность свойств твердого тела и могут обратимо изменяться от жидкости к твердому состоянию. Наиболее распространенными являются стекла силикатных систем. Стеклообразовательный компонент формирует частично открытую пространственно неупорядоченную сетку – основу структуры. Поры этой сетки занимают ионы металлов. Высокая подвижность ионов в этих позициях обуславливает большинство физических свойств стекол [1, 2].

1.1 Основные физические и электрические свойства стекол

В твердом состоянии силикатные стекла обладают высокой устойчивостью к воздействию большинства химических реагентов (кроме плавиковой кислоты) и атмосферных факторов. На основе этого свойства они широко используются для производства оконного и транспортного стекла, стеклоблоков, а также медицинских изделий, лабораторной посуды, оборудования и приборов научного назначения [3]. В некоторых случаях изготавливаются стекла, устойчивые к различным видам химической коррозии [2].

Физические свойства. К основным физическим свойствам стекол принято относить следующие [4]: плотность, модуль Юнга, прочность, твердость, хрупкость, теплопроводность. Все они существенно зависят от химического состава и структуры стекла.

Плотность стекла существенным образом определяется его химическим составом. Так, плотность свинцовых, висмутовых и танталовых стекол может достигать 7500 кг/м^3 [4], а боросиликатное стекло имеет, вероятно, минимальные плотности.

Модуль упругости, как и плотность, существенно зависит от состава и принимает значения от 48 до 120 ГПа. Например, модуль Юнга кварцевого стекла равен приблизительно 71,4 ГПа. Частичная замена SiO_2 на оксиды алюминия, магния или бора повышает эластичность. Модуль сдвига кварцевого стекла принимает значения (20÷30) ГПа, а коэффициент Пуассона приблизительно равен 0,25 [4].

Прочность на сжатие обычно составляет (0,5÷2) ГПа, а на растяжение – значительно меньше. По этой причине для стекол прочность на изгиб принимают равной как на растяжение от 0,035 до 0,1 ГПа [4]. При закалке можно увеличить прочность стекла в 3–4 раза. Обработка поверхности стекла химическими реагентами для удаления поверхностных дефектов (минимальные трещины, царапины и тому подобное) также может значительно улучшить прочность стекла.

Твердость стекла может сильно зависеть от введенных в его состав примесей. Твердость по Моосу обычно равняется 6÷7 единицам [4]. Кварцевое стекло и боросиликатное относятся к наиболее твердым. Введение оксидов щелочных металлов уменьшает твердость этих стекол. Свинцовые стекла относятся к самым мягким.

При относительно малых температурах (ниже температуры плавления) проявляется хрупкость стекла, и оно разбивается без заметной пластической деформации. Это позволяет считать стекло материалом идеальным хрупким, при этом химический состав влияет на хрупкость. Например, добавление в состав брома почти удваивает ударную вязкость – количественную меру хрупкости. Для силикатного стекла ударная вязкость составляет $1,5\div 2 \text{ кН/м}$, это больше, чем у железа, приблизительно в 100 раз [4].

Теплопроводность стекла обычно очень мала и составляет от 0,7 до 13 Вт/(м·К). Для оконного стекла теплопроводность составляет $0,96 \text{ Вт/(м·К)}$ [4].

Электрические свойства. В нормальных условиях стекло, как правило, проявляет свойства диэлектрика, благодаря чему очень широко используется в

электротехнике и электронике и как конструкционный, и как изоляционный материал, в частности, оксиднокремниевые слои в микроэлектронике [5]. Кроме того, специальные свинцово-силикатные стекла, как функциональный материал, широко используются в электронных приборах [6–8], в частности, во вторично-эмиссионных системах, таких как вторично-электронные умножители, микроканальные пластины (МКП) и другие, в связи с чем, эти стекла широко изучаются [9–12].

К основным свойствам, описывающим стекло как диэлектрик, относят следующие: диэлектрическая проницаемость, удельная электропроводность, диэлектрическая прочность, поляризация, тангенс угла диэлектрических потерь [13]. Функциональные свойства, как объема, так и поверхности исследуемых стекол, существенным образом зависят от термодинамических условий, в которых происходят технологические обработки материала. Поэтому при разработке технологических процессов требуется детальное знание, а, следовательно, и исследование физических и электрофизических свойств стекол.

Как и для любого электропроводящего материала, удельная электропроводность стекла σ обратно пропорциональна удельному сопротивлению ρ

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (1.1)$$

Электропроводность стекла зависит главным образом от его химических свойств (состава) – самое низкое значение характерно для бесщелочного стекла с высоким содержанием SiO_2 или B_2O_3 (кварц, силикат, боросиликат), а самой высокой проводимостью обладает высокощелочное стекло. Электропроводность стекла имеет важное практическое значение в определенных областях стеклотехники и электротехнической промышленности. Конечно, в этом случае абсолютно необходимо понимать электрические свойства стекла, в том числе электропроводность. В технологии производства стекла в последнее время иногда используют метод сварки стекловолокна, при котором тепловая энергия непосредственно выделяется в стеклоблок. Без глубокого понимания электропроводности стекла, ее зависимости от температуры и химического состава невозможно контролиро-

вать процесс электрического плавления стекла. Электропроводность стекла при нормальной температуре ничтожна, благодаря чему стекло можно использовать как изолятор. Однако, при повышении температуры электропроводность резко возрастает. Увеличивается электропроводность и с ростом содержания ионов Li, Na, K, Pb и Cs.

В обычных условиях σ стекол, как правило, принимает очень низкие значения, по порядку величины $10^{-15} \div 10^{-12}$ См/м. При таких значениях удельной электропроводности необходимо учитывать, кроме объемной проводимости, еще и специфическую поверхностную проводимость. Величина поверхностной проводимости часто превосходит объемную [14], возникающую вследствие поглощения поверхностью атмосферной влаги с образованием на этой поверхности силикатов щелочных металлов, которые имеют высокую электропроводность

В электропроводящих материалах, в основном, реализуются электронный, ионный, и смешанный, то есть электронно-ионный, механизмы токопереноса. В силикатных стеклах осуществляется, как правило, ионный механизм, и носителями заряда выступают катионы щелочных металлов и, реже, щелочноземельных. Электронная проводимость реализуется в бескислородных стеклах и стеклах с оксидами ванадия, марганца, железа, молибдена и некоторых других металлов переменной валентности [15].

Высокие диэлектрические свойства имеет кварцевое стекло, однако примеси к SiO_2 могут привести к заметной проводимости. Особенно сильно, в этом отношении, действие щелочных катионов. Причем, чем меньше радиус этих катионов, тем выше их подвижность и, соответственно, больше электропроводность стекла. [15].

Щелочноземельные катионы придают стеклу меньшую электропроводность, и наиболее сильно это проявляется, если в составе стекла присутствуют оксиды стронция или бария. Увеличение в составе стекла сеткообразующих оксидов SiO_2 и B_2O_3 понижает его проводимость. При этом у боратного стекла диэлектрические свойства заметно выше, чем у силикатного [15].

Ток в стекле переносится наиболее подвижными ионами, попадающими в структуру стекла. При комнатной температуре подвижность ионов в стекле мала, и проводимость составляет $10^{-13} \div 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. По мере повышения температуры электропроводность стекломассы увеличивается и достигает $10^{-2} \div 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что все еще намного ниже, чем удельная проводимость металла ($10^5 \div 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [4].

Электрический ток в стекле, в основном, передается через движущиеся щелочные ионы. Следовательно, увеличение содержания щелочных оксидов приводит к увеличению электропроводности стекла, а увеличение содержания оксидов трехвалентных и четырехвалентных элементов, таких как, SiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 приводит к снижению электропроводности [15].

Зависимость электропроводности стекла от температуры $\sigma = f(T)$ описывается уравнениями [16, 17]:

$$\lg \sigma = a - \frac{b}{T} \quad \text{в твердом состоянии;}$$

$$\lg \sigma = a - \frac{b}{T^2} \quad \text{в расплаве;}$$

где T – температура стекла, а константы a и b зависят от его состава. Таким образом, с ростом температуры величина удельного сопротивления уменьшается экспоненциально.

В переменном электрическом поле проводимость стекла больше, чем в постоянном, и она растет с увеличением частоты [18].

Диэлектрическая проницаемость. Диэлектрические свойства описываются, в основном, следующими величинами: диэлектрическая (электрическая) прочность, диэлектрическая проницаемость ϵ , диэлектрические потери. Наименьшие диэлектрические проницаемости у кварцевого стекла ($\epsilon=3,7$) и у стеклообразного оксида бора B_2O_3 ($\epsilon=3,1 \div 3,2$). В стеклах, вследствие поляризации атомов и ионов, может довольно длительное время сохраняться индуцированное электрическое поле [19].

У стекол диэлектрическая проницаемость, в общем случае, пропорциональна величине плотности. Так, для многосвинцовых стекол величина ϵ принимает значения ~ 16 , в то время как для обычных промышленных стекол $\epsilon=5\div 7$. Значение ϵ стекла увеличивается с повышением щелочных и щелочноземельных оксидов в его составе, а также с уменьшением доли SiO_2 .

Если в стекле происходит кристаллизация, то ϵ при этом уменьшается, поскольку при кристаллизации происходит уплотнение структуры, и ионы при этом закрепляются более прочно.

При выборе состава стекла для высокочастотных электрических устройств следует учитывать значение диэлектрической проницаемости стекла. Диэлектрическая постоянная варьируется от 3,8 у кварцевого стекла до 16 у стекла с высоким содержанием свинца. Когда щелочные и щелочноземельные окислы и окислы тяжелых металлов вводятся в стекло, то с ростом температуры диэлектрическая проницаемость увеличивается.

Диэлектрические потери. Вследствие неидеальности диэлектрика, прохождение электрического тока через него, сопровождается потерями энергии с выделением этих потерь в виде тепла [18, 20]. Величина диэлектрических потерь стекла измеряется тангенсом угла δ диэлектрических потерь

$$\text{tg}\delta = \text{tg}(90^\circ - \varphi),$$

где φ – угол сдвига фаз между переменным напряжением, поданным на образец, и током через него.

На величину диэлектрических потерь, как и на проводимость, существенно влияет состав стекла. Например, для кварцевого стекла $\text{tg}\delta = 0,0002\div 0,001$, а для обычных промышленных стекол тангенс диэлектрических потерь составляет $0,01\div 0,05$ [4]. Для отожженного стекла значение $\text{tg}\delta$ обычно составляет приблизительно половину от значения $\text{tg}\delta$ для закаленного [16].

При кристаллизации стекла $\text{tg}\delta$ стекломатериала уменьшается, и этот эффект более выражен, если щелочные ионы входят в кристаллофазы.

Выделение тепла диэлектрических потерь происходит при использовании стеклянных деталей в высокочастотном оборудовании. Нагревание стеклянных деталей может привести к размягчению стекла и повреждению прибора. Следовательно, при выборе состава стекла для высокочастотных устройств необходимо обеспечить, чтобы тангенс угла диэлектрических потерь вместе с диэлектрической проницаемостью были небольшими.

Электрическая прочность диэлектрика (диэлектрическая прочность) характеризует способность выдерживать высокое напряжение без повреждения и ухудшения диэлектрических свойств. Электрическая прочность характеризуется отношением разности потенциалов, при которой диэлектрик (стекло) пробивается, к толщине материала в точке пробоя. Увеличение содержания SiO_2 в стекле увеличивает его диэлектрическую прочность, а увеличение содержания щелочных оксидов снижает электрическую прочность.

1.2 Стеклообразное состояние

Из-за переохлаждения расплава при образовании стекла кристаллизация не успевает произойти [21, 22]. Поэтому стекла обычно остаются аморфными в течение длительного времени. Неорганический расплав, способный образовать стеклянную фазу, превращается в состояние стекла ниже температуры стеклования T_g , а выше этой температуры аморфное вещество проявляет свойства расплава.

Стабильное и метастабильное состояния для жидкости зависят только от состава, температуры и давления, а характерные состояния неравновесных стеклообразных веществ зависят также и от их структурного статуса. В этом случае можно использовать единый параметр для описания структуры любой жидкости. В результате широкое применение получило описание структурного статуса стеклообразных веществ через структурную температуру [23], при которой стекло с заданной структурой оказывается в равновесном состоянии [2]. Впоследствии было выявлено, что практически невозможно описать состояние стекла одним зна-

чением структурной температуры, и необходимо использовать некоторый набор структурных температур [24]. Стеклование аморфных материалов, по современным представлениям, объясняется образованием достаточного количества межатомных связей при охлаждении.

Вязкость стекла, как аморфного вещества, выступает как монотонно убывающая функция температуры. Вязкость стеклообразующих расплавов обычно выше, чем вязкость нестеклообразующих расплавов [25].

1.3 Фазовые превращения в стеклах

В настоящее время имеется классическая термодинамическая теория образования новой кристаллической фазы в жидкости и кинетики ее роста, развитая в [26]. Применение этой теории для расчета критических размеров новой фазы и роста наноразмерных кристаллических фаз из аморфного раствора стекла, на наш взгляд, является правомерным.

Следуя [26] рассмотрим классический пример раствора с пересыщением, из которого возможно выпадение кристалликов. Если предположить, что раствор является далеким от насыщения, тогда химический потенциал μ_0 растворенного вещества:

$$\mu_0 = T \ln C + \psi(P, T), \quad (1.2)$$

где T – температура, C – концентрация раствора, ψ – часть химпотенциала, не зависящая от мольной доли растворенного вещества в растворе, P – давление.

Критический радиус кристаллических зародышей r_k , появляющихся в пересыщенном растворе с концентрацией C , определяют по следующей формуле:

$$r_k = \frac{2\alpha v}{\mu - \mu_0}, \quad (1.3)$$

где α – поверхностное натяжение; v – приходящийся на молекулу объем выпавшего из раствора зародыша; μ_0 – химический потенциал вещества зародыша.

Химический потенциал вещества зародыша можно выразить концентрацией $C_{0\infty}$ насыщенного раствора, который находится в равновесии с плоской поверхностью растворимого вещества:

$$\mu_0 = T \ln C_{0\infty} + \psi \quad (1.4)$$

Это основано на условии, что химпотенциал растворенного вещества равен потенциалу кристаллического состояния.

Тогда, предполагая, что пересыщение раствора мало, получаем

$$\mu - \mu_0 = T \ln \frac{C}{C_{0\infty}} \approx \frac{T(C - C_{0\infty})}{C_{0\infty}} \quad (1.5)$$

Следовательно, радиус критического ядра

$$r_k = \frac{2\sigma v C_{0\infty}}{T(C - C_{0\infty})} \quad (1.6)$$

Концентрация C_{0r} пересыщенного раствора, пребывающего в равновесии с поверхностью зародыша, имеющего форму сферы с радиусом r , может быть рассчитана как

$$C_{0r} = C_{0\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v}{Tr} \right) = C_{0\infty} + \frac{r_k}{r} (C - C_{0\infty}) \quad (1.7)$$

Подведение нового вещества к зародышу надкритического размера из раствора окружающего зародыш лимитируется диффузией, и этот процесс описывается уравнением диффузии

$$D\Delta C = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} [RC(R)] = \frac{\partial C(R)}{\partial t} \equiv 0, \quad (1.8)$$

где D – коэффициент диффузии; R – расстояние от диффундирующей частицы до зародыша.

Граничными условиями здесь являются $C_{(R=\infty)} = C$ – концентрация пересыщенного раствора и $C_{(R=r)} = C_{0r}$. Решение уравнения (1.8) имеет вид

$$C(R) = C - \frac{(C - C_{0r})r}{R} \quad (1.9)$$

и поток вещества к зародышу определяется как

$$\begin{aligned} I &= 4\pi R^2 D \frac{dC}{dR} = 4\pi D r (C - C_{0r}) = \\ &= 4\pi D r \left[C - C_{0\infty} - \frac{r_k}{r} (C - C_{0\infty}) \right] = 4\pi D (C - C_{0\infty}) (r - r_k) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Поскольку в единицу времени поступает на поверхность зародыша I молекул, скорость роста зародыша можно определить как

$$u = \frac{dr}{dt} = \frac{Iv}{4\pi r^2} = \frac{Dv}{r^2} (r - r_k) (C - C_{0\infty}) \quad (1.11)$$

Тогда выражение, необходимое для получения коэффициента диффузии в пространстве размеров зародыша, будет выглядеть следующим образом:

$$D(r_k) = \frac{TDv(C - C_{0\infty})}{8\pi\sigma r_k^2} = \frac{DvC_{0\infty}}{4\pi r_k^3} \quad (1.12)$$

1.4 Кинетика роста новой фазы

Выше рассмотрен начальный этап фазовых переходов, в котором величина массы новой фазы все еще мала, и влияние зародышеобразования на пересыщение можно игнорировать. По мере дальнейшего увеличения количества зародышей новой фазы степень пересыщения раствора будет становиться меньше, и скорость зарождения будет быстро уменьшаться из-за очень сильной зависимости скорости нуклеации от пересыщения.

Для определенности рассмотрим выпадение вещества из раствора, находящегося в состоянии пересыщения, согласно [27]. Метастабильность системы – это величина относительного пересыщения раствора

$$\Delta\tilde{C} = \frac{C - C_{0\infty}}{C_{0\infty}} \quad (1.13)$$

Рассматривая формулу (1.12), можно увидеть, как пересыщение раствора влияет на скорость фазообразования

$$J \sim \Delta\tilde{C}^3 \exp\left(-\frac{1}{\Delta\tilde{C}^2}\right). \quad (1.14)$$

Согласно формуле (1.6) уменьшение пересыщения приводит к увеличению критического размера зародыша по закону

$$r_k \sim \frac{1}{\Delta\tilde{C}} \quad (1.15)$$

Часть ранее сформированных частиц новой фазы становится нестабильными, и они растворяются, обеспечивая, таким образом, материал для частиц с $r > r_k$. Частицы возникающей фазы растут за счет диффузионной доставки материала к поверхности этой фазы, и скорость роста вновь сформированной фазы, таким образом, будет зависеть от диффузионного потока

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Iv}{4\pi r^2} = vD \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=r}. \quad (1.16)$$

Нетрудно предположить, что вблизи частиц новой фазы реализуется распределение концентрации, которое соответствует стационарному решению, полученному для уравнения диффузии

$$C(R) = C - \frac{(C - C_{0r})}{R} r, \quad (1.17)$$

где

$$C_{0r} = C_{0\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v}{Tr}\right), \quad (1.18)$$

Подставив (1.16) и (1.17) в (1.15), получим для скорости перемещения частиц в пространстве размеров u :

$$u(r) = \frac{dr}{dt} = \frac{D(C - C_{0r})v}{r} = D\Delta C \left(1 - \frac{r_k}{r}\right) \frac{v}{r}, \quad (1.19)$$

Введем для новой фазы функцию распределения частиц по размерам новой фазы $f(t, r)$, которую пронормируем так, что интеграл

$$N(t) = \int_0^{\infty} f(t, r) dr \quad (1.20)$$

представляет количество частиц N на единицу объема. Если скорость перемещения частиц в пространстве размеров $u(r)$, то для этого пространства уравнение непрерывности будет иметь вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(ur) = 0, \quad (1.21)$$

Добавив к уравнениям (1.20) и (1.21) уравнение материального баланса в системе, то есть сохранения количества растворенного вещества

$$\Delta C + \frac{4\pi}{3v} \int_0^{\infty} r^3 f(t, r) dr = \Delta C_0 = const, \quad (1.22)$$

получим полную систему уравнений кинетики фазового перехода (ΔC_0 – начальное пересыщение). Опустив детали решения, можно привести некоторые результаты, полученные при предположении неограниченного числа систем. Согласно асимптотическому закону средний размер частиц увеличивается со временем как

$$\langle r \rangle \sim t^{1/3} \quad (1.23)$$

В этом случае пересыщение и общее количество частиц в системе стремятся к нулю:

$$\Delta C \sim t^{1/3}, \quad (1.24)$$

$$N(t) \sim t^{-1}.$$

1.5 Нестационарное и гетерогенное зарождение

Решение проблемы динамического зародышеобразования, рассмотренное выше, показывает, что распределение по размерам ядра становится стационарным весьма быстро. Иногда возможен внезапный переход системы в метастабильное состояние через определенный промежуток времени до установления стационарного распределения (рисунок 1.1).

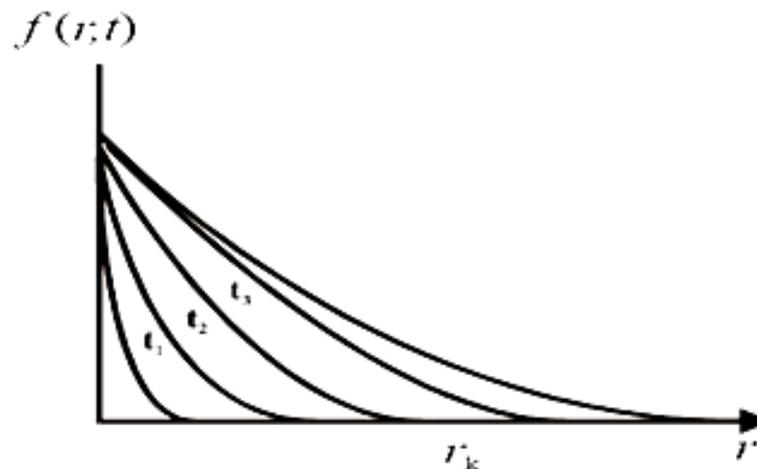


Рисунок 1.1 – Функция распределения размеров зародышей

Если период времени меньше обратной квазистационарной скорости нуклеации, то эффект нестационарности не будет существенно влиять на скорость нуклеации. В противном случае период, когда появляется первый стабильный зародыш, определяется, главным образом, временем прихода системы в равновесие квазистационарного типа. Последнее является важным для этапа переходов в составе новой фазы, когда действуют энергетические барьеры активационного вида для прилипания и отрыва молекул новой фазы. Наличие проблемы нестационарной нуклеации требует поиска полного временного решения. Это решение изначально найдено Зельдовичем Я.Б. [28]. Существование решения в том, что в некоторой окрестности $r \approx r_k$ скорости зарождения J от времени будет иметь вид:

$$J(t) = -J \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.25)$$

здесь τ – характерное время для стационарной скорости нуклеации.

$$\tau = \frac{r_k^2}{4D(r_k)} \quad (1.26)$$

Поэтому зависимость скорости нуклеации от времени для нестационарного состояния имеет индукционный период (рисунок 1.2).

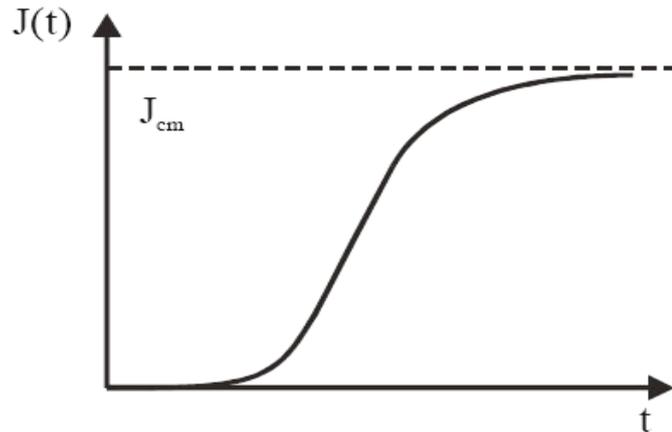


Рисунок 1.2 – Временная зависимость зарождения новой фазы для нестационарного режима [28]

Все, что было упомянуто выше, связано с так называемой гомогенной нуклеацией, то есть, предполагается, что образование центров нуклеации происходит во всех системах.

Наиболее распространенная ситуация возникает, когда центр зародышеобразования находится на твердой поверхности, и свободная энергия, образующая критическое ядро, может быть уменьшена. Фольмером М. [29] такая ситуация была проанализирована с количественной точки зрения. Указанное уменьшение реализуется, когда часть поверхности зародышеобразования и гомогенного зародыша исчезает (рисунок 1.3, пунктирная линия), на ее месте образуется новая поверхность, и общая, то есть суммарная энергия поверхности обычно уменьшается, по сравнению с гомогенным зародышеобразованием.

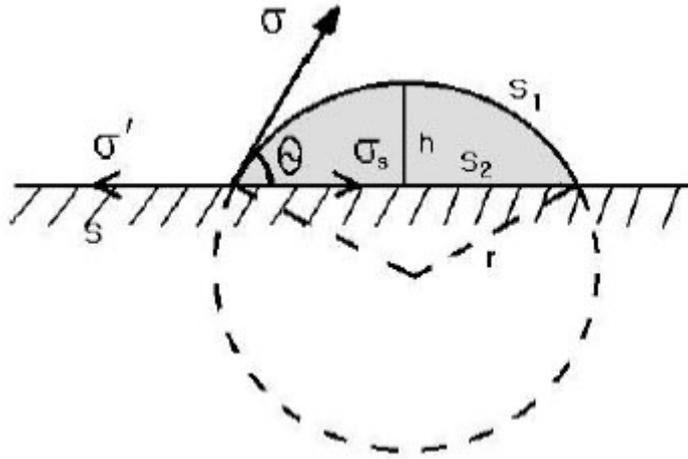


Рисунок 1.3 – Уменьшение свободной энергии в процессе формирования зародыша критического размера [29]

Уменьшение свободной энергии в процессе формирования зародыша критического размера на стенке принимает вид:

$$\Delta F = \frac{1}{3} [\sigma s_1 + (\sigma_s - \sigma') s_2], \quad (1.27)$$

где σ – поверхностное натяжение зародыша, σ_s – поверхностное натяжение на границе зародыша со стенкой, σ' – поверхностное натяжение на границе начальной фазы со стенкой, $s_1 = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ – площадь новой фазы, $s_2 = \pi r^2 \sin^2\theta$ – площадь стенки, занятая новой фазой, θ – краевой угол смачивания. В случае равновесия $\sigma' - \sigma_s = \sigma \cos\theta$, и тогда (1.27) может быть переписано как

$$\Delta F = \frac{1}{3} \pi r^2 \sigma [2(1 - \cos\theta) - \sin^2\theta \cos\theta] \quad (1.28)$$

Если поверхность несмачиваемая (то есть угол $\theta = \pi$), то для гомогенного зарождения свободная энергия $\Delta F_0 = 4\pi r^2 \sigma / 3$. Для поверхности, смачиваемой частично (то есть угол $\theta < \pi$) свободная энергия $\Delta F < \Delta F_0$. Наконец, в случае полного смачивания поверхности (то есть угол $\theta = 0$) жидкая фаза растекается по поверхности и, свободная энергия $\Delta F = 0$.

Следовательно, если поверхностная энергия границы раздела между жидкостью и твердой поверхностью частиц намного меньше, чем поверхностная энер-

гия на границе пара и жидкости, роль ядра в конденсации может быть исполнена твердыми инородными частицами. Если частицы несут на себе тонкий слой жидкости, то они становятся зародышами соответственного радиуса, и на них будет происходить конденсация пара. Следовательно, в присутствии посторонних частиц, таких как, например, пыль, переохлаждение пара или жидкости реализуется маловероятно. Специально очистив вещества и сосуд для эксперимента, можно получить переохлажденную жидкость (иногда на несколько десятков градусов) и превратить ее в вязкое стекло.

1.6 Кристаллизация из расплава и кристаллизация в твердом теле

В ходе расчета энергии образования зародышей кристаллофаз нанометровых размеров необходимо учитывать анизотропию формирующегося нанокристалла. Зародыш кристаллофазы имеет собственную огранку, и индивидуальное значение поверхностного натяжения обычно бывает у каждой грани. В свободную энергию, образующую критический зародыш, будет включаться сумма на всех гранях. Поверхностное натяжение σ_i каждой грани равновесного кристалла связано правилом Вульфа с параметром кристалла a_i – расстояние от точки Вульфа внутри кристалла (центр кристалла) до i -й грани этого кристалла

$$\frac{\sigma_i}{a_i} = const. \quad (1.29)$$

При рассмотрении образования зародышей обычно исходят из следующего приближения. Реальный кристаллический зародыш представляют эквивалентной этому кристаллу изотропной сферой и приписывают ей некоторое эффективное значение поверхностного натяжения σ , такое, что работа формирования зародыш критического размера была бы равна работе образования этого гипотетического изотропного зародыша.

Есть и другие осложнения описания процесса кристаллизации расплава. Они связаны с экспоненциальной зависимостью вязкости жидкости в переохлажденном состоянии от температуры и ограниченностью подвижности молекул. Так, хорошо известно, что органические жидкости обычно не кристаллизуются при быстром переохлаждении, а становятся стеклообразными. Это обусловлено уменьшением подвижности молекул жидкости с понижением температуры. Наблюдаемая в эксперименте скорость нуклеации является наиболее зависимой от температуры (рисунок 1.4).

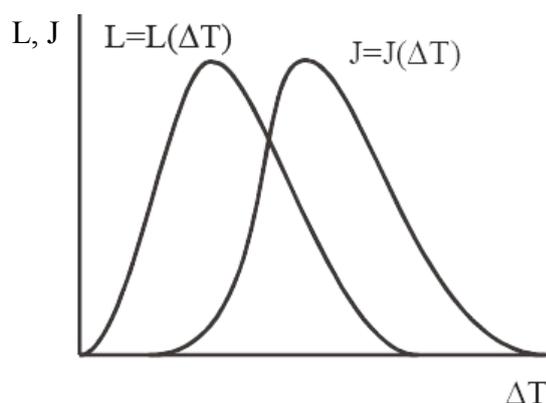


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость скорости нуклеации

Эта характеристика указывает на существование активационного барьера E_a , для молекулы, переходящей из фазы аморфного состояния в новую фазу кристаллического состояния. Учитывая этот факт, вводится еще один фактор в выражение скорости нуклеации

$$J \sim e^{-\frac{E_a + \Delta F}{T}}. \quad (1.30)$$

Линейная скорость $L = L(\Delta T)$ роста кристаллов имеет такую же зависимость от температур. Чем меньше эти температурные зависимости перекрываются, тем более вероятно жидкость после охлаждения испытает переход, и вещество станет стеклообразным.

Если в процессе конденсации пересыщенного пара ограничивающим является время возникновения самого раннего устойчивого центра конденсации, вызывающего в дальнейшем лавинообразный переход во всем объеме, то для вязкой жидкости, пребывающей в переохлажденном состоянии, переход будет запус-

каться каждым центром в своей ограниченной части общего объема. При этом процесс проходит изотермически, и величина переохлаждения сохраняет свое значение. Таким образом, фазовый переход, в этом случае, включает два механизма: зарождение новой фазы и рост зародышей. Эти два процесса значительно отличаются от случая выпадения кристаллофазы из пересыщенного раствора, когда зарождение фазы и ее рост оказываются разделенными во времени.

Рассмотрим далее кристаллизацию переохлажденного расплава, проходящую изотермически. Обозначим объем переохлажденной жидкости при $T=\text{const}$ через V_0 , тогда объем жидкости, которая закристаллизовалась к моменту t , будет $V(t)$. Если фазовый переход осуществляется гомогенно, то вероятность преобразования какого-либо малого объема в данный период времени одинакова во всех частях непреобразованного объема. Следовательно, для бесконечно малого dt , объем dV будет пропорционально зависеть от непреобразованного объема:

$$dV = k(V_0 - V)dt, \quad (1.31)$$

где k – константа скорости. Преобразование будет происходить как реакция с показателем степени, равным единице

$$V(t) = V_0(1 - e^{-kt}), \quad (1.32)$$

Следовательно, график кинетики зарождения и развития новой фазы будет иметь S-образный вид (рисунок 1.5).

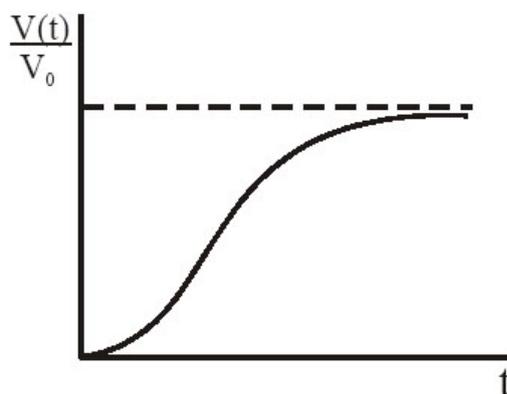


Рисунок 1.5 – Кинетика процесса изотермической нуклеации

В процессе твердофазного перехода факторы изменения объема и деформации, внутреннего напряжения и относительного влияния дополнительной упругой энергии будут иметь важное значение.

1.7 Образование новой фазы

1.7.1 Кавитация

Критический зародыш новой фазы по Гиббсу Дж.В. [30] представляет собой комплекс активации (то есть, переходное состояние) системы. Движение системы через переходное состояние является результатом флуктуаций, которые согласно теории Крамерса, представляют собой броуновское движение [31], противоположное инерционному движению в теории химической реакции Эйринга. Соотношение между скоростью (вероятностью) прямого и обратного процесса – роста и уменьшения зародыша – определяется из условия стационарности равновесного распределения, что приводит к уравнению типа Фурье–Фика (теплопроводности или диффузии) в стержне переменного сечения или в потоке переменной скорости. Значение коэффициента диффузии определяется путем сравнения с макроскопической кинетикой изменения зародышей, не рассматривающей флуктуации. Рассчитывается стационарная скорость нуклеации (число зародышей на кубический сантиметр в секунду для данного пересыщения). Для конденсации результаты ничем не отличаются от результатов Фольмера М. [29].

Если жидкость с низким давлением пара испытывает кавитацию при высоком отрицательном давлении, то скорость зародышеобразования зависит от вязкости жидкости. Аналогичным методом может быть рассмотрена кристаллизация разбавленного раствора, где скорость нуклеации определяется диффузией. На основе приближенного решения нестационарного уравнения рассмотрена зависимость вероятности кавитации от продолжительности приложения отрицательного

давления (силы, которая разрушает жидкость) и объема области, в которой возникает отрицательное давление.

1.7.2 Теория Гиббса

При давлениях ниже упругости паров, даже при отрицательном давлении, образование жидкости термодинамически нестабильно, пузырек заполнен паром материала или даже пуст (в случае отрицательного давления). Жидкость под отрицательным давлением вполне аналогична в этом отношении пересыщенному пару, неустойчивому относительно образования конденсата, или переохлажденной жидкости, неустойчивой относительно образования кристаллов. Однако, как показывает опыт, в чистых условиях при отсутствии относительно нестабильной фазы пересыщенная система (в приведенном примере – пузырьки, кристаллические конденсированные капли) фактически достаточно стабильна в довольно широком диапазоне.

Общая причина такой устойчивости была впервые указана Гиббсом Дж.В. [30] и связана с поверхностной энергией границы раздела между рассматриваемой фазой и новой фазой, образовавшейся при этом. Для мелких частиц поверхностная энергия особенно важна, потому что мелкие частицы требуют много работы для их образования. Гиббсу Дж.В. [30] принадлежит также понятие «критического зародыша», т.е. частицы новой фазы такого размера, для которой работа образования максимальна. Условие максимальной работы совпадает с состоянием равновесия (химического и механического) между критическим зародышем и пересыщенной средой вокруг него. Однако этот баланс нестабилен. Увеличение размера зародыша приведет к его дальнейшему росту. Работа по формированию критического зародыша является мерой стабильности пересыщенного состояния. Пересыщенное состояние является стабильным относительно зародыша новой фазы, который меньше критической фазы. В случае кавитации критический зародыш имеет простой смысл пузырьков, где поверхностное натяжение просто урав-

новешивает отрицательное давление. Для воды комнатной температуры (поверхностное натяжение $\sigma = 80$ дин/см) в соответствии с величиной отрицательного давления нетрудно рассчитать радиус x , объем V и работа A зародышеобразования (таблица таблица 1.1) [28].

Таблица 1.1 – Радиус, объем и работа зародышеобразования для воды комнатной температуры [28]

p , атм	x , см	V , см ³	A , эрг
-0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-4}$
-10	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-8}$
-100	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$	$8 \cdot 10^{-12}$
-10000	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$8 \cdot 10^{-14}$

Радиус рассчитывается из формулы $p+2\sigma x=0$. Работа образования, точнее, часть ее, не компенсированная работой сил давления, равна одной трети поверхностной энергии пузырька [30].

Размеры критического пузырька приближаются к размерам молекулы, а работа его образования – к тепловой энергии молекулы тогда, когда отрицательное давление, по крайней мере, по порядку величины, приближается к молекулярной прочности жидкости на разрыв [28].

1.7.3 Теория Крамерса

Крамерс Х.А. [31] обобщил теорию переходного состояния (активированный комплекс), рассматривая систему, подверженную случайным внешним воздействиям в течение всего переходного процесса, так что движение приобретает характеристики броуновского движения частиц в силовом поле. Ввиду большой общности выкладок Крамерса Х.А. и сложности их, рассмотрим упрощенный вывод уравнений, ориентируясь на интересующие нас процессы появления новой фазы [28].

Следуя [31], рассмотрим систему, в которой могут существовать зародыши новых фаз, такие как капли или пузырьки разных размеров. Если отложить размер зародыша в какой-нибудь мере (например, его радиус, объем или количество частиц) вдоль оси, то изменение положения точки на этой оси будет соответствовать изменению выбранного размера. Помимо свободной энергии F как функции координат, определим критический размер как значение координаты, при котором свободная энергия принимает максимальное значение, а также критическую область – как область размеров, в которой значение F отличается от максимального не более чем на kT (рисунок 1.6).

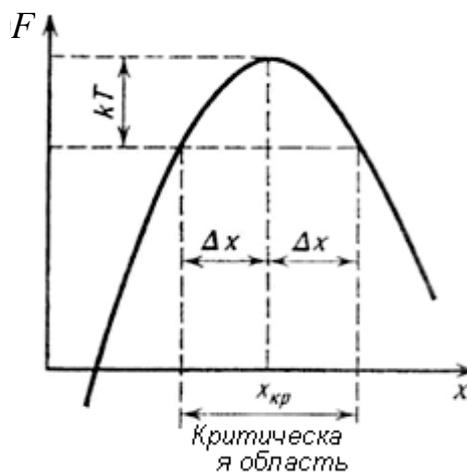


Рисунок 1.6 – Зависимость свободной энергии F от критического размера образования новой фазы [28]

Предполагая, что движение вдоль оси x происходит за один скачок с амплитудой движения $\pm \lambda$ (средняя длина свободного пробега), можно легко вывести уравнение движения. Частота скачка определяется вероятностями q_+ и q_- слева и справа (расстояние λ или $-\lambda$). Здесь λ имеет размерность величины, которая должна быть отложена по оси x , а q – размер обратного предела времени. В некоторых случаях λ имеет очень очевидный физический смысл, его введение и расчет не вызывают затруднений. Следовательно, после образования капли число молекул в капле может быть изменено только на ± 1 , а объем капли может быть изменен только на $\pm v_1$, где v_1 – объем одной молекулы. В общем случае (в частности, при образовании пузыря в жидкости) введение λ означает схематизацию процесса, ибо в ряде случаев, в действительности переменная, отложенная по оси, может ме-

няться непрерывно. Длина пробега (длина скачка) λ – это то расстояние, на протяжении которого неупорядоченные воздействия в среднем меняют скорость движения на величину среднего значения скорости.

Составим уравнение, учитывая, что размеры всех зародышей дискретно распределены вдоль узлов на оси, с расстояниями между ними, равными λ , и перенумеруем эти узлы. Изменение числа зародышей $Z(n)$ в n -ом узле легко выразить с помощью вероятностей перехода:

$$\frac{\partial Z(n)}{\partial t} = -Z(n)[q_+(n) + q_-(n)] + Z(n-1)q_+(n-1) + Z(n+1)q_-(n+1). \quad (1.33)$$

Обозначая равновесное число зародышей $b(n)$, из принципа детального равновесия можно установить соотношение между вероятностями противоположных переходов, например, $n \rightarrow n+1$, $q_+(n)$ и $n+1 \rightarrow n$, то есть

$$b(n)q_+(n) = b(n+1)q_-(n+1),$$

$$b(n-1)q_+(n-1) = b(n)q_-(n).$$

Используя эти соотношения, исключим величину q_- из уравнения (1.33), оставшаяся величина q_+ будет представлена в дальнейшем как q , опуская индекс:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(n)}{\partial t} &= \\ &= q(n)[-Z(n) + Z(n+1)b(n)/b(n+1)] + q(n-1)[Z(n-1) - Z(n)b(n-1)/b(n)] = \\ &= q(n)b(n)[Z(n+1)/b(n+1) - Z(n)/b(n)] - q(n-1)b(n-1)[Z(n)/b(n) - Z(n-1)/b(n-1)]. \end{aligned} \quad (1.34)$$

От рассмотрения узлов обратимся к непрерывному распределению с плотностью $Z(x)$. Кроме того, $Z(n) = \lambda Z(x)$; $Z(n+1) = \lambda Z(x+\lambda)$ и т. д. (нецелесообразно вводить новый символ для плавной функции плотности, так как в дальнейшем функции узлов $Z(n)$ и $b(n)$ встречаться не будут). Положив λ постоянным, разложим (1.34) в ряд по λ , ограничиваясь везде первым неисчезающим членом и, полагая функции Z , b и q мало меняющимися на длине λ , так, что $Z \gg \lambda Z' \gg \lambda^2 Z'' \gg \dots$. Таким образом, получаем основное уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (q\lambda^2) b \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) = \frac{\partial}{\partial x} D b \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right). \quad (1.35)$$

Величина $q\lambda^2=D$ играет роль коэффициента диффузии; в частном случае, когда $b=\text{const}$, то есть, когда все точки оси эквивалентны, как движение частиц в пространстве без внешней силы, получаем закон Фика

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{D \partial^2 Z}{\partial x^2}. \quad (1.36)$$

Центральной задачей является вычисление значения D . Крамерс выражает его через средние значения действующей на систему силы, квадрата силы, куба силы и тому подобных выражений, практическое вычисление которых весьма затруднительно [31].

Предположим, что система изначально содержит определенное количество N зародышей одинакового размера. За исключением определенной точки (рисунок 1.7, кривая 1) [28], функция распределения Z везде равна нулю.

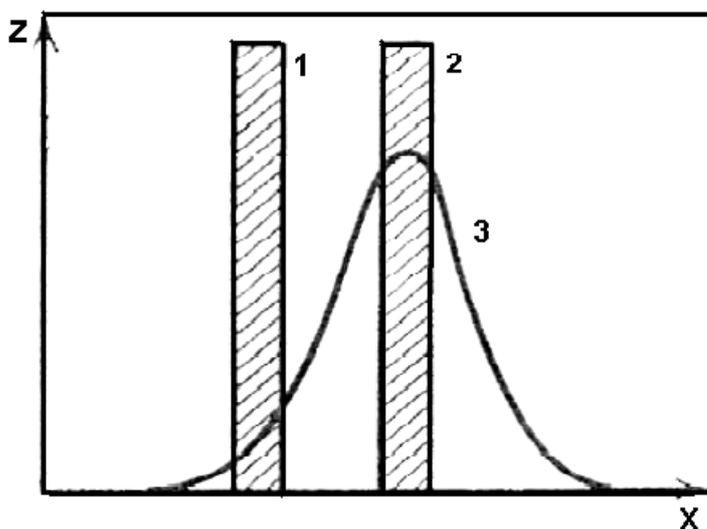


Рисунок 1.7 – Распределение числа зародышей в системе [28]

В макроскопической теории каждый зародыш изменяется во времени вполне определенным образом в зависимости от своих размеров и внешних условий. N зародышей, которые были тождественными в начальный момент, останутся тождественными и через определенный промежуток времени t , и кривая 1 перемес-

тится как целое на другое место (кривая 2), отвечающее изменению размера зародыша согласно уравнению кинетики вида

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \omega(x, T, \dots) \quad (1.37)$$

Между тем, в более точной теории, учитывающей флуктуации, которая привела к уравнению (1.35), распределение, изображаемое кривой 1 через время t , превратится в распределение согласно кривой 3; вследствие флуктуации зародыши, которые первоначально были неотличимыми, будут несколько различны, и распределение размоется. Наряду с общим увеличением x в рассматриваемом примере из кривой 3 видно, что найдутся в очень небольшом количестве и такие зародыши, которые случайно сдвинулись влево и уменьшили значение x . Таких зародышей весьма мало, но в некоторых задачах – в особенности в теории образования новой фазы – именно эти зародыши, достигающие термодинамически невыгодного критического размера, весьма существенны. Здесь, однако, можно ограничиться утверждением, что центр тяжести распределения кривой 3 движется также, как центр кривой 2. Иными словами, при учете флуктуации средняя скорость изменения x должна отвечать скорости изменения, вычисленной макроскопически. Это утверждение вытекает из условия смыкания теории, учитывающей флуктуации, с обычными методами расчета, то есть из принципа соответствия. При малом времени изменения x невелики, и сохраняется общее число зародышей $M = \int Z dx = const$.

Согласно определению (все интегрирования выполняются во всем интервале определения x , например, от $-\infty$ до $+\infty$),

$$x = \frac{\int Z x dx}{\int Z dx} = \frac{1}{M} \int Z x dx, \quad (1.38)$$

откуда

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{M} \int Z x dx = \frac{1}{M} \int \frac{\partial z}{\partial t} x dx \quad (1.39)$$

Подставляем $\partial z/\partial t$ из (1.33) и дважды интегрируем по частям:

$$\begin{aligned} M \frac{dx}{dt} &= \int \left[\frac{\partial}{\partial x} Db \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) \right] x dx = Dbx \frac{d}{dx} \left(\frac{Z}{b} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int Db \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) dx = \\ &= \left[Dbx \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) - DZ \right] + \int \left(\frac{Z}{b} \right) \frac{d}{dx} (Db) dx \end{aligned} \quad (1.40)$$

Для функции Z , соответствующей распределению числа зародышей в системе (см. рисунок 1.7), значения в квадратных скобках исчезают в обоих пределах. В остальных интегралах Z отличается от нуля только в очень узком интервале. Далее, в выражении $d(Db)/dx$ зависимостью D от x можно пренебречь по сравнению с зависимостью b от x , так как b содержит множитель $\exp(-\Phi(x)/kT)$. Окончательно найдем

$$dx/dt = (Db-1)db/dx - Dd \ln b/dx = -(D/kT)d\Phi/dx \quad (1.41)$$

и

$$D = kT w / (-d\Phi/dx). \quad (1.42)$$

Кроме того, w всегда имеет противоположный знак $d\Phi/dx$, поэтому D всегда положительно. Формула (1.42) представляет собой естественное обобщение выражения Эйнштейна, который впервые нашел диффузию растворенных веществ в жидкостях [32]. В интересующей нас проблеме образования новой фазы $\Phi(x)$ имеет максимум, которому отвечает чрезвычайно острый минимум b . Разлагая Φ в ряд, найдем

$$b = b(x_{кр}) \exp \left[\frac{-d^2\Phi/dx^2}{2kT} (x - x_{кр})^2 \right]. \quad (1.43)$$

Нетрудно найти стационарное решение уравнения (1.36)

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} Db \frac{\partial}{\partial x} \frac{Z}{b}; \\ Db \frac{\partial}{\partial x} \frac{Z}{b} &= const = N; \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\frac{Z}{b} = N \int \frac{dx}{Db} + const.$$

Значение константы в (1.43) находится из граничных условий: если переход происходит слева направо, то в начальном состоянии $x=0$ или $x=-\infty$ (в зависимости от определения x) существует полный баланс $Z/b=1$, напротив, число зародышей, больших критического, растущих дальше, мало, особенно, по сравнению с очень большим равновесным числом крупных зародышей, так что, при $x \rightarrow +\infty$, $Z/b \rightarrow 0$.

Используя разложение (1.43), найдем выражение диффузионного потока, то есть числа N зародышей, образующихся в единицу времени; здесь зародышами называем только те образования, которые превышают критический размер и с вероятностью, практически равной 1, вырастут до макроскопических размеров

$$N = b(x_{\text{кр}}) D \sqrt{-(d^2\Phi/dx^2)/(kT)}. \quad (1.45)$$

Анализ литературных данных о физических, химических и электрофизических свойствах стекол показал, что в некоторых стеклах, особенно в силикате свинца, могут образоваться и вырасти наноразмерные частицы новой матричной фазы. Тем не менее, аналогичные исследования в отношении стекол, используемых в электронной технике, не проводились. Однако такие результаты могут повлиять на технологический процесс изготовления изделий электронной техники, а также на долговечность и чувствительность приборов применения.

1.8 Свойства стекол свинцово-силикатной системы для электронной техники

Свинцово-силикатные стекла в электронике первоначально использовались в производстве волоконных световодов. В дальнейшем они нашли применение в канальных электронных умножителях и, позже, в микроканальных пластинах [33–37], а также в качестве полых волокон для рентгеновских линз [38, 39]. Новые сферы применения этих стекол требуют улучшения однородности структуры материала стекла и ее стабильности при внешних термодинамических воздействиях.

Структурные изменения влияют на физические, электрические и оптические свойства материала, что влияет на чувствительность и долговечность работы приборов назначения. Следовательно, исследование взаимосвязей температурных зависимостей структурных изменений с электрофизическими и оптическими свойствами стекол будет важным как для новых технологических процессов, так и для совершенствования существующих.

Для стекла С87-2 температура стеклования составляет $440 \div 500$ °С [40]. С помощью рентгеноэлектронной спектроскопии для стекол с концентраций PbO до 70 % были определены характеристики атомной структуры. В частности, было обнаружено, что при концентрации оксида свинца PbO 40÷55 мол. % образуются цепочки пирамид оксида PbO₄. При нагреве этого стекла зафиксированы перераспределение компонентов в поверхностном слое; испарение части оксида свинца; полное восстановление свинца; диффузия и агломерация металлического свинца и изменение его структурного состояния; образование гидроксильных групп [40]. Рассчитанные авторами [41, 42] общие радиальные функции распределения компонентов выявили пористость структуры свинцово-силикатных стекол. Характерные размеры пор составляют $3,5 \div 6,5$ Å, что согласуется с результатами других авторов. Моделирование выявило, что если оксида PbO более 40 мол. %, то в таких стеклах свинец-стеклообразователь в соединении с кислородом образует длинные цепочки, которые могут быть изогнутыми, но не ветвятся.

Молекулярно-динамическое моделирование по новой методике позволило изучить атомную структуру и физико-химические превращения в объеме свинцово-силикатных стекол и понять пространственную структуру этих стекол (рисунок 1.8) [40].

Для свинцово-силикатной системы асимметрия атомов, окружающих свинец, является необходимым условием формирования стекла [43]. Относительно межатомных расстояний и координационных чисел однозначность понимания отсутствует. Плотность состояний валентной зоны для стекол Pb_x(SiO₂)_(1-x) вычислена в работе [44] с помощью простой модельной структуры, воспроизводящей неупорядоченную структуру этих стекол.

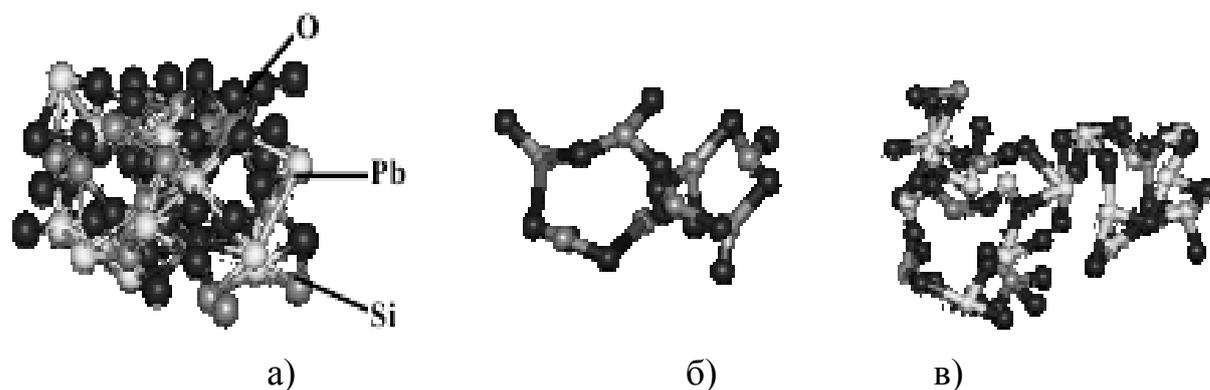


Рисунок 1.8 – Структуры в свинцово-силикатном стекле: а) вид пористой структуры стекла; б) кремний-кислородные цепочки с пирамидами SiO_4 ; в) свинцово-кислородные цепочки с пирамидами SiO_4 [40]

В работах [45, 46] исследована временная зависимость тока проводимости при различных напряжениях и полярностях на образцах, полученных при различных условиях отжига. В результате авторы [45] установили, что процесс релаксации в свинцово-силикатных стеклах, восстановленных в разной степени, включает две стадии. Первая завершается за 4–5 часов, а вторая стадия длится 20–25 часов. Кроме этого, в восстановленных стеклах имеются центры – источники носителей зарядов [45].

В [47] с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа выявлено, что в стекле С87-2 изменение концентраций восстановленного свинца и оксидов кремния зависит от режимов технологических обработок. Структура из наноразмерных кластеров металлического свинца, восстановленного не полностью свинца PbO_x , диэлектрического оксида кремния SiO_2 и областей с полупроводниковыми свойствами может рассматриваться как наноразмерные гетеропереходы [47]. В этих гетеропереходах состоит причина нестабильности электрических параметров конечного прибора. Вероятно, эти гетерокластеры и составляют резистивно-эмиссионный слой на поверхности. При этом туннелирование, вероятно, является основным механизмом электропроводности в условиях комнатных температур [47].

В [48–52] методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследован состав поверхностного слоя свинцово-силикатного стекла С78-4 на стадии термоводо-

родного восстановления. В результате авторы [52] установили, что при отжиге в среде аргона при температуре 400 °С состав поверхностного слоя изменяется незначительно (рисунок 1.9), в то время как при восстанавливающем отжиге в водороде (рисунок 1.10) формируется гидроксил свинца, и часть оксида свинца восстанавливается до металлического состояния.

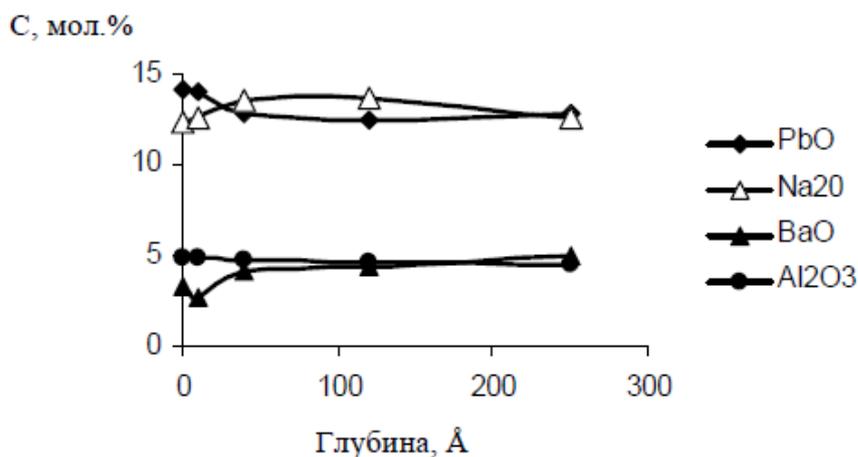


Рисунок 1.9 – Распределение элементов в поверхностном слое стекла С78-4, полученное после отжига в аргонной атмосфере при 400 °С [52]

В работах [53–55] показано, что температура микроканальной пластины в эксплуатации может подняться до 200 °С, при этом возрастающая ионная проводимость уменьшает напряжение на пластине на два порядка величины, отчего резко падает коэффициент усиления пластины. Также установлено, что пограничные и внутренние каналы микроканальных пластин имеют различные значения сопротивления, что связано, предположительно, с градиентом температуры при радиационном нагреве. Кроме того, показано влияние обработки химическими реактивами на морфологию поверхности и проводимость стекол.

В работе [56] рассмотрена возможность создания новой технологии получения микроканальных пластин. Предлагается формирование каналов в пластинах свинцово-силикатного стекла С87-2 путем фемтосекундной лазерной модификации. Эксперименты работы [56] показывают, что в результате лазерной обработки наблюдается увеличение концентрации катионов свинца в модифицированных областях. Последующий подбор травителей и травление этих областей даст возможность получения регулярных каналов в пластинах.

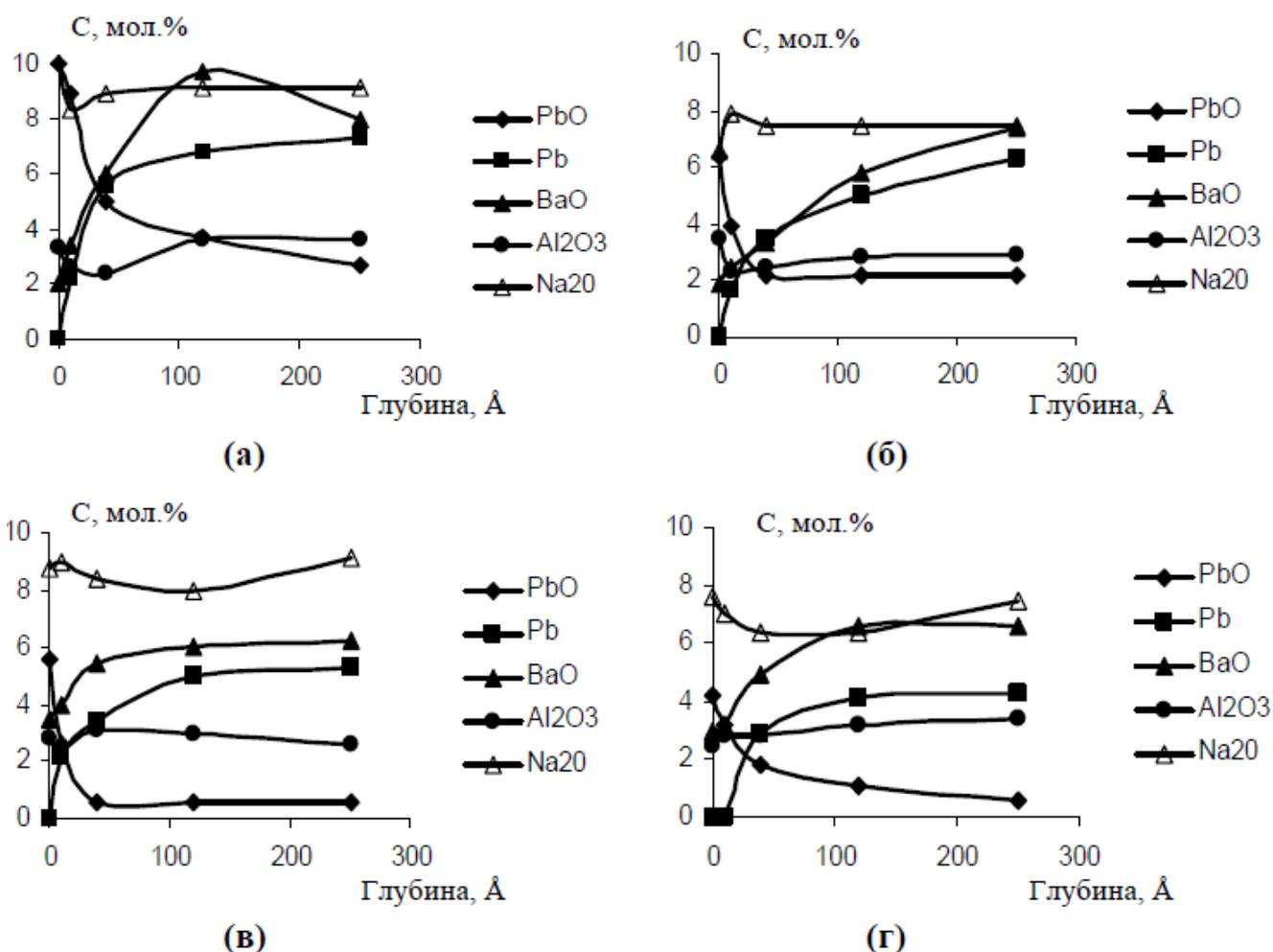


Рисунок 1.10 – Распределения элементов в поверхностном слое стекла С78-4 после отжига в водороде при: а – 375; б – 400; в – 425; г – 475 °С [52]

Выводы к главе 1

1. Из проведенного анализа литературных источников, посвященных исследованию свойств стекол, применяемых в электронной технике, следует, что в настоящее время недостаточно изучено влияния электрических и тепловых воздействий на структурные и фазовые изменения и, соответственно, влияние этих воздействий на электрофизические свойства специальных стекол, применяемых в электронике, в частности, свинцово-силикатных стекол С-78-4, С87-2 и боратно-бариевого стекла С-78-5, функциональные свойства которых используются в изделиях электронной техники.

2. Применение существующей в термодинамике классической теории образования новой кристаллической фазы и ее роста для разработки описаний процессов выделения кристаллических фаз, применительно для стекол, используемых в электронной технике, а также для расчета критических размеров новой фазы и роста наноразмерных кристаллических фаз из аморфного раствора стекла является правомерным.

Глава 2. Аппаратура и методики изучения структуры, электрических и оптических свойств функциональных стекол

Для исследования изменений электрофизических, оптических и диффузионных свойств стекол и структурных изменений при воздействиях изотермических отжигов в различных термодинамических условиях были созданы установки и устройства, а также использованы современные стандартные установки, для исследований свойств, состава и структуры образцов, а также морфологии поверхности.

В современных системах ночного видения в качестве электронно-оптических преобразователей и усилителей слабого изображения применяются микроканальные пластины, при их изготовлении в качестве основных материалов используются стекла свинцово-силикатной и боратно-бариевой систем. Надежность и долговечность конечных приборов существенным образом зависят от физико-химических и электрофизических свойств этих стекол.

В этой главе описаны методики, использованные для изучения структурных, фазовых и электрофизических свойств стекол после различных термодинамических обработок.

2.1 Аппаратура для изучения структурных и фазовых изменений в стеклах рентгеновскими методами

Фазовый состав исследованных образцов изучался на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-6 (рисунок 2.1) [57], а элементный состав стекол контролировался рентгеновским спектрометром Spectroscan. Обе установки относятся к ЦКП «Рентгенодиагностика» Кабардино-Балкарского государственного университета.

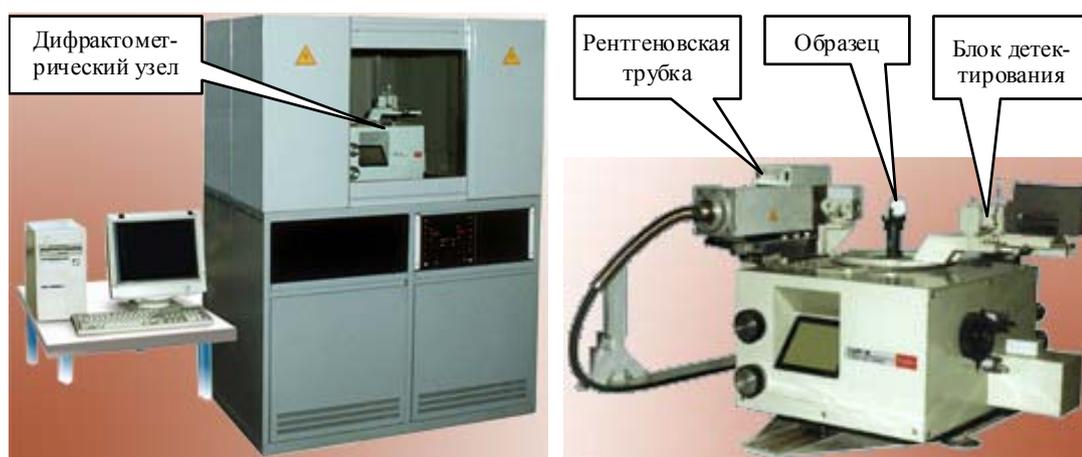


Рисунок 2.1 – Рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-6 и дифрактометрический узел с гониометром [57]

Источником характеристического излучения в дифрактометре ДРОН-6 во всех экспериментах, приведенных в настоящей работе, являлась рентгеновская трубка 2,5 БСВ 27-Cu с медным анодом, длина волны излучения которой составляет $1,54051 \text{ \AA}$.

В ДРОН-6 применена фокусировка рентгеновского пучка по Бреггу-Брентано. По этой схеме в центре окружности гониометра находится плоский образец, а фокус источника излучения и входная щель располагаются на этой окружности [57].

Дифракционная картина регистрируется во время синхронизированных вращений образца и детектора вокруг оси гониометра, при этом угловая скорость детектора вдвое больше скорости вращения образца [57].

Получаемая спектрограмма является зависимостью интенсивности дифрагированного рентгеновского сигнала от дифракционного угла 2θ . Эта дифрактограмма содержит фоновый сигнал и набор дифракционных пиков. Количество пиков, их расположение и интенсивности зависят от атомной структуры кристалла, от которого регистрируется дифракция. Для многофазного образца происходит наложение рентгенограмм индивидуальных фаз образца. По набору пиков можно сделать заключение о наличии определенных фаз в образце. Отражение излучения от плоского монокристалла, амплитудная дискриминация принятого сигнала со

сцинтилляционным счетчиком и применение селективных фильтров поглощения осуществляют монохроматизацию спектра.

Функция разрешения дифрактометра была определена из анализа дифрактограммы рассеяния рентгеновского излучения линий $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ на стандартном порошковом образце LaB_6 . Так как в реальном эксперименте при рассеянии на наночастицах наблюдаемый экспериментальный упругий пик является сверткой инструментального разрешения с функцией отклика исследуемого объекта, то для определения размера наночастиц проводилась процедура деконволюции, то есть учитывался вклад разрешения в общее уширение брэгговских пиков.

Управление всеми функциями дифрактометра, регистрация данных и обработка первичных результатов измерений производится ПК в составе дифрактометра. Поставляемое совместно с аппаратной частью программное обеспечение реализует методическое и математическое определение характеристик рентгенодифракционных пиков.

На первом этапе обработки находятся первая и вторая сглаженные производные, и с их помощью производится выделение фона и расположение максимумов. Для выделения фона он аппроксимируется полиномами до седьмой степени. Характеристики пиков уточняются на втором этапе обработки с помощью методов подбора профиля. Подбор профиля реализуется нелинейным методом наименьших квадратов, в результате чего асимметричная дублетная функция аппроксимирует профиль пика. В полученные значения углов дифракции 2θ вводятся поправки по внешнему или по внутреннему стандарту. Для идентификации кристаллических фаз использовалась картотека, содержащая более 80000 карточек кристаллических фаз. Выявленные в исследовании пики сопоставляются с данными из картотеки, и фазы идентифицируются по совпадению набора выявленных пиков и их амплитудных соотношений с соответствующими данными карточек. Точность оценки количественного состава при валовом анализе составляет, в общем случае, $\sim 1\%$.

2.2 Методика количественной оценки фаз, имеющих общий максимум на рентгенограмме

Рентгенограммы, полученные в наших экспериментах, хорошо аппроксимируются наложением распределений плотностей вероятностей Гаусса и Коши, которое имеет вид:

$$f(x, d, \beta) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-d}{\beta}\right)^2\right] + \frac{1}{2\beta} \exp\left(-\frac{|x-d|}{\beta}\right) \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, соответствующее общему пику на рентгенограмме; β – полуширина общего пика; x – текущая координата межплоскостного расстояния.

Аналогичные функции можно записать для каждого индивидуально пика, попавшего под общий, например, для i -го пика выражение будет иметь вид

$$f_i(x, d_i, \beta_i) = \frac{1}{\beta_i\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-d_i}{\beta_i}\right)^2\right] + \frac{1}{2\beta_i} \exp\left(-\frac{|x-d_i|}{\beta_i}\right),$$

где d_i – межплоскостное расстояние, соответствующее i -му пику на рентгенограмме, попавшему под общий максимум; β_i – полуширина i -го пика.

Тогда суммарный пик будет иметь вид

$$f_i(x, d_i, \beta_i) = f_1(x, d_1, \beta_1) + f_2(x, d_2, \beta_2). \quad (2.2)$$

Таким образом, для каждого максимума на рентгенограмме можно составить подобные функции, и полную картину рентгенограммы можно восстановить, суммируя все n функции, т.е.

$$f(x, d, \beta) = \sum_{i=1}^n f_i(x, d_i, \beta_i). \quad (2.3)$$

Предполагая, что под каждым максимумом располагаются, по крайней мере, два пика с высотами h_1 и h_2 для двух различных фаз, проведена оценка количественного соотношения этих фаз. Для этого по известным межплоскостным рас-

стояниям пиков, попадающих под общий максимум, и значением d , соответствующем общему максимуму, определяется соотношение высот этих пиков. Принимая отношение высот за отношение концентраций, сначала определяются пределы функции:

$$h_1 = \lim_{x \rightarrow d_1} \left[\frac{1}{\beta_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - d_1}{\beta_1} \right)^2 \right] + \frac{1}{2\beta_1} \exp \left(-\frac{|x - d_1|}{\beta_1} \right) \right] = \frac{\sqrt{2} + \sqrt{\pi}}{2\beta_1 \sqrt{\pi}}.$$

С другой стороны значения h_1 и h_2 можно оценить, используя значение d из рентгенограммы и представляя его в виде соотношения

$$d = \frac{d_1 h_1(\beta_1) + d_2 h_2(\beta_2)}{h_1(\beta_1) + h_2(\beta_2)}$$

Отсюда, принимая, что $h_1 + h_2 = 1$, из последнего выражения получим значения h_1 и h_2 в виде

$$h_1 = \frac{d - d_2}{d_1 - d_2} \text{ и } h_2 = \frac{d_1 - d}{d_1 - d_2}.$$

Тогда концентрацию компонентов можно приближенно оценить с помощью соотношения

$$c_1 = \frac{h_1}{h_1 + h_2} \text{ и } c_2 = \frac{h_2}{h_1 + h_2}.$$

2.3 Методика расчета размеров нанокристаллических образований в стеклах по результатам рентгеноструктурного анализа

Формулу, связывающую размер блоков с дифракционным уширением, получил Шеррер П. [58].

Из анализа интерференционной функции, в соответствии с [58], следует, что ширина интерференционного максимума ΔA обратно пропорциональна числу элементарных ячеек N_i вдоль главного j -го кристаллографического направления. Полуширина (ширина максимума на половине высоты) равна

$$(\Delta A_j)_{1/2} = 2\pi/N_j.$$

Интерференционная кривая аппроксимируется равнобедренным треугольником с основанием ΔA_j . Ранее принималось, что

$$A_j = \chi(a_j, s - s_0),$$

где $\chi = 2\pi/\lambda$; a_j – вектор j -й трансляции; s – единичный вектор в направлении первичного пучка. Поэтому

$$A_j = (2\pi/\lambda)(a_j, s - s_0) = 2\pi[a_j, (s - s_0)/\lambda] = 2\pi(a_j H). \quad (2.4)$$

Учитывая, что $|H| = 2 \sin \vartheta / \lambda$ и дифференцируя выражения (2.4) получаем

$$\Delta A_j = 2\pi \Delta(a_j H) = 2\pi |a_j| \Delta |H| \cos a_j H.$$

После подстановки в полученное выражение $\Delta |H| = 2\Delta \vartheta \cos \vartheta / \lambda$ имеем

$$2\pi/N_j = (\Delta A_j)_{1/2} = 2\pi |a_{jH}| (2\Delta \vartheta \cos \vartheta / \lambda) \cos a_j H,$$

но $|a_j| N_j = l_j$ где l_j – размер кристаллита в тангенциальном направлении; $l_j \cos a_j H = L$, где L – размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости. Тогда получим формулу Селякова–Шеррера:

$$\Delta(2\vartheta)_{1/2} = \lambda / (L \cos \vartheta). \quad (2.5)$$

Обычно промер ширины линии ведется на половине высоты (полуширина линии), поэтому величина $\beta_{1/2}$ истинного дифракционного уширения записывается в виде

$$\beta_{1/2} = \Delta(2\vartheta)_{1/2} = 0,94\lambda / (L \cos \vartheta), \quad (2.6)$$

(для кубических кристаллов).

Брэгг предложил несколько иную величину константы [59]:

$$\beta_{1/2} = 0,89\lambda / (L \cos \vartheta). \quad (2.7)$$

Величина константы зависит от способа, которым определены уширение линии и формы кристаллитов. Поскольку не все кристаллиты имеют одинаковую форму и размеры, то с достаточной точностью константу можно считать равной единице.

Если в образце присутствуют только микроискажения, то их величина определяется по формуле

$$(\Delta d/d)_{HKL} = \beta / (4tg\vartheta_{HKL}). \quad (2.8)$$

Когда микроискажения и мелкодисперсность одновременно вызывают уширение линий в изучаемом материале, то учитывают, что

$$\beta = nm \int_{-\infty}^{+\infty} N(x)M(x)dx, \quad (2.9)$$

где $N(x)$ – функция, учитывающая только микроискажения; $M(x)$ – функция, учитывающая только мелкодисперсность; а n и m – величины уширений от первой и второй причины, соответственно.

Для металлов, имеющих кубическую структуру, $N(x)$ и $M(x)$ можно аппроксимировать как:

$$M(x) = 1/(1 + ax^2) \text{ и } N(x) = 1/(1 + \gamma x^2).$$

Если подставить последние выражения в уравнение (2.9), то

$$\beta = (m + 2n)^2 / (m + 4n). \quad (2.10)$$

В тех случаях, когда дифрактограмма содержит две линии, можно записать, что:

$$\beta_1 = (m_1 + 2n_1)^2 / (m_1 + 4n_1); \quad (2.11)$$

$$\beta_2 = (m_2 + 2n_2)^2 / (m_2 + 4n_2). \quad (2.12)$$

Из (2.11) и (2.12) легко получается, что

$$m_2/m_1 = \cos \vartheta_1 / \cos \vartheta_2, \quad (2.13)$$

$$n_2/n_1 = \operatorname{tg} \vartheta_2 / \operatorname{tg} \vartheta_1. \quad (2.14)$$

Если (2.11–2.14) решить совместно, то можно найти m_1/β_1 и n_2/β_2 . Найти эти отношения можно, если построить графики $m_1/\beta_1 = f(\beta_1/\beta_2)$ и $n_2/\beta_2 = f(\beta_1/\beta_2)$; при этом β_1 и β_2 находятся методами аппроксимации. Если m_1 и n_2 определены, можно вычислить

$$D_{HKL} = 0,94 / (m_1 \cos \vartheta_1) \text{ и } \Delta d/d = n_2 / (4 \operatorname{tg} \vartheta_2). \quad (2.15)$$

Например, методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ) совместно с методом рентгенофазового анализа исследовалось формирование наноструктурированного материала на основе активированного силикатного стекла [60].

Применение РМУ для изучения стекол и некоторых иных неупорядоченных систем было описано в [61–64].

Дополнительное рассеяние рентгеновских лучей может происходить на кристаллических и на рентгеноаморфных частицах, если электронная плотность этих частиц будет отличаться от плотности матричного стекла. При РМУ зависимость интенсивности от углов рассеяния одинаковыми частицами произвольной формы с некоторым приближением можно представить как

$$I(s) \cong Nn^2 \exp(-s^2 R_g^2 / 3) \text{ при } s^2 R_g^2 \ll 1, \quad (2.16)$$

где R_g – так называемый радиус инерции частицы; N – число частиц; n – число электронов, принимающих участие в рассеянии на единичной частице; $s = 4\pi \sin(\varphi/2)/\lambda$; φ – угол рассеяния рентгеновского излучения; λ – рентгеновская длина волны излучения. Уравнение (2.16) позволяет вычислить для частиц радиус инерции (радиус Гинье) [65], а также размеры частиц, при условии, что их геометрическая форма известна. Размер частиц нами определялся в допущении, что рассеяние происходит на монодисперсных сферах с $R = 1,29 R_g$.

Средний квадрат разности плотностей электронов фаз $\langle (\Delta\rho)^2 \rangle$ является существенным параметром системы. Если в системе две фазы, то

$$\langle (\Delta\rho)^2 \rangle = (\rho_1 - \rho_2)^2 w_1 w_2, \quad (2.17)$$

где ρ_1 и ρ_2 – электронные плотности, а w_1 и w_2 – относительные объемы фаз.

Величина среднего квадрата разности плотностей электронов может быть определена в виде:

$$\langle (\Delta\rho)^2 \rangle = \frac{1}{4\pi^2\nu} \int_0^\infty sI(s) ds, \quad (2.18)$$

где ν – объем частицы, а $I(s)$ – интенсивность рассеяния в малоугловом режиме при допущении, что первичный пучок «бесконечно высокий».

2.4 Аппаратура для изучения морфологии поверхности стекол методом сканирующей зондовой микроскопии

Для изучения морфологии поверхности и получения 2D- и 3D-изображений исследованных образцов использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro фирмы НТ МДТ (рисунок 2.2), а также металлографические оптические микроскопы.



Рисунок 2.2 – Внешний вид сканирующего зондового микроскопа Solver Pro фирмы НТ МДТ

2.5 Методика измерения оптических свойств стекол с помощью спектрофотометра СФ-26 и микроскопа-спектрофотометра МСФУ

Оптические свойства исследованных стекол изучали спектрофотометром СФ-26 [66]. Он предназначен для измерения коэффициентов пропускания образцов в твердом и в жидком состоянии. Спектральный диапазон прибора от 186 до 1100 нм. Рисунок 2.3 показывает внешний вид спектрофотометра и его оптическую схему.

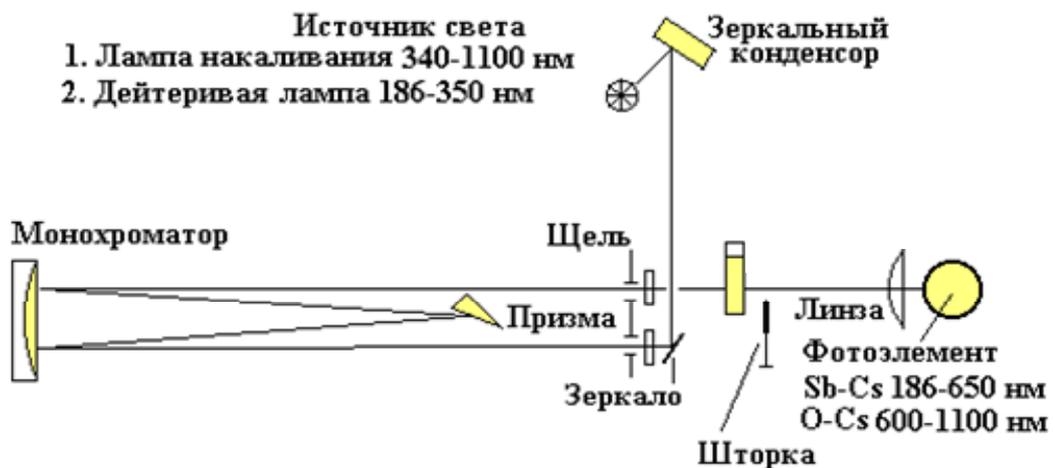


Рисунок 2.3 – Внешний вид и оптическая схема прибора СФ-26

Устройство спектрофотометра СФ-26. Основой спектрофотометра является призмный монохроматор. Кроме этого, СФ-26 содержит измерительную

часть, кюветное отделение, камеры с фотоприемниками, осветители с источниками излучения и стабилизаторами их питания.

Монохроматор прибора имеет автоколлимационную оптическую схему. В СФ-26 предусмотрено два источника света. Излучение от одного из источников поступает на зеркальный конденсор, далее на плоское поворотное зеркало, после чего изображение источника формируется в плоскости линзы вблизи входной щели. Пройдя входную щель и отразившись от зеркального объектива параллельный световой поток попадает на диспергирующую призму. В призме пучок отражается от алюминированной грани, после чего выходит из призмы. Диспергированный на призме световой пучок поступает в обратном направлении на зеркальный объектив, которым фокусируется на выходной щели. Вращением призмы изменяется длина волны монохроматического излучения, которое попадает на выходную щель. Далее, с помощью вспомогательной линзы монохроматический световой пучок проходит через образец. После образца этот пучок через фокусирующую линзу и поворотное зеркало собирается на одном из двух фотоэлементов.

Объектив выполнен в виде сферического зеркала с фокусным расстоянием 500 мм. Преломляющий угол светоразлагающей призмы составляет 30° . Призма и все линзы имеют высокий коэффициент пропускания в УФ-области, поскольку изготовлены из кварцевого стекла.

Для расширения спектра в приборе используются два фотоэлемента с разными диапазонами чувствительности и два источника света, каждый со своим сплошным спектром излучения. Первый фотоэлемент – сурьмяно-цезиевый, имеет на входе кварцевое окно. Его диапазон чувствительности от 186 до 650 нм. Второй фотоэлемент – кислородно-цезиевый, его диапазон чувствительности от 600 до 1200 нм. Дейтериевая дуговая лампа, благодаря ее сплошному спектру, работает в диапазоне от 186 до 350 нм. Лампа накаливания используется в диапазоне от 340 до 1100 нм. Для градуировки шкалы длин волн используется дуговая лампа ртутно-гелиевого заполнения.

Входная и выходная щели конструктивно совмещены, расположены в пространстве одна над другой, и их раскрытие происходит одновременно. Ножи щелей имеют искривление для компенсации кривизны спектральных линий.

Частичное поглощение света кислородом воздуха для длин волн от 186 до 200 нм устраняется продувкой оптических полостей прибора сухим азотом.

Кюветное отделение, в которое помещаются образцы, находится между выходной оптической щелью и камерой фотоэлементов.

Все полученные дисперсионные зависимости (коэффициенты пропускания, отражения, поглощения) были продублированы на микроскопе-спектрофотометре МСФУ (рисунок 2.4). Микроскоп-спектрофотометр МСФУ предназначен для исследований в проходящем и отраженном свете, а также в широком диапазоне видимой люминесценции.



Рисунок 2.4 – Внешний вид микроскопа-спектрофотометра МСФУ

Управление прибором осуществляется компьютером по программе, входящей в состав прибора. Микроскоп характеризуется широкими функциональными возможностями. Программное обеспечение позволяет управлять монохроматором прибора с широким выбором скоростей изменения длин волн. Результаты фото-

метрирования могут сразу быть подвергнуты математической обработке. Координаты цветности и координаты цвета исследуемых объектов могут быть определены автоматически. Поддерживается банк данных с автоматическим поиском по цветовым характеристикам объектов.

Микроскоп может использоваться в качестве универсального цветоанализатора, определяющего цветовые характеристики микрообъектов либо микроучастков макроскопических объектов с выдачей результатов в колориметрических системах XYZ и CJELAB.

2.6 Измерение коэффициентов пропускания

Спектральные коэффициенты пропускания τ исследуемого образца, как это общепринято, вычислялись как отношение интенсивности прошедшего через измеряемый образец потока излучения I на данной длине волны, к интенсивности потока I_0 той же длины волны, прошедшего через промежуток воздуха

$$\tau = \frac{I}{I_0}.$$

В поток излучения при одной и той же рабочей ширине щели b вводятся поочередно измеряемый образец и контрольный промежуток воздуха. Интенсивность излучения в каждом случае фиксируется цифровым вольтметром. При измерениях I и I_0 учитывается дрейф нуля усилителя, и в результаты вводится его компенсация.

Для образцов с высокими значениями поглощения (τ порядка 10^{-6}), когда интенсивности потока I оказывается недостаточно для достоверного отсчета, устанавливается щель большей ширины b^* . В этих случаях пропускание

$$\tau = \frac{I}{I_0} \left(\frac{b}{b^*} \right)^2.$$

Используя полученное значение τ рассчитывается коэффициент поглощения вещества α :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \tau,$$

где d – толщина образца в сантиметрах.

2.7 Установка и методика измерения электропроводности с использованием постоянного тока

Электропроводность на постоянном токе измерялась на основе подходов и методик для электрометрических измерений [67, 68]. Все подобные методики предусматривают электрометрический охранный электрод, благодаря которому происходит разделение объемной (или истинной) и поверхностной составляющих общей проводимости образца. Измерения проводились в вакууме, чтобы предотвратить замыкания измерительной цепи через малые воздушные зазоры и для предохранения контактной металлизации от окисления.

Удельная электропроводность стекол и эффекты электромассопереноса изучались на собранной нами оригинальной установке (рисунок 2.5). Установка включает рабочую камеру, устройства откачки и средства собственно измерения электропроводности. Измерительная ячейка показана отдельно на рисунке 2.6. Электрофизические параметры изучались в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. или в газовой среде контролируемого состава. Допустимые температуры – до 600 °С. Установка позволяет проводить исследования не только диэлектриков, но также и проводниковых и полупроводниковых материалов.

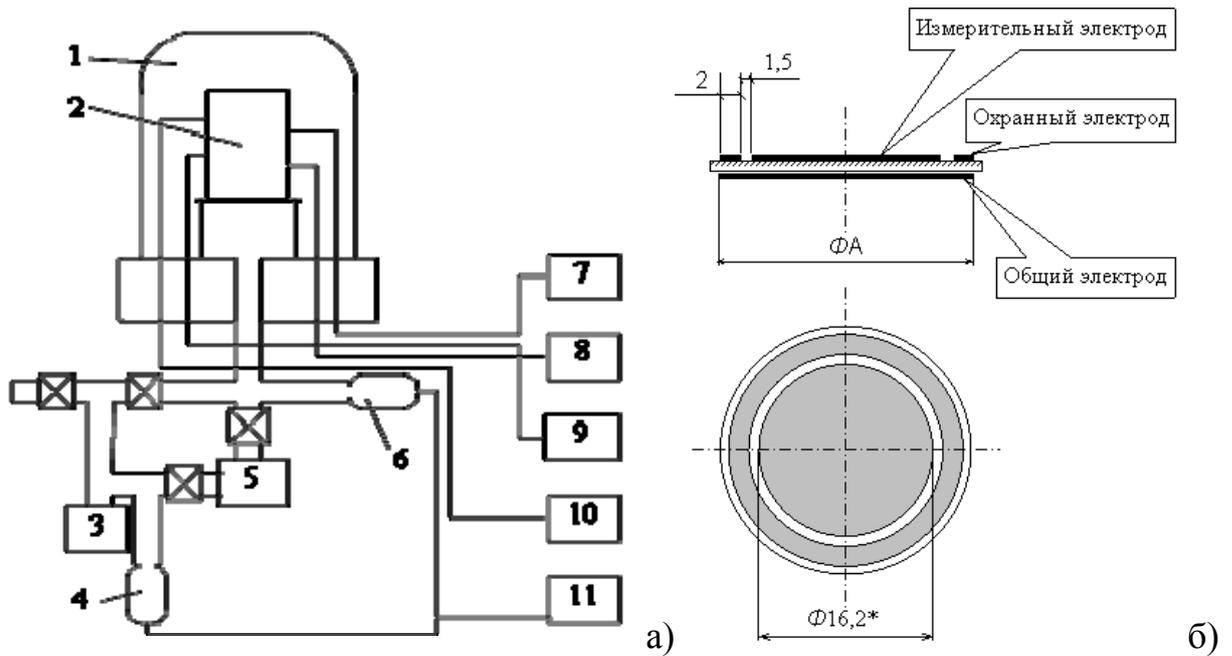


Рисунок 2.5 – а) блок-схема установки измерения электропроводности: 1 – камера; 2 – измерительная ячейка; 3, 5 – устройства откачки; 4, 6, 11 – вакуумметры; 7 – термометр; 8 – источник тестового напряжения; 9 – измеритель малых токов; 10 – нагреватель; б) образец с электродами

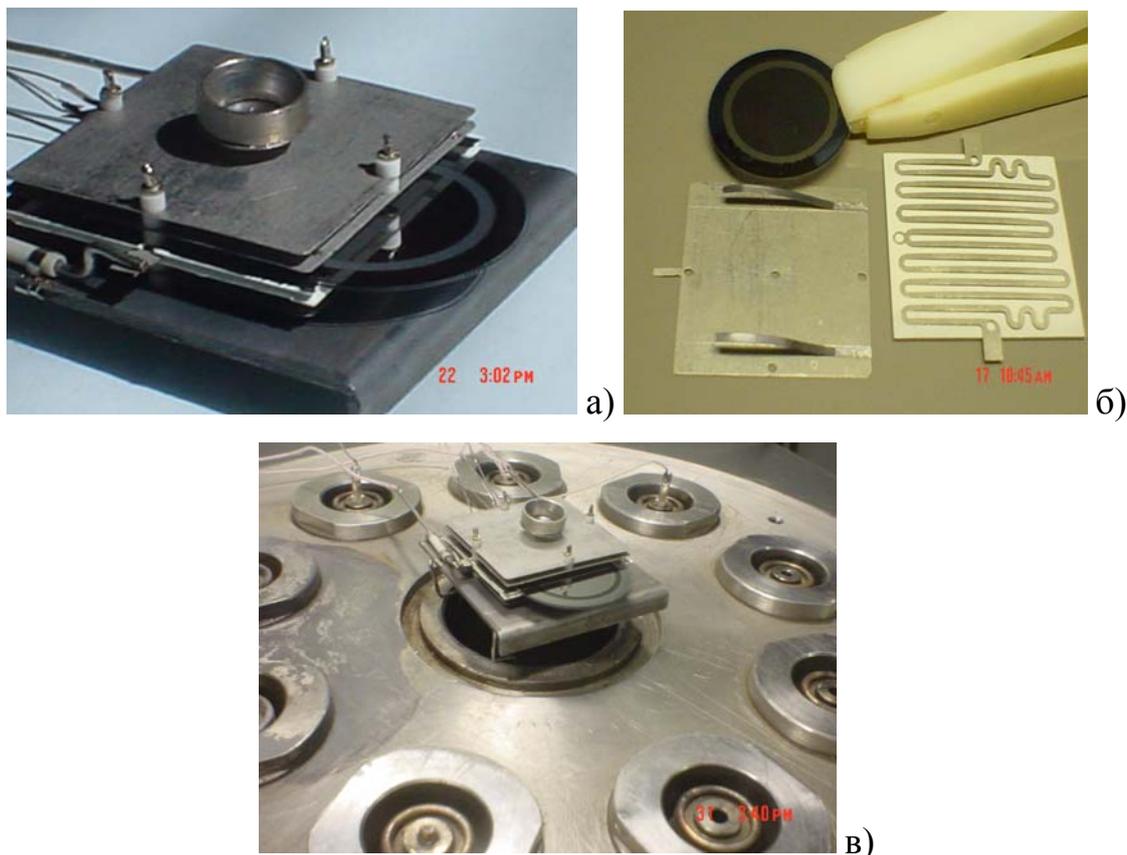


Рисунок 2.6 – а) подсобранная ячейка для изучения электропроводности; б) контактная пластина охранного электрода и нагревательный элемент; в) измерительная ячейка

Нихромовый нагреватель (рисунок 2.6, б) изготовлен из фольги электрохимическим травлением. Толщина нагревателя – 100 мкм. Нагреватель питался стабилизированным током. Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары. На рисунке 2.7 показаны схема электрометрического измерения и схема ячейки. Ячейка с образцом устанавливалась в вакуумной камере (рисунок 2.6, в). Образец 3 (рисунок 2.7, б) помещался в ячейку так, чтобы дугообразные пружины контактной пластины 2 входили в контакт с кольцевым охранным электродом образца. Медная теплоотводящая пластина 4 предназначена для выравнивания температурного поля образца.

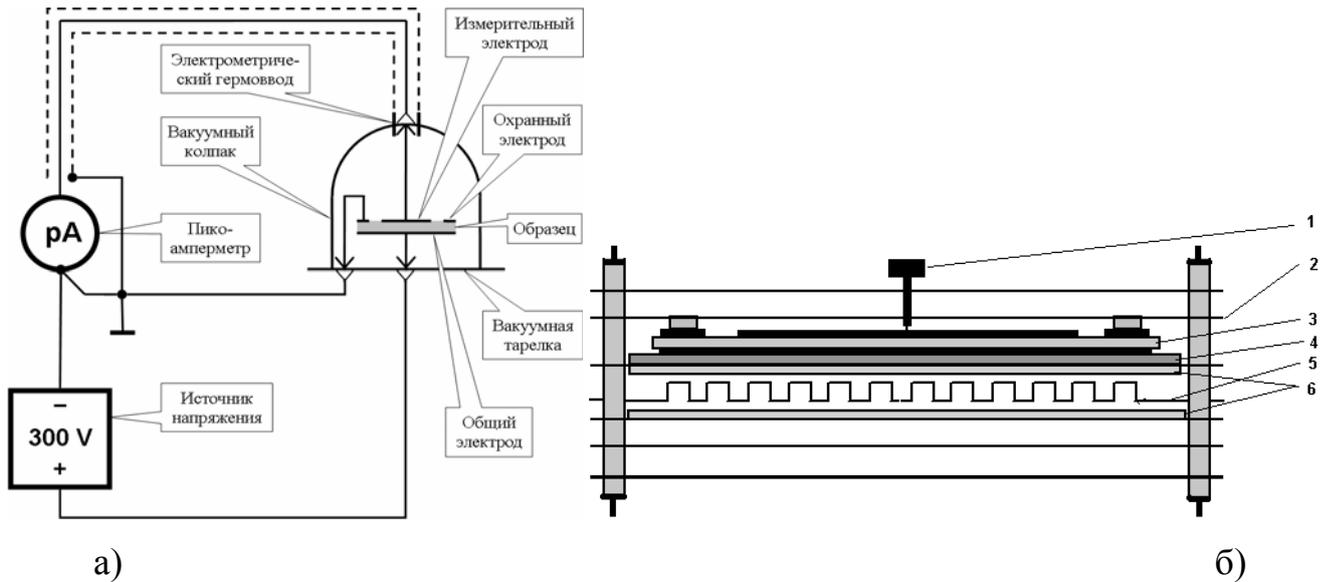


Рисунок 2.7 – Схема электрометрического измерения (а) и схематический эскиз измерительной ячейки (б): 1 – электрометрический контакт; 2 – контакт к охранному электроду; 3 – образец; 4 – медный теплоотвод; 5 – нагреватель; 6 – полиборондовые изоляторы

Измерительная камера откачивалась до 10^{-5} мм рт. ст. Электрометрические измерения проводились в соответствии со схемой на рисунке 2.7, а. Чувствительность электрометрического измерителя тока составляла 10^{-13} А. Измерительное напряжение на образец подавалось от созданного нами стабилизатора [69].

Напряжение между общим и охранным электродами составляло около 300 В. Ток, протекающий через объем измеряемого образца, снимался с электрометрического (центрального) электрода. Абсолютная проводимость образца вычислялась как отношение измеренного тока к величине тестового напряжения.

Если в кристаллах ионных проводников электропроводность осуществляется ионами щелочных металлов, то проявляется эффект электропереноса. В большинстве случаев это натрий. Этот эффект приводит к обеднению щелочными атомами области образца, прилегающей к аноду. Последнее является причиной уменьшения электропроводности за счет увеличения сопротивления области образца, прилегающей к аноду. Если поляризация обратима, то есть при отключении напряжения от образца она релаксирует, то, для обратимости массопереноса, необходимо ток через образец пропускать во взаимнообратных направлениях.

Для того чтобы устранить или значительно ослабить вклады этих эффектов поляризации и электропереноса в измеренные значения электропроводности, измерения проводились по методике знакопеременного (знакопеременного) тестового напряжения. К измеряемому образцу поочередно прикладывается напряжение противоположной полярности, чтобы суммарный заряд, пропущенный через образец, был равен нулю.

2.8 Образцы для исследования

Изучались стекла электронной техники: свинцово-силикатные С87-2 и С78-4, а также боратно-бариевое С78-5.

В таблице 2.1 показаны исходные составы исследованных стекол. Говоря о составах стекол, необходимо учитывать, что только для заготовок одной технологической партии (одной варки) возможно точное поддержание состава, а, следовательно, и точное поддержание параметров стекла.

Таблица 2.1 – Исходные составы стекол и приведенные содержания металлических компонент [33]

Оксид	С87-2		С78-4		С78-5	
	масс. % оксида	масс. % Me, приведенный	масс. % оксида	масс. % Me, приведенный	масс. % оксида	масс. % Me, приведенный
SiO ₂	40,2	26,4	36,8	23,4	2,2	3,2
PbO	41	53,3	54	67,9		0,0
B ₂ O ₃					57,8	
Na ₂ O	7	7,3	0,5	0,5		0,0
K ₂ O		0,0	1,7	1,9	8,2	21,0
BaO	7	8,8	3	3,6	19,0	52,5
CaO		0,0		0,0	3,5	7,7
Al ₂ O ₃	3,5	2,6	2	1,4	8,8	14,4
Bi ₂ O ₃	1	1,3	1	1,2		
As ₂ O ₃	0,3	0,3		0,0	0,5	1,17
Всего	100	100	100	100	100	100

Основные механические свойства изученных стекол приведены в таблице 2.2 [33].

Таблица 2.2 – Некоторые свойства исследованных стекол [33]

Параметр, ед. измерен.	Обозначения	Стекло		
		C78-5	C87-2	C78-4
Плотность, г/см ³	d	2,56	3,84	
ТКЛ при 20–300 °С, 10 ⁻⁷ °С ⁻¹	α	79±1,5	92±2	78±2
T_g (lgn=13,2 П), °С		500±5	445±5	410±5
T_{sp} (lgn=14,5 П), °С		460	400	360
T_{ap} (lgn=13,0 П), °С		510	450	415
$T_{нд}$ (lgn=11,5 П), °С		570	495	460
Вязкость при 600 °С, П	η_{600}	1,5·10 ⁸	1,2·10 ⁸	2·10 ⁷
Вязкость при 580 °С, П	η_{580}	2·10 ⁹	7·10 ⁸	7·10 ⁷

Для этих стекол нами рассчитаны [70] также модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модуль сдвига и параметр Грюнайзена.

Все исследованные образцы имели форму круглых пластинок диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм.

Часть рентгенодифракционных исследований проводилась на образцах, измельченных до порошкообразного состояния.

Для исследований структурнофазовых превращений в объеме и на поверхности использовались образцы без хромовой металлизации. Образцы без металлизации проходили отжиг в различных условиях (среда, давление, температура, время).

Образцы для измерений, связанных с пропусканием электрического тока, были металлизированы методом термического напыления. Хромовая металлизация включала три осесимметричных электрода. На нижней плоскости сплошной – общий, а на верхней плоскости – измерительный электрод и кольцевой охранный для отведения тока поверхностной проводимости в обход измерителя тока. Эскиз металлизации приведен выше (см. рисунок 2.5).

Выводы к главе 2

1. Для рентгенодифракционного анализа разработана методика количественной оценки содержания фаз, фиксируемых под одним максимумом рентгенограммы.

2. Разработано высокотемпературное, с диапазоном температур эксперимента 20–600 °С, устройство для измерения удельной электропроводности диэлектрических, а также проводниковых и полупроводниковых материалов в вакууме, либо в присутствии воздуха или иных газов.

Глава 3. Влияние изотермических отжигов на электропроводность, электроперенос, структурные, и фазовые изменения в стеклах С78-4, С87-2 и С78-5

В этой главе приведены результаты исследования удельной электропроводности стекол С78-4, С87-2 и С78-5 при пропускании через образец однонаправленного и знакопеременного электрического тока. Рассматриваются образование наноразмерных включений в матрице и их влияние на электроперенос в стеклах, а также структурные и фазовые изменения при длительном изотермическом отжиге. Свинцово-силикатные и боратно-бариевые стекла используются в качестве основных компонентов в технологии изготовления вторично эмиссионных приборов, в частности, микроканальных пластин, оптоволоконных систем передачи данных, для изготовления рентгеновских фокусирующих линз и являются объектом разносторонних исследований [71–74].

3.1 Электропроводность стекол, подвергнутых отжигу

Образцы отжигались изотермически в течение 5 часов при 350, 400, 450 и 500 °С [75–83]. В течение всего времени нагрева и изотермической полки через образец непрерывно проходил измерительный ток. Измерения выполнялись в двух режимах тока, описанных в главе 2.

При однонаправленном токе зависимости проводимости образцов С87-2 и С78-4 однотипны (рисунки 3.1 и 3.2) [75–78, 83]. За время изотермических отжигов при 350 и 400 °С существенных изменений проводимости не происходит. При других температурах электропроводность уменьшается тем быстрее, чем больше температура отжига. Для обоих стекол при температуре отжига 500 °С электропроводность стремится к $\sim 10^{-8}$ См/м.

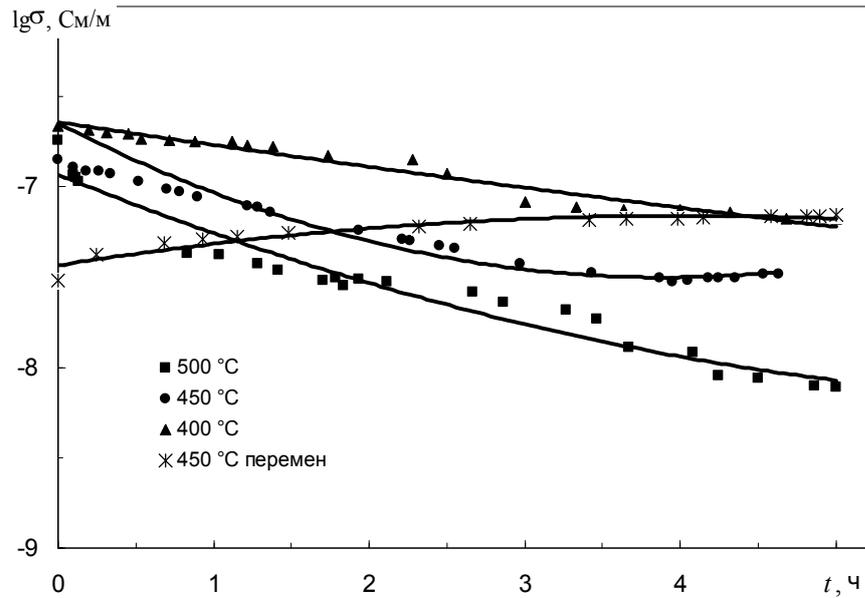


Рисунок 3.1 – Удельная электропроводность стекла С87-2 при вакуумном отжиге: различные температуры с током одного направления и температура 450 °С с чередованием направления тока

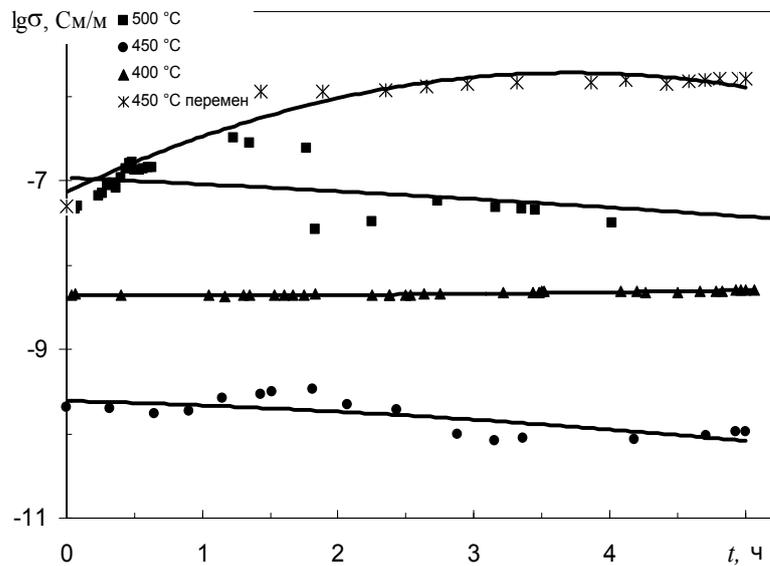


Рисунок 3.2 - Удельная электропроводность стекла С78-4 при вакуумном отжиге: различные температуры с током одного направления и температура 450 °С с чередованием направления тока

При отжиге с пропусканием тока знакопередающего направления электропроводности этих стекол увеличивается. В пользу релаксации говорит выполаживание с течением временем зависимости электропроводности от времени.

При пропускании тока неизменного направления для образца С78-5 скорость изменения электропроводности была меньше, чем для предыдущих образцов (рисунок 3.3). При этом более высоким температурам соответствуют большие проводимости.

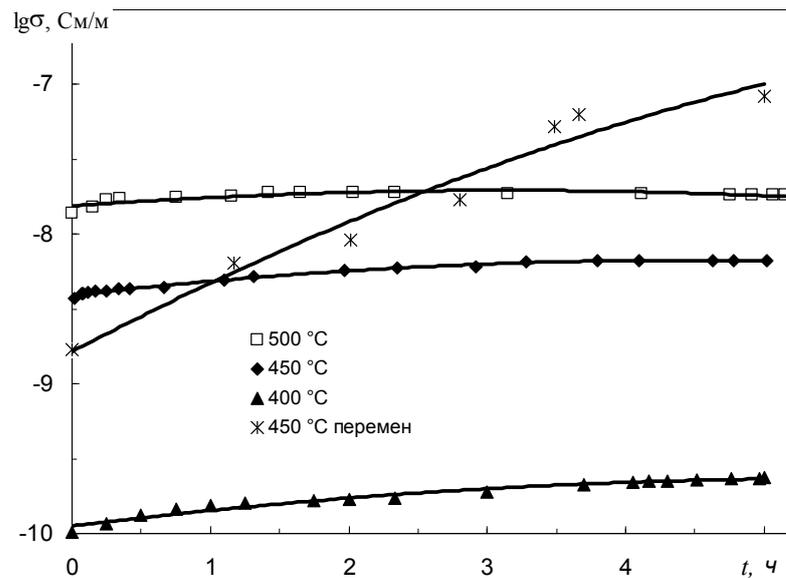


Рисунок 3.3 – Удельная электропроводность стекла С78-5 при вакуумном отжиге: различные температуры с током одного направления и температура 450 °C с чередованием направления тока

Анализ электропроводностей, соответствующих двум режимам пропускания тока, при 450 °C (см. рисунки 3.1–3.3) показывает, что при нагревании до температуры отжига с однонаправленным током электропроводность стекол С87-2 и С78-4 растет, и этот рост приблизительно в 10 раз больше, чем в случае знакопередающего тока. По этой причине начальные значения электропроводностей, соответствующих одинаковым температурам, не совпадают между собой на графиках.

При обоих режимах пропускания тока происходит уменьшение электропроводности, причем, для тока неизменной полярности, оно приблизительно в 10 раз

более значительное. Суммарный электрический заряд, прошедший через образец при однонаправленном токе, составил $5,6 \cdot 10^{-2}$ Кл. Следовательно, при однонаправленном токе температура и электроперенос имеют значительное влияние на электропроводность и на образование новых фаз в стекле. При токе переменной полярности перенос самокомпенсируется, так как общий заряд, прошедший за все время эксперимента, равен нулю.

Зависимости (см. рисунки 3.1–3.3) хорошо аппроксимируются квадратичной зависимостью вида $\sigma(t) = at^2 + bt + c$. Например, для стекла С78-2:

$$\sigma(t) = 7,0 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,0 \cdot 10^{-8} t + 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ для } 500 \text{ }^\circ\text{C}; \quad (3.1)$$

$$\sigma(t) = 6,6 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,3 \cdot 10^{-8} t + 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ для } 450 \text{ }^\circ\text{C}; \quad (3.2)$$

$$\sigma(t) = 4,0 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,0 \cdot 10^{-8} t + 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ для } 400 \text{ }^\circ\text{C}; \quad (3.3)$$

$$\sigma(t) = 6,0 \cdot 10^{-13} t^2 - 7,0 \cdot 10^{-12} t + 7,0 \cdot 10^{-11} \text{ для } 350 \text{ }^\circ\text{C}; \quad (3.4)$$

где удельная электропроводность σ указана в сименсах на метр, а время t – в часах.

Для случая знакопеременного тока аналогичное уравнение примет вид:

$$\sigma(t) = -2,0 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,0 \cdot 10^{-8} t + 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ для } 450 \text{ }^\circ\text{C}, \quad (3.5)$$

При непрерывном однонаправленном пропускании электрического тока зависимости, выраженные уравнениями (3.1–3.4), имеют монотонно убывающий характер, то есть коэффициенты $a > 0$, а $b < 0$. Обратные знаки коэффициентов $a < 0$ и $b > 0$ наблюдаются при знакопеременном токе, и проводимость в зависимости от продолжительности отжига возрастает монотонно.

Если уравнения (3.1)–(3.4) и подобные им для других стекол продифференцировать по времени и приравнять эту производную к нулю, то есть $d\sigma/dt = 0$, то можно найти время отжига, необходимое для полной релаксации структуры при данной температуре. Значения коэффициентов в уравнениях аппроксимации и предельные значения времени релаксации приведены в таблице 3.1 для всех трех стекол. Время релаксации как функция температуры отжига для исследованных стекол показано на рисунке 3.4

Таблица 3.1 – Значения коэффициентов в уравнениях аппроксимации и рассчитанное время релаксации в ходе отжига стекол С87-2, С78-4 и С78-5

Стекло	T, °C	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>t</i> , 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	

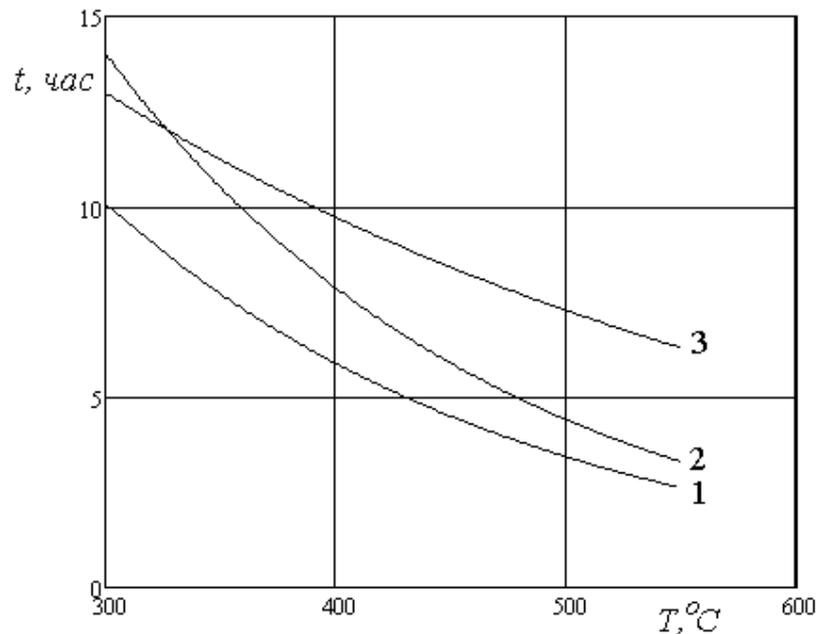


Рисунок 3.4 – Зависимость времени релаксации структуры от температуры отжига образцов при непрерывном однонаправленном токе: 1 – С87-2; 2 – С78-4; 3 – С78-5

Более высокой температуре изотермического отжига соответствует более интенсивный рост проводимости образца в ходе эксперимента. При 500 °C удельная электропроводность стремится к величине $\sim 10^{-8}$ См/м. Растущие нанокристаллы SiO₂, выявленные на рентгеновских спектрах, возможно, определяют конечный уровень электропроводности. Рентгеноструктурные исследования [84–87] подтверждают такую связь.

3.2 Вклад в общую электропроводность электропереноса и образования новых фаз при изотермических отжигах

С использованием полученных экспериментальных результатов временной зависимости удельной электропроводности были рассчитаны вклады электропереноса и образования новой фазы в общую проводимость.

Экспериментальные результаты измерения электропроводности в процессе отжига при температуре 450 °С образцов стекол марок С87-2, С78-4 и С78-5 при однонаправленном и знакопеременном прохождении электрического тока через образец аппроксимируются с хорошей достоверностью уравнениями:

для С87-2

$$\sigma(t) = 7 \cdot 10^{-9} t^2 - 5 \cdot 10^{-8} t + 1 \cdot 10^{-7} - \text{однаправленный ток}, \quad (3.6)$$

$$\sigma_1(t) = -1,57 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,44 \cdot 10^{-8} t + 3,69 \cdot 10^{-8} - \text{знакопеременный ток}; \quad (3.7)$$

для С78-4

$$\sigma(t) = -7 \cdot 10^{-9} t^2 + 2 \cdot 10^{-9} t + 2,0 \cdot 10^{-7} - \text{однаправленный ток}, \quad (3.8)$$

$$\sigma_1(t) = -6,67 \cdot 10^{-8} t^2 + 5,21 \cdot 10^{-7} t + 5,62 \cdot 10^{-7} - \text{знакопеременный ток}; \quad (3.9)$$

для С78-5

$$\sigma(t) = -1 \cdot 10^{-10} t^2 + 1 \cdot 10^{-9} t + 4,0 \cdot 10^{-9} - \text{однаправленный ток}, \quad (3.10)$$

$$\sigma_1(t) = 7,53 \cdot 10^{-9} t^2 - 1,29 \cdot 10^{-8} t + 4,35 \cdot 10^{-9} - \text{знакопеременный ток}. \quad (3.11)$$

Очевидно, разность между временными зависимостями удельной электропроводности при однонаправленном и знакопеременном токе будет связана с электропереносом при однонаправленном токе в процессе отжига, т.е.

$$\sigma_2(t) = \sigma(t) - \sigma_1(t).$$

На рисунке 3.5 представлены зависимости вклада электропереноса в общую удельную электропроводность образцов стекол марок С87-2 (1), С78-5 (2) и С78-4 (3) при температуре отжига 450 °С.

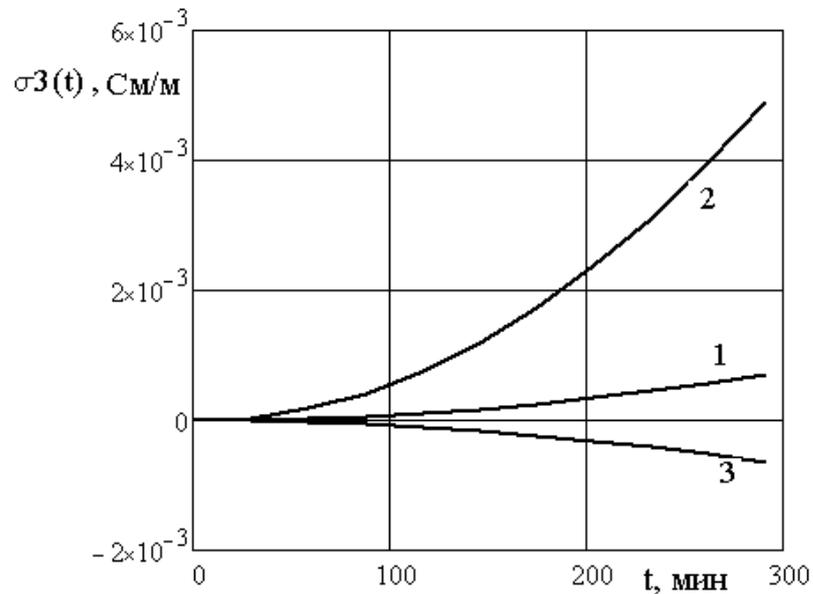


Рисунок 3.5 – Зависимости от времени вклада электропереноса в общую электропроводность при температуре отжига 450 °С: кривая 1 – С87-2; кривая 2 – С78-5; кривая 3 – С78-4

Однонаправленный ток через образец, кроме формирования наноразмерных кристаллофаз, производит перенос ионов носителей заряда в направлении от анода к катоду, что объясняет разницу в электропроводности, наблюдаемую при двух различных режимах тока. При этом основной вклад в электропроводность вносят ионы щелочных металлов калия и натрия, оксиды которых входят в состав исходных стекол.

Аналогично получим вклад, вносимый в удельную электропроводность новыми фазами при изотермическом отжиге. Этот вклад рассчитан по изменению удельной электропроводности при знакопеременном пропускании тока (уравнения (3.7), (3.9) и (3.11)) в процессе отжига при температуре 450 °С от $t=0$ до $t=5$ часов, т.е. $\sigma_3(t) = \sigma_1(t) - \sigma_1(0)$. Тогда уравнения, описывающие вклад новой фазы, можно записать в виде:

$$\text{для С87-2 } \sigma_2(t) = -1,57 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,44 \cdot 10^{-8} t,$$

для С78-4 $\sigma_2(t) = -6,67 \cdot 10^{-8} t^2 + 5,21 \cdot 10^{-7} t$,

для С78-5 $\sigma_2(t) = 7,53 \cdot 10^{-9} t^2 - 1,29 \cdot 10^{-7} t$.

Значения $\sigma_1(0)$, то есть при $t=0$, для трех стекол определяются из уравнений (3.7), (3.9) и (3.11): для С87-2 $\sigma_1(0) = 3,69 \cdot 10^{-8}$ См/м; для С78-4 $\sigma_1(0) = 5,62 \cdot 10^{-7}$ См/м; для С78-5 $\sigma_1(0) = 4,35 \cdot 10^{-9}$ См/м.

На рисунке 3.6 представлены изменения общей удельной электропроводности за счет образования и роста новой фазы в процессе отжига при температуре 450 °С в течение 5 часов в стеклах С78-5, С78-4, С87-2.

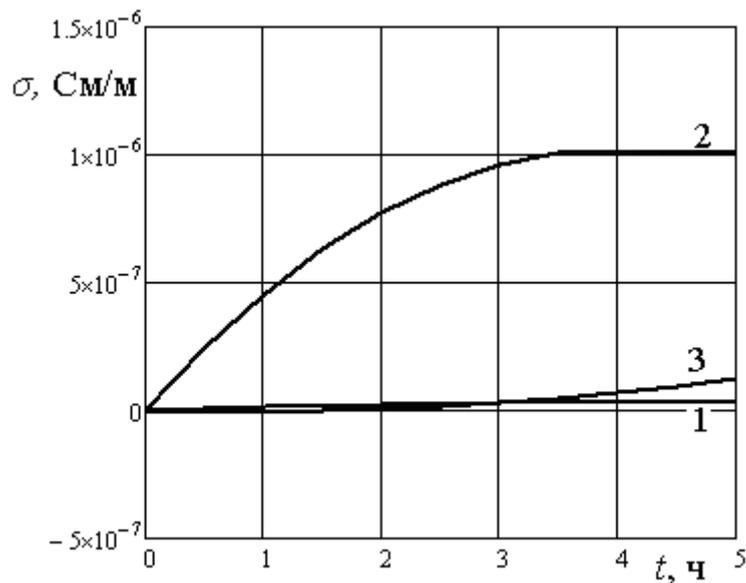


Рисунок 3.6 – Вклад в общую удельную электропроводность образования и роста новой фазы в ходе отжига при температуре 450 °С в стеклах: 1 – С78-5, 2 – С78-4 и 3 – С87-2

Как видно из рисунка, во всех трех стеклах образование новой фазы приводит к увеличению электропроводности. Особенно сильно это проявляется для свинцово-силикатного стекла С78-4 и, вероятно, обусловлено его составом.

3.3 Модель для расчета электропроводности новой фазы, образующейся в стеклах в процессе отжига

Для щелочно-силикатных стекол возможны два подхода в учете того как структура стекла влияет на диффузию ионов щелочных металлов и, соответственно, на электрические свойства: 1) описание неоднородной структуры в отсутствие ликвации с помощью капельной модели; 2) равномерное распределение катионов щелочных металлов с помощью однородной структурной модели.

По первой модели неоднородная проводящая среда описывается как однородная матрица постоянного состава. Считается, что оксид щелочного металла находится в сферических каплях с различным содержанием этого оксида, а капли распределены (рассеяны) в матрице. Все фактические размеры таких капель, а также все фактические расстояния между каплями заменяются на средний радиус капли δ и среднее расстояние $2R$ между центрами капель, соответственно. Затем, средняя сфера радиуса R может быть построена из центра каждой средней капли, и поверхность сферы будет перемещена на расстояние R от центра ближайшей капли. Проводимость каждой части шара определяет электрические свойства среды, а эффективная проводимость шара будет соответствовать средней проводимости.

Задача об эффективном удельном сопротивлении неоднородного шара решена Максвеллом [88], и это решение в терминах проводимости имеет вид:

$$\sigma = \sigma_1 \left(1 + \frac{\nu}{1/(p-1) + (1-\nu)/3} \right) \quad (3.12)$$

где $\nu = (r/R)^3$, $p = \sigma_2/\sigma_1$, а σ , σ_1 и σ_2 - значения электропроводности: σ - среды, σ_1 - внешней ($r \ll \delta \ll R$) и σ_2 - внутренней ($\delta < r$) частей шара. Таким образом, параметр p представляет собой объемную долю рассеянной фазы с электропроводностью σ_2 .

С использованием модели [88] для обобщенной проводимости проведена оценка вклада новых фаз в общую электропроводность стекол. Учитывая, что электропроводность в исследованных стеклах меняется с изменением времени отжига, уравнение (3.12) можно переписать в виде:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) \frac{2\sigma_1(t) + \sigma_2(t) - 2\nu[\sigma_1(t) - \sigma_2(t)]}{2\sigma_1(t) + \sigma_2(t) + \nu[\sigma_1(t) - \sigma_2(t)]}, \quad (3.13)$$

где ν – отношение объемов новой фазы и матрицы. Решая это уравнение относительно электропроводности новой фазы, получим:

$$\sigma_2(t) = \sigma_1(t) \frac{2\sigma_1(t)[2\sigma_1(t) - 2\nu\sigma_1(t) - 2\sigma(t) - \nu\sigma(t)]}{2\sigma(t) - 2\nu\sigma_1(t) - \sigma_1(t) - \nu\sigma(t)}. \quad (3.14)$$

После подстановки в последнее выражение аппроксимирующих уравнений (3.6–3.11) рассчитаны значения удельных электропроводностей частиц новых фаз, образующихся в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5, и построены зависимости электропроводности от двух параметров: времени отжига и объемного соотношения новых фаз и матрицы ν (рисунок 3.7).

Как видно, электропроводность частиц новых фаз, образующихся в свинцово-силикатных стеклах С78-4 и С87-2, имеет проводимость на несколько порядков выше, чем исходное стекло, и, очевидно, это оказывает влияние на общее увеличение проводимости стекол. А в боратно-бариевом стекле С78-5, наоборот, проводимость частиц уменьшается. При увеличении объемного содержания новых фаз относительно мало изменяется проводимость материала.

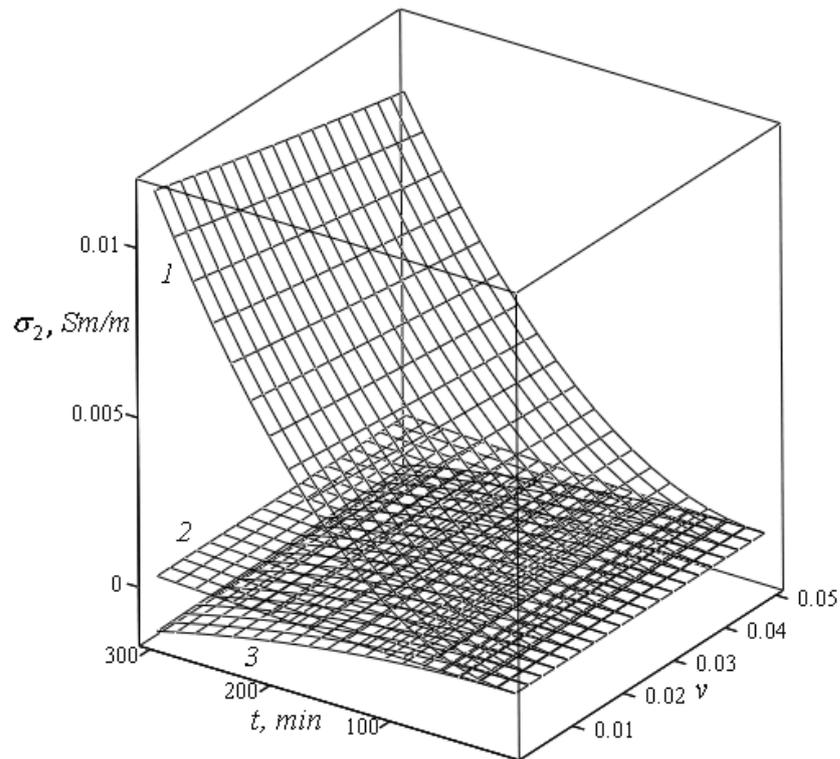


Рисунок 3.7 – Изменение удельной проводимости наночастиц в матрице с увеличением их содержания в процессе отжига при температуре 450 °С в стеклах: 1 – С78-4; 2 – С87-2; 3 – С78-5

Если принять вслед за авторами [89, 90], что изменение валового (то есть усредненного по объему) состава стекла сопровождается перераспределением долей объемов матрицы и рассеянной фазы без изменения состава самих фаз, то величина ν в определенном диапазоне составов может изменяться при неизменном значении параметра p . И таких участков для разных составов стекол одной и той же системы может быть несколько в зависимости от количества фаз наиболее вероятного состава, которые реализуются в данной системе. Из последнего соотношения можно получить значение ν в виде:

$$\nu(t) = \frac{[\sigma(t) - \sigma_1(t)][2 + \sigma_2(t)/\sigma_1(t)]}{2\sigma_1(t)[\sigma_2(t)/\sigma_1(t) - 1] - \sigma[1 - \sigma_2(t)/\sigma_1(t)]}. \quad (3.15)$$

Подставляя значения $\sigma(t)$ и $\sigma_1(t)$ из экспериментальных данных (уравнения (3.7–3.12), а также $\sigma_2(t)$ – из расчетов по уравнению (3.14), можно построить зави-

симости изменения валового содержания частиц новой фазы в матрице $v(t)$ от времени отжига стекол.

Дифференцируя по времени и принимая R не зависящим от времени получим зависимость скорости роста новой фазы в стекле от изменения электропроводности при постоянной температуре, в виде:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{3} R^3 \sqrt{\left[\frac{(2\sigma_1 + \sigma)(p-1)}{(\sigma - \sigma_1)(2+p)} \right]^2} \frac{(2\sigma_1 - 2\sigma)(2+p)}{(2\sigma_1 - \sigma)^2(p-1)} \frac{d\sigma}{dt}, \quad (3.16)$$

или учитывая, что $p = \sigma_2/\sigma_1$ имеем

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2}{3} R \left[\frac{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma_2)} \right]^{2/3} \frac{(2\sigma_1 + \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 - \sigma_2)} \frac{d\sigma}{dt} = K \frac{d\sigma}{dt}.$$

С другой стороны имеем, что

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{Iv}{4\pi r^2} = \frac{Dv}{r^2} (r - r_k)(C - C_{0\infty}), \quad (3.17)$$

тогда, сопоставляя два последних уравнения, получим

$$\frac{Dv}{r^2} (r - r_k)(C - C_{0\infty}) = K \frac{d\sigma}{dt}. \quad (3.18)$$

С достаточной точностью можно принять:

$$V = (c - c_1)/(c_2 - c_1), \quad (3.19)$$

где c и c_i – весовые концентрации щелочного оксида: c – средняя по объему, c_1 – в матрице, c_2 – в рассеянной фазе. Поскольку результаты измерения электропроводности принято приводить в логарифмическом масштабе, то вместо (3.6) запишем:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_1 + \lg \varphi(v, p). \quad (3.20)$$

В случае $p > 1$ система имеет слабопроводящую матрицу с хорошо проводящими включениями. Большой концентрации щелочного оксида соответствует пропорциональное увеличение v и рост $\lg \varphi(v)$.

Уменьшение $lg\varphi(v)$ при $p < 1$ происходит когда матрица имеет большую проводимость и p возрастает. Одновременно с этим уменьшается средняя по объему концентрация щелочного оксида.

Так как и при $p > 1$ и при $p < 1$ величины c и p связаны линейно, то точки перелома зависимости $lg \sigma(c)$ позволяют определить расположение фаз с разной проводимостью. Точкам, в которых наклон $lg \sigma(c)$ изменяется скачком, соответствуют переходы между различными значениями p . Если на границе изменяется еще и знак кривизны (точка перегиба), то происходит смена взаимного расположения высоко- и низкопроводящей фаз [34].

На примере стекла С78-5 показана температурная зависимость электропроводности при нагреве до 500 °С [81] (рисунок 3.8). В области низких температур (до ~ 250 °С) энергия активации электропроводности по уравнению Аррениуса [91] оказалась 0,064 эВ [92]. Такое значение энергии активации характерно для электронной электропроводности. В области высоких температур (~250 °С) энергия активации значительно выше и составляет 1,24 эВ [92]. Подобные значения энергии активации относятся к ионному механизму электропроводности. Температура изменения угла наклона графика зависимости, соответственно, и энергии активации проводимости, в этом случае, соответствует температуре ~250 °С. Это означает, что при этой температуре начинает действовать ионный механизм электропроводности, и далее он более значителен, чем электронный.

При нагреве стекла С78-5 до температуры отжига с однонаправленным током через образец происходит основное увеличение его электропроводности, а в ходе самого отжига заметного изменения электропроводности не происходит [79, 93]. В первые три часа отжига происходит лишь небольшое изменение электропроводности, после чего она не меняется. При этом изменение скорости подъема температуры перед собственно отжигом изменяет вид зависимостей $\sigma(T)$, что, возможно, связано с релаксационными процессами в материале.

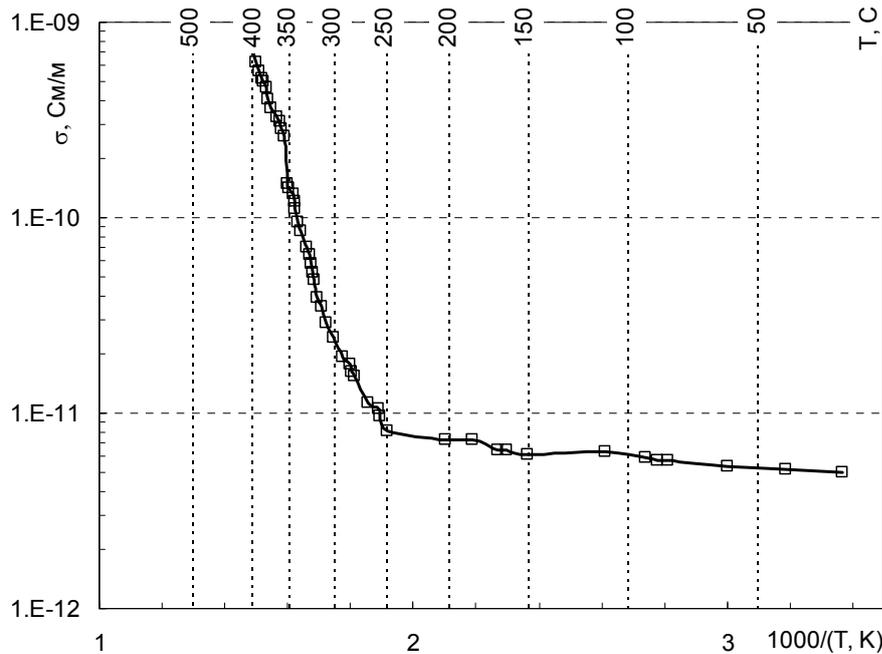


Рисунок 3.8 – Удельная электропроводность стекла С78-5 в зависимости от обратной температуры в ходе нагрева до 500 °С

При пропускании знакопеременного тока ситуация иная. После достижения температуры 450 °С электропроводность стабилизируется и на один порядок величины превышает значение для однонаправленного тока при той же температуре отжига. Это, возможно, обусловлено формированием и ростом кристаллофаз, а также перемещением ионов при однонаправленном токе [94, 95].

На рисунке 3.9 приведено число ионов, участвующих в электромассопереносе, на единицу площади образца С78-5 как функция времени нагрева и выдержки при 450 °С [96]. Аналогичные зависимости получены в ходе нагрева и выдержки при 450 °С для образцов С87-2 и С78-4 (рисунки 3.10 и 3.11, соответственно) [95].

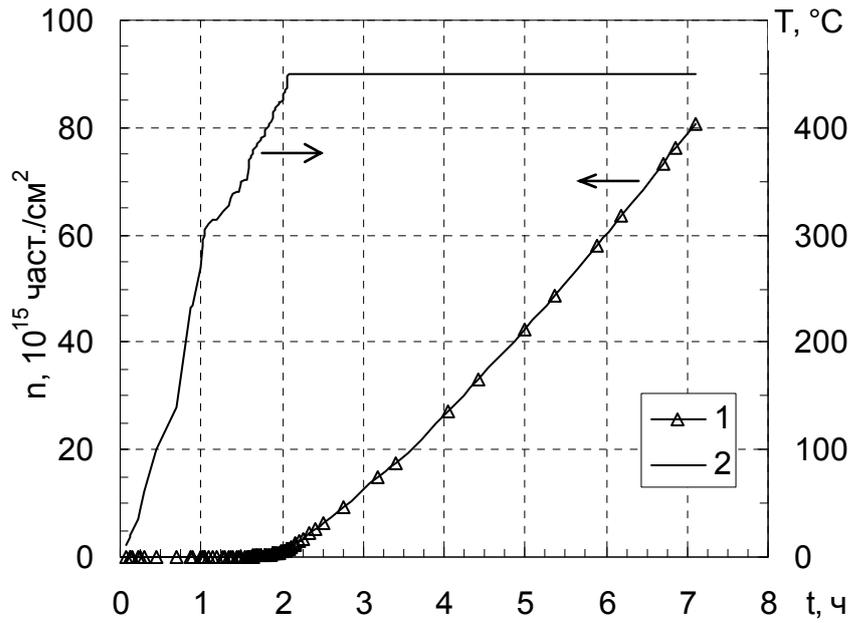


Рисунок 3.9 – Число частиц, вовлеченных в массоперенос через образец S78-5, (1) и температура (2) во время нагрева и выдержки при 450 °С [96]

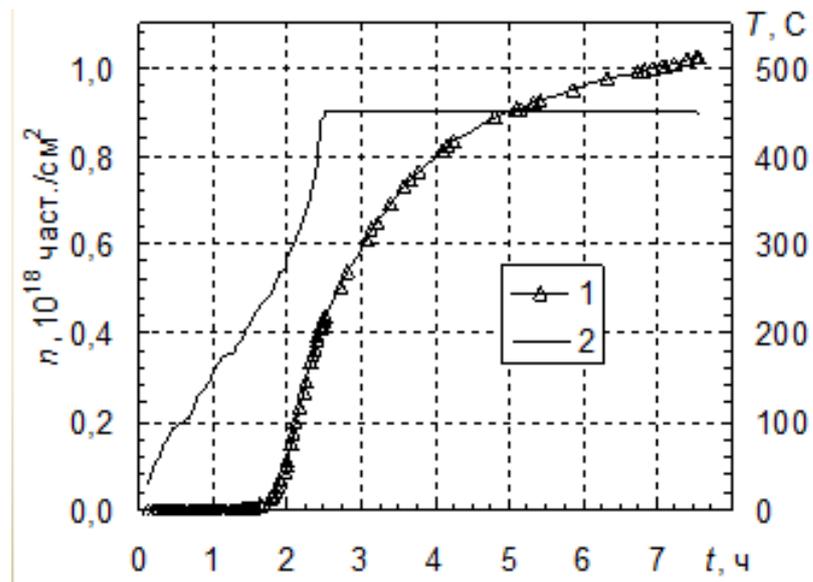


Рисунок 3.10 – Число частиц, вовлеченных в массоперенос через образец S87-2, (1) и температура (2) во время нагрева и выдержки при 450 °С [95]

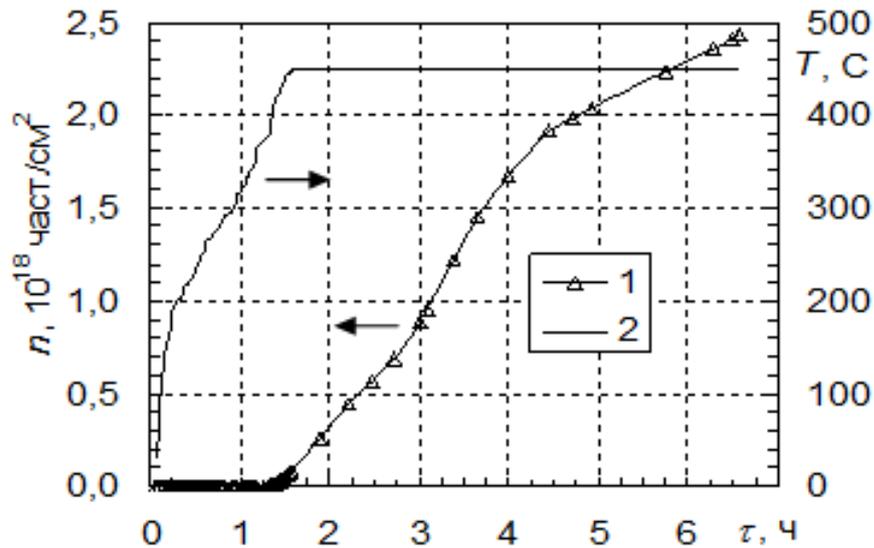


Рисунок 3.11 – Число частиц, вовлеченных в массоперенос через образец С78-4, (1) и температура (2) во время нагрева и выдержки при 450 °С [95]

До температуры выдержки, как показывают рисунки, число ионов, вовлеченных в общий перенос тока, незначительно. Но после того как температура вышла на уровень 450 °С это число ионов, переносящих ток, увеличивается со временем почти линейно.

Перенос положительных ионов происходит в направлении поля от анода к катоду. Вследствие этого по толщине стекла происходит изменение состава, а также структуры. Эти изменения сконцентрированы в приэлектродных областях. В прианодной области электропроводность уменьшается, следовательно, и общая электропроводность всего образца тоже уменьшается. Продукты массопереноса (атомы щелочных металлов) накапливаются в прикатодной области образца. Последнее может привести к химическим реакциям с материалом контактного электрода. Подобные изменения состава возможны за счет ионного механизма проводимости, который обычно активируется выше 250 °С.

Различие проводимости при однонаправленном и знакопеременном токе, таким образом, объясняется тем, что, в случае однонаправленного тока, кроме образования наноразмерных кристаллических фаз, формируется дефицит щелочного металла вблизи анода и его избыток вблизи катода. В стекле С78-5 содержится ка-

лий в форме K_2O , которого по массе 8,2 %, и проводимость этого стекла при высоких температурах обязана ионам калия.

Результаты расчета числа ионов, участвующих в переносе вещества через объем стекла С87-2, на единицу площади для разных температур отжига в вакууме показаны на рисунке 3.12. Полученные зависимости демонстрируют уменьшение числа атомов щелочных металлов на единицу площади анодного электрода и увеличение числа таких атомов на единицу площади катодного электрода.

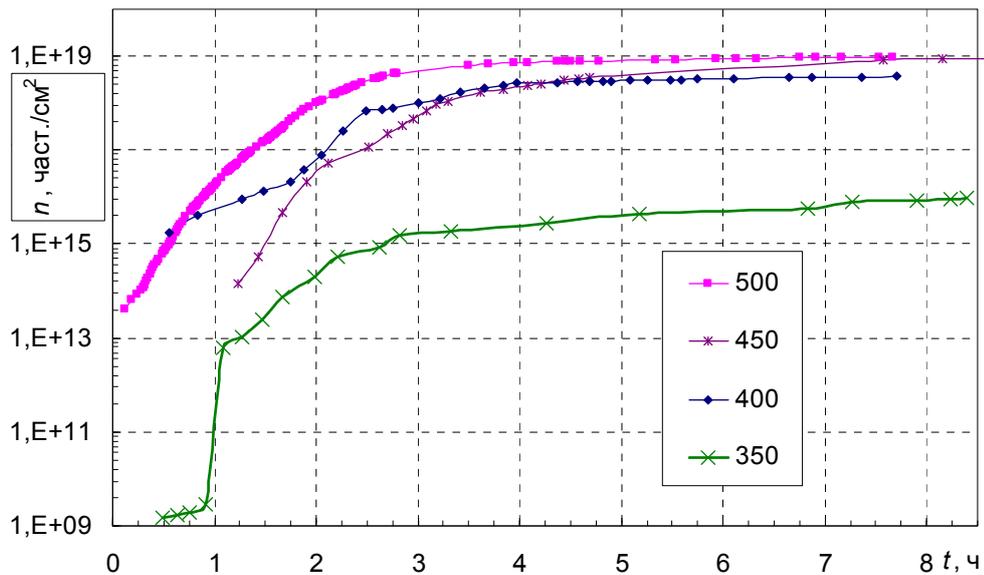


Рисунок 3.12 – Число частиц на единицу площади электрода, перенесенных через образец С87-2 при отжиге в вакууме

Удельный (на единицу площади электрода) электрический заряд, прошедший через образцы в ходе экспериментов с однонаправленным током, составлял $\sim 0,005 \div 0,1$ Кл/см². При температурах отжига ионный механизм электропроводности в стекле доминирует, следовательно, происходит электромассоперенос. Последнее является стимулирующим фактором для формирования и роста новых фаз.

Зависимости числа атомов n на единицу площади электрода от времени отжига приблизительно аппроксимируются полиномом второй степени. Для температур отжига 350, 400, 450 и 500 °C эти зависимости имеют вид:

$$n = -1 \cdot 10^{16} t^2 + 2 \cdot 10^{14} t - 3 \cdot 10^{14} \text{ при } 350 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$n = -4 \cdot 10^{16} t^2 + 1 \cdot 10^{18} t - 1 \cdot 10^{18} \text{ при } 400 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$n = -2 \cdot 10^{16} t^2 + 1 \cdot 10^{18} t - 3 \cdot 10^{18} \text{ при } 450 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$n = 2 \cdot 10^{16} t^2 + 1 \cdot 10^{18} t - 1 \cdot 10^{18} \text{ при } 500 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Вышеизложенное показывает, что однонаправленный ток через образец осуществляет более сильное влияние на состав, структуру и электропроводность исследованных стекол, чем знакопеременный ток. Это обусловлено переносом вещества щелочных металлов, участвующих в электропроводности, от анода к катоду.

3.4 Расчет кинетики роста нанокристаллов по данным электропроводности

На основе приведенных выше полученных нами зависимостей электропроводности от времени отжига и данных рентгенофазового анализа образцов, приведенных выше, получены скорости роста и размер наночастиц в зависимости от времени отжига.

Расчеты проводились с использованием классической модели образования кристаллической фазы из аморфной матрицы Зельдовича [28] и модели Максвелла [88] для электропроводности неоднородной среды. Расчетная формула, полученная нами, имеет вид (2.15). Для нанокристаллов были получены скорости роста в виде зависимостей от температуры для трех разных стекол, которые показаны на рисунках 3.13– 3.15. Эти кривые удовлетворительно аппроксимируются степенной функцией.

Для всех стекол скорость роста нанокристаллов уменьшается со временем и может быть описана уравнением $dr/dt = At^{-x}$. Как показывают результаты, с течением времени для всех трех стекол скорость роста новой фазы падает и достигает насыщения. Все численные значения скорости роста нанокристаллов при различных температурах, использованные на рисунках 3.13– 3.15, приведены в таблице 3.2.

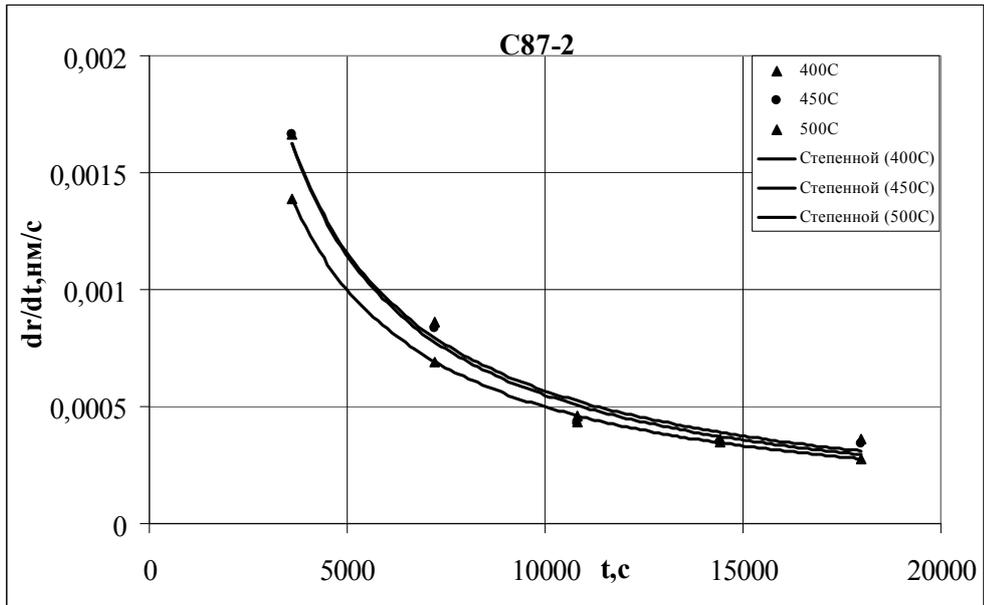


Рисунок 3.13 – Скорости роста нанокристаллов в стекле С87-2 в зависимости от времени для различных температур отжига

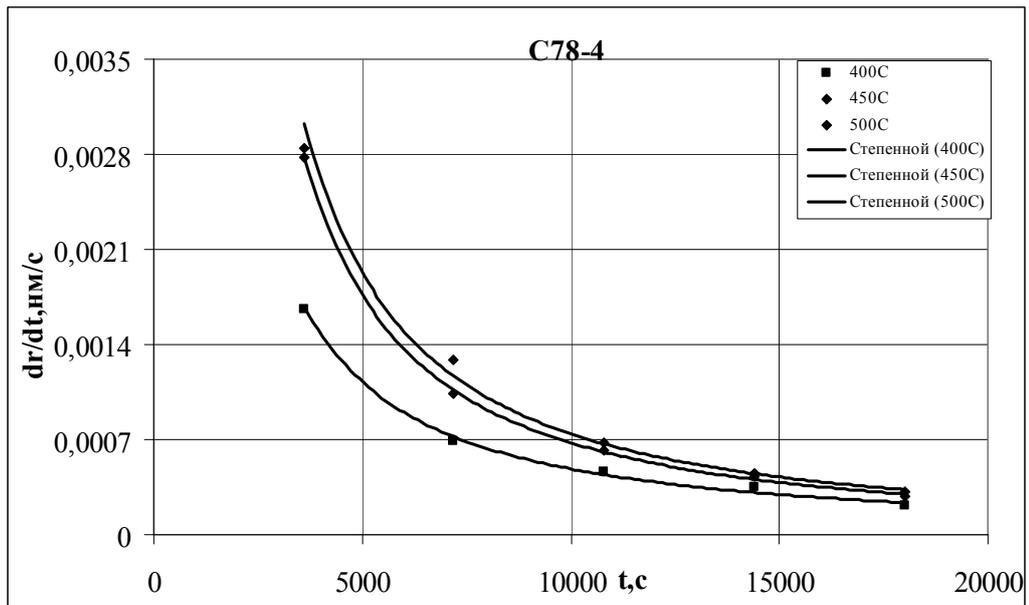


Рисунок 3.14 – Скорости роста нанокристаллов в стекле С78-4 в зависимости от времени для различных температур отжига

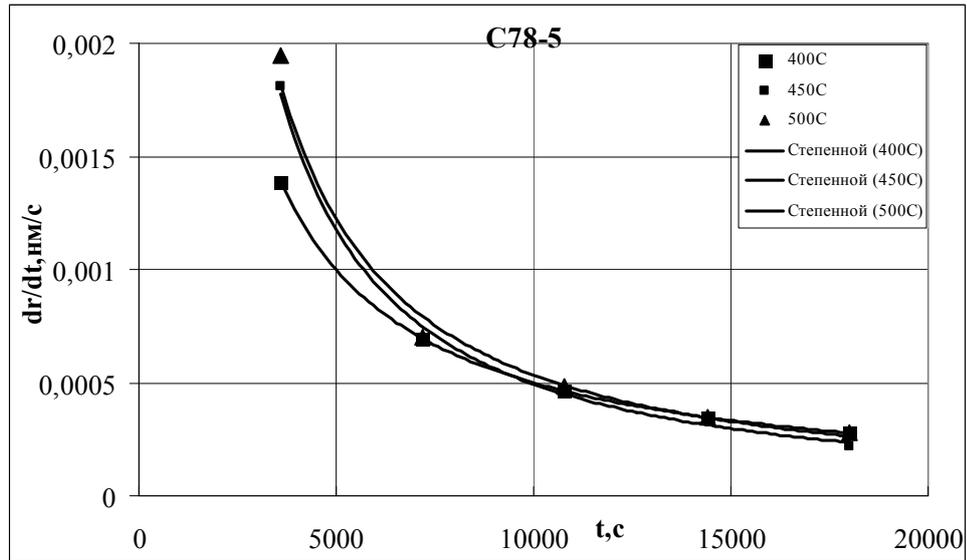


Рисунок 3.15 – Скорости роста нанокристаллов в стекле C78-5 в зависимости от времени для различных температур отжига

Таблица 3.2 – Значения скоростей роста нанокристаллов при различных температурах и временах отжига для стекол

Марка стекла	t, ч	Скорость роста dr/dt , нм/с		
		400 °C	450 °C	500 °C
C87-2	1	0,001387	0,001666	0,001666
	2	0,000693	0,000694	0,000833
	3	0,004619	0,000461	0,000535
	4	0,000347	0,000347	0,000416
	5	0,000276	0,000277	0,000333
C78-4	1	0,002776	0,001666	0,001607
	2	0,001041	0,000694	0,000694
	3	0,000616	0,000462	0,000462
	4	0,000434	0,000347	0,000347
	5	0	0,000277	0,000277
C78-5	1	0,001388	0,001695	0,001944
	2	0,000694	0,000676	0,000694
	3	0,000462	0,000462	0,000468
	4	0,000347	0,000358	0,000332
	5	0,000277	0,000278	0,000246

Для исследованных стекол интегрированием скоростей роста $dr/dt = At^{-x}$, приведенных в таблице 3.2, построены зависимости среднего радиуса нанокристаллов от времени отжига, которые представлены на рисунках 3.16–3.18.

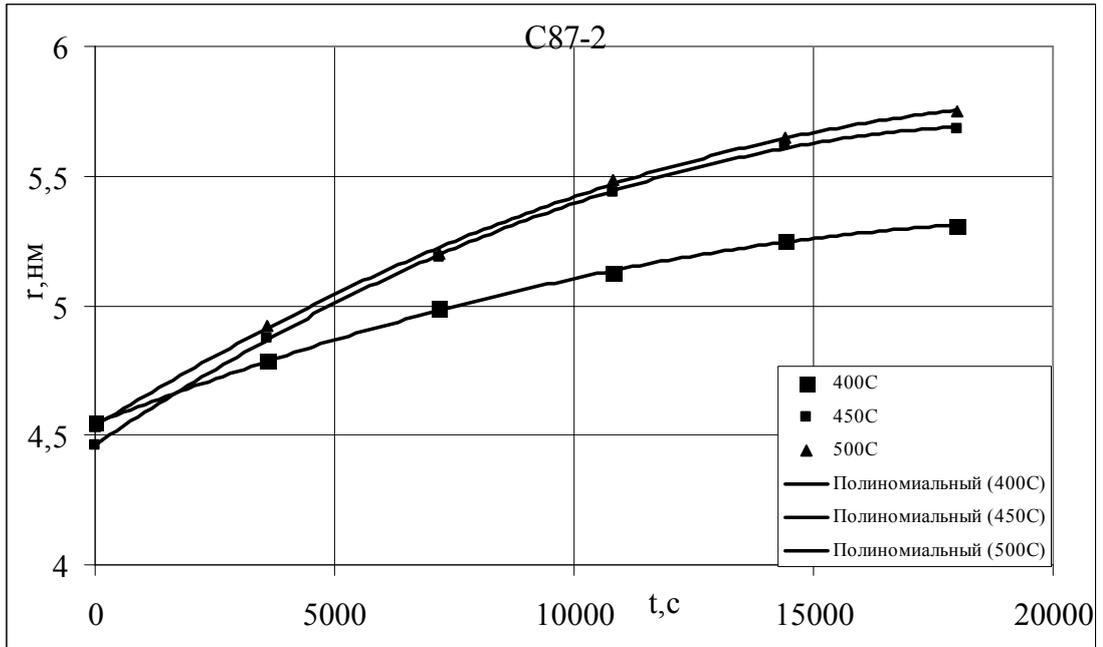


Рисунок 3.16 – Размеры нанокристаллов в стекле C87-2 как функция времени отжига

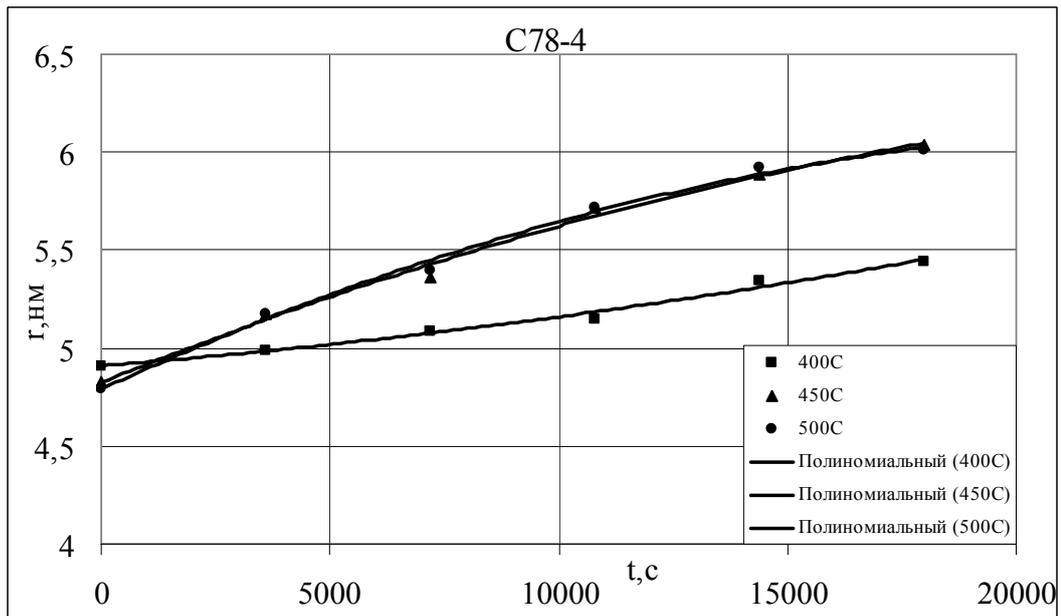


Рисунок 3.17 – Размеры нанокристаллов в стекле C78-4 как функция времени отжига

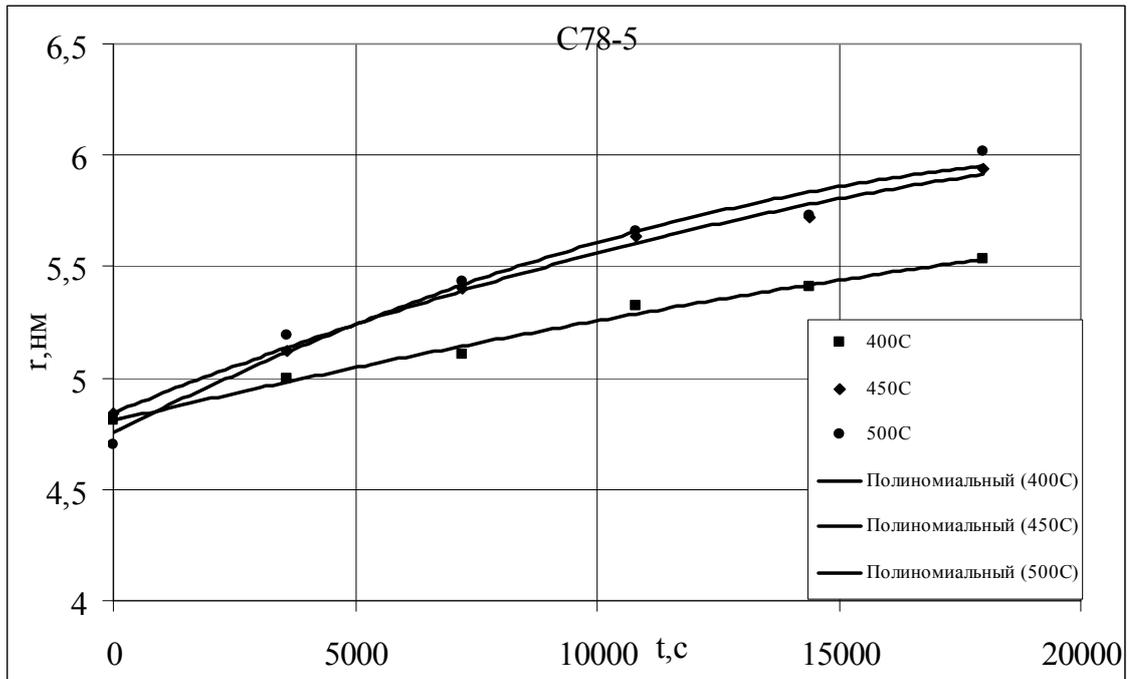


Рисунок 3.18 – Размеры нанокристаллов в стекле С78-5 как функция времени отжига

Как видно из рисунков, полученные зависимости аппроксимируются полиномом второй степени, то есть $r = at^2 + bt + c$. Это означает, что процесс роста нанокристаллов имеет диффузионный характер. По-видимому, в процессе отжига при постоянной температуре на диффузию налагается перенос массы под действием постоянного электрического тока. Действительно, количество электричества пропускаемого через образец за время эксперимента составляет от 0,001 до 0,1 Кл. Как показывают эксперименты, при тех же температурах отжига проводимость осуществляется ионами.

Если экстраполировать полученные кривые до пересечения с осью ординат, то можно оценить размер критического зародыша r_k образующейся новой фазы. Так, для стекла С87-2 $r_k = 4,46 \div 4,54$ нм, для стекла С78-4 $r_k = 4,79 \div 4,91$ нм, для стекла С78-5 $r_k = 4,70 \div 4,84$ нм. Эти значения могут быть неточными, так как, очевидно, зарождение новых фаз начинается еще во время нагрева образцов до температуры отжига.

3.5 Структурные изменения в стеклах С78-5, С78-4 и С87-2 в результате изотермических отжигов

Для установления закономерностей образования и роста наноразмерных включений в матрицу аморфных стекол был проведен рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов С78-5, С78-4 и С87-2, отожженных при 350, 400, 450 и 500 °С [84, 85].

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

На рисунках 3.19–3.21 представлены рентгенограммы исследованных образцов, отожженных при различных температурах в течение 5 часов в вакууме и в атмосферной среде (на воздухе).

Из рисунков видно, что во всех стеклах в процессе отжига наблюдается возрастание пиков, характеризующих образование кристаллических фаз. Причем на образование и рост кристаллитов влияет среда, в которой производится отжиг образца. Широкий пик на рентгенограммах указывает на аморфность структуры стекла. С использованием уравнения Вульфа–Брэгга и пиков на рентгенограммах, соответствующих кристаллитам, рассчитаны параметры решеток. Также, с помощью уравнения Шеррера (Дебая–Шеррера), по измерениям ширины рефлекса β на полувысоте (с вычтенным вкладом от функции разрешения прибора), для кристаллитов, образующихся в стекле в процессе отжига при различных температурах, проведена оценка средних их размеров D .

$$D=K\cdot\lambda/(\beta\cos\theta),$$

где θ – угол дифракции; λ – длина волны излучения меди в нанометрах; K – постоянная Шеррера, представляющая собой коэффициент, который определяется формой частиц, $K\approx 0,94$. Результаты показаны в таблице 3.3.

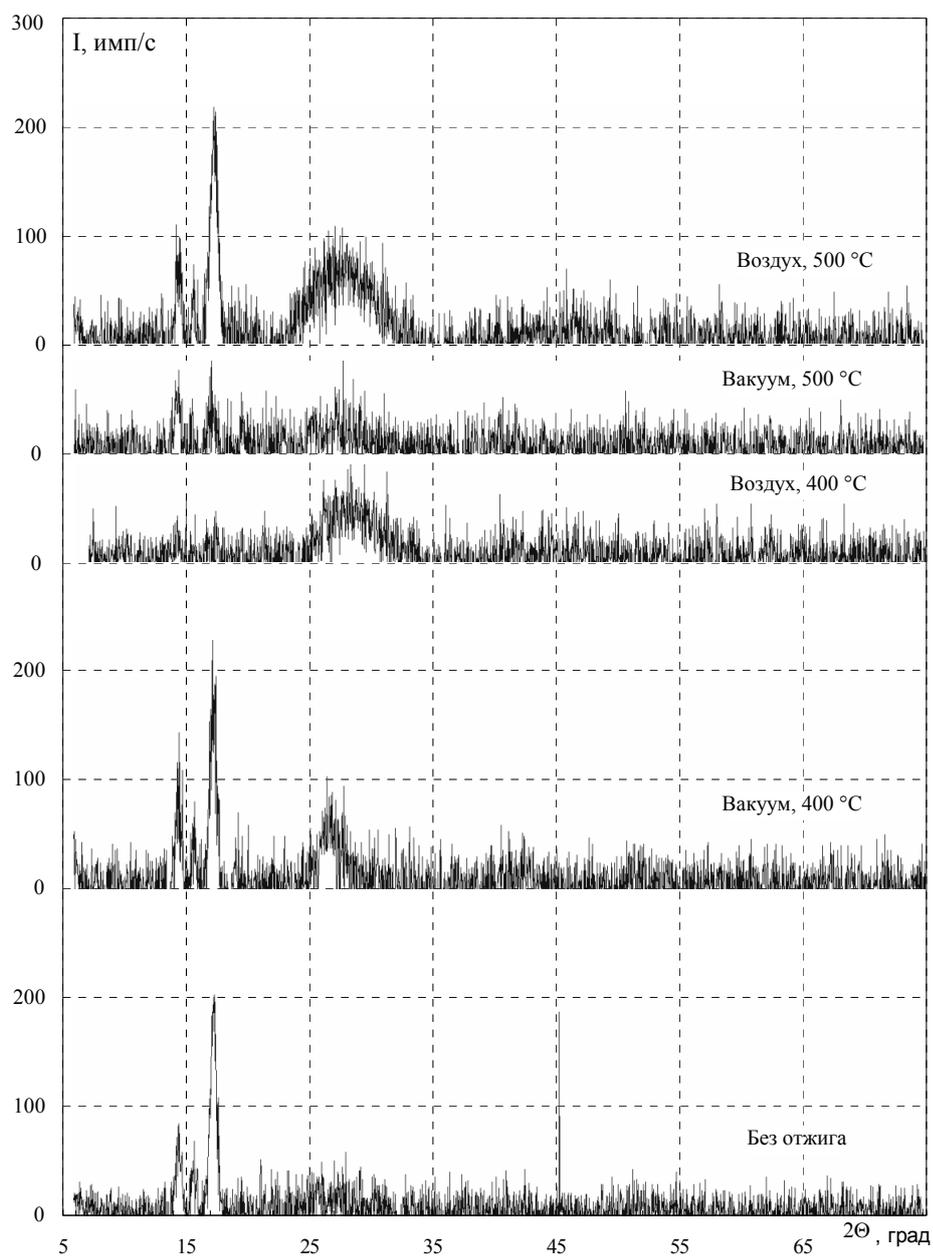


Рисунок 3.19 – Спектрограммы образцов свинцово-силикатного стекла С87-2 после отжига в различных условиях в течение 5 часов

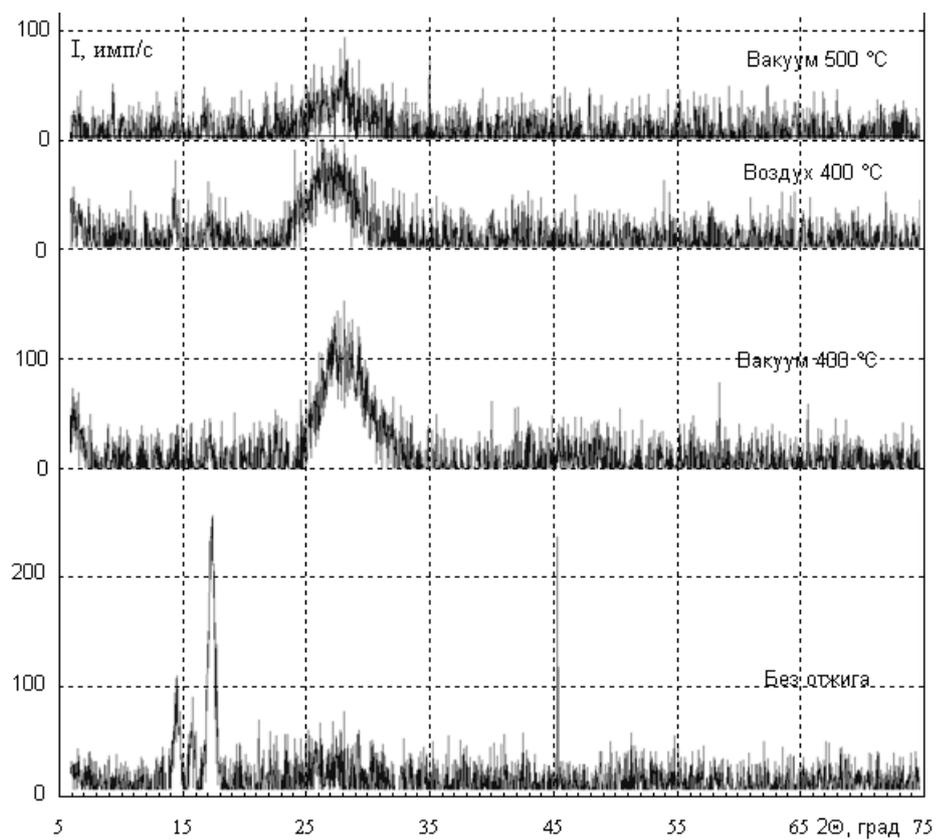


Рисунок 3.20 – Спектрограммы образцов свинцово-силикатного стекла С78-4 после отжига в различных условиях в течение 5 часов

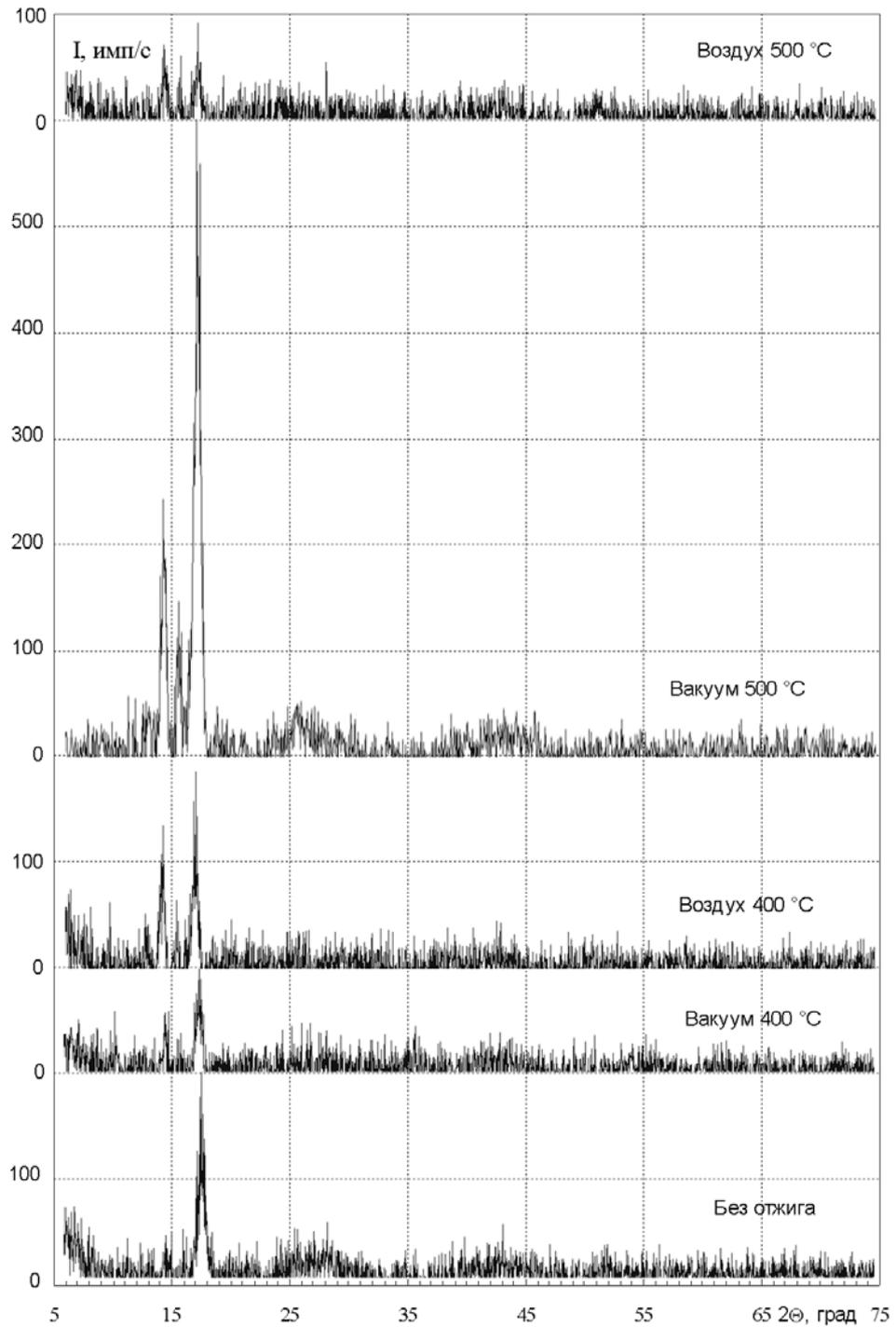


Рисунок 3.21 – Спектрограммы стекла С78-5 после отжига в различных условиях в течение 5 часов

Таблица 3.3 – Значения угла рассеяния наиболее интенсивного пика θ , ширины пика на полувысоте β и размеров зародышей новых фаз D в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5

Среда	T, °C	θ , град.	β , рад.	D , нм
Стекло С87-2				
Без отжига	25	8,5	0,0175	8,3
Вакуум	400	8,5	0,0175	8,3
Воздух	400	8,5	0,012	12,1
Вакуум	500	8,5	0,02	7,25
Воздух	500	8,5	0,02	7,25
Стекло С78-4				
Без отжига	25	8,5	0,02	7,25
Вакуум	400	8,5	0,02	7,25
Воздух	400	8,5	0,022	7,0
Вакуум	500	8,5	0,014	10,4
Стекло С78-5				
Без отжига	25	8,5	0,018	8,05
Вакуум	400	8,5	0,012	12,1
Воздух	400	8,5	0,017	8,53
Вакуум	500	8,5	0,009	16,1
Воздух	500	8,5	0,018	8,05

Рентгенограммы образцов свинцово-силикатного стекла С87-2 (см. рисунок 3.19) показывают, что в исходном аморфном стекле содержатся зародыши кристаллофаз с размерами $7,0 \div 16,1$ нм. С повышением температуры отжига на воздухе содержание этих кристаллофаз увеличивается в 5,5 раз, а отжиг в вакууме приводит сначала к увеличению скорости счета от 200 до 220 единиц, а затем к снижению интенсивности пика до 80 единиц счета. Повышение интенсивности, по видимому, связано с интенсификацией взаимодействия кислорода с неокисленными металлическими компонентами, а уменьшение интенсивности в вакууме при высоких температурах – с растворением кристаллитов в матрице стекла. Последнее объясняет результаты исследования стекла С78-4 (см. рисунок 3.20), в котором с повышением температуры отжига понижается интенсивность пиков на рентгенограмме.

В таблице 3.4 представлены рассчитанные значения параметров решеток для трех наиболее выдающихся на рентгенограммах пиков (см. рисунки 3.19–3.21).

Таблица 3.4 – Параметры решетки кристаллических оксидов и углов θ дифракционных пиков, связанных с уменьшением размеров наночастиц, в исследованных стеклах

№ п/п	θ , градус	d , нм
1	7,25	0,575 – BaO
2	7,75	0,54 – Si-SiO ₂
3	8,5	0,48 – Si-SiO ₂

Как видно из рентгенограмм, пики, которые соответствуют кристаллофазам, имеют близкий по значению угол отражения $\theta \approx 8,5$ град с параметром решетки $d=0,52$ нм, поэтому можно предположить, что все они от одного и того же материала. Как видно из таблицы 3.3, во всех трех стеклах повторяются только три оксида SiO₂ BaO и Al₂O₃. В таблице 3.5 представлены содержания этих трех компонентов в стеклах.

Таблица 3.5 – Оксиды алюминия, кремния и бария в стеклах

Оксид	Содержание, масс. %		
	C87-2	C78-4	C78-5
Al ₂ O ₃	3,5	2,0	8,8
SiO ₂	40,2	36,8	2,2
BaO	7,0	3,0	19,0

Если сопоставить интенсивности пиков на рентгенограммах с содержанием компонентов в стеклах, с параметрами решеток и стандартными энтальпиями образования указанных оксидов (таблица 3.6), а также учесть, что параметры решеток кристаллических фаз нанометровых размеров могут быть искажены, тогда можно предположить, что присутствие трех указанных компонентов равновероятно. Если также учесть, что интенсивность пика от стекла C78-5 выше и что содержание оксида бария в стекле C78-5 больше, чем в остальных стеклах, то до-

пустимо предположение, что рассматриваемые пики относятся к оксиду бария. Это подтверждается также тем, что энтальпия образования BaO значительно меньше, чем у SiO₂ и Al₂O₃.

Таблица 3.6 – Параметры решеток Si, Ba, их оксидов и Al₂O₃, а также энтальпии образования оксидов

Оксид	Параметры решеток, нм	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль [97]
Al ₂ O ₃	0,512 [4]	-1675,7
Si	0,54307 [4]	
SiO ₂ Кварц	0,768 [98] $a = 0,4913$ [4] $c = 0,5405$ [4]	-910,94
Ba	0,501 [4]	
BaO	0,5539 [4]	-548

3.6 Электромассоперенос в боратно-бариевом стекле С78-5

Удельная проводимость σ униполярных проводников, к которым можно отнести однощелочные стекла, и коэффициент электродиффузии D_3 щелочнометаллических катионов связаны соотношением [99]

$$\sigma = \frac{ND_3(z e)^2}{kT}, \quad (3.21)$$

где z – заряд иона в единицах элементарного заряда, N – концентрация ионов данного типа, k – константа Больцмана, e – заряд электрона, T – абсолютная температура.

Из (3.21) легко выразить D_3 :

$$D_3 = \sigma \frac{kT}{N(z e)^2}. \quad (3.22)$$

С использованием полученных выше зависимостей σ от времени отжига при 400, 450 и 500 °С нами рассчитаны коэффициенты диффузии катиона калия в зависимости от времени отжига с протеканием тока через образец [81, 94, 95, 100]. На рисунке 3.22 показаны эти зависимости для С78-5.

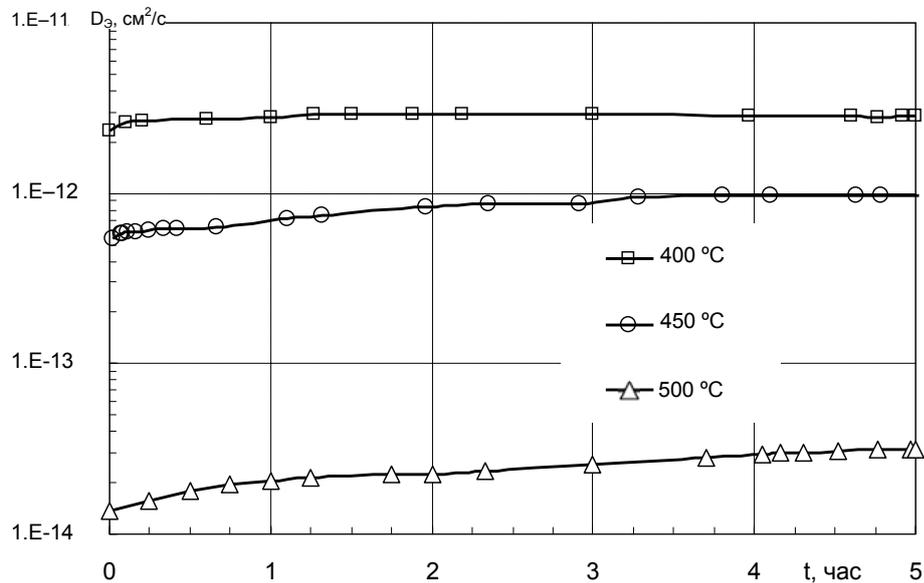


Рисунок 3.22 – Коэффициенты диффузии K^+ в стекле С78-5 в зависимости от времени отжига

За время отжига при 400°С и 450°С соответствующие значения коэффициента диффузии приблизительно удваиваются. В отличие от этих двух температур, при 500 °С коэффициент диффузии остается почти постоянным. Взаимоуравновешивание сосуществующих электромиграции и диффузии, действующих взаимно противоположно, объясняет неизменность коэффициента диффузии при 500 °С. Это объяснение не противоречит так называемому расширенному уравнению Нернста–Планка. Вероятно, что при температуре 500 °С успевает установиться равновесие между противоположно направленными потоками. При переходе от отжига при 450 к отжигу при 500 °С D_z возрастает приблизительно в 10 раз слабее, чем при переходе от 400 °С к 450 °С. Это означает, что для данной системы температура 500 °С достаточно близка к состоянию взаимного уравновешивания рассматриваемых процессов.

На примере стекла С78-5 видно, что при высокотемпературном воздействии на стекло в присутствии электрического тока через материал коэффициент элект-

тродиффузии основного щелочного компонента (в случае С78-5 – калий) изменяется. Это обуславливается направленными противоположно диффузией и током через образец. Ввиду того, что полное знание механизмов диффузии в стеклах и их электропроводности важно для управления свойствами и для прогнозирования поведения этих материалов в электронной технике, описанные эффекты требуют дальнейшей разработки этой тематики со стороны и физики, и химии.

3.7 Рентгенофазовый анализ стекла С87-2, прошедшего разные обработки

Методами рентгенофазового анализа были исследованы специально изготовленные образцы, представляющие собой диски из стекла С87-2 толщиной 0,4 мм, прошедшего разные обработки, а также металлизированные образцы, подвергнутые восстанавливающему водородному отжигу.

3.7.1 Исходное стекло С87-2

На спектрограмме этого образца, снятой в диапазоне углов $2\theta = 10 \div 75^\circ$ и представленной на рисунке 3.23, присутствует только широкий максимум при $2\theta \approx 26$, соответствующий первой координационной сфере и характерный для аморфных веществ (так называемый аморфный пик). Каких-либо пиков, указывающих на кристаллические фазы, как при компьютерной, так и при ручной идентификации пиков, в спектре не обнаружено. Вид, а также детальная расшифровка спектра показывают, что образец исходного стекла полностью аморфный.

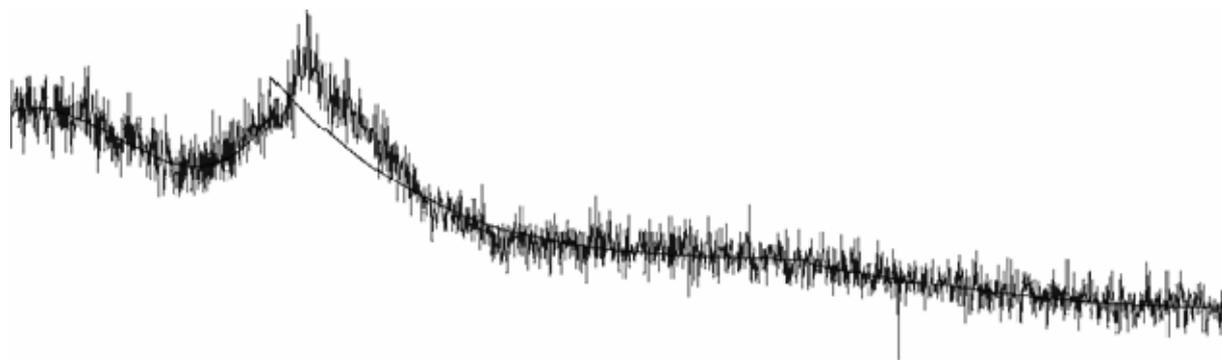


Рисунок 3.23 – Спектрограмма образца стекла
С87-2 в исходном состоянии, $2\theta = 10\div 75^\circ$

3.7.2 Диск исходного стекла С87-2 с хромовой металлизацией

На спектре этого образца, снятом в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10\div 75$ и показанном на рисунке 3.24, выявляются только рентгенодифракционные пики металлического (элементарного) хрома. На спектрограмме цифрой 1 показан один из пиков хрома (межплоскостное расстояние 0,2040 нм). Также как и для исходного стекла, не удалось выявить никаких пиков, принадлежащих кристаллическим фазам в стекле. Не выявлено также и фаз, которые могли бы указывать на взаимодействие материала контактного электрода – хрома со стеклом. Таким образом, можно говорить об отсутствии, в пределах чувствительности метода, кристаллических фаз в составе стекла, не подвергавшегося термовоздействиям.

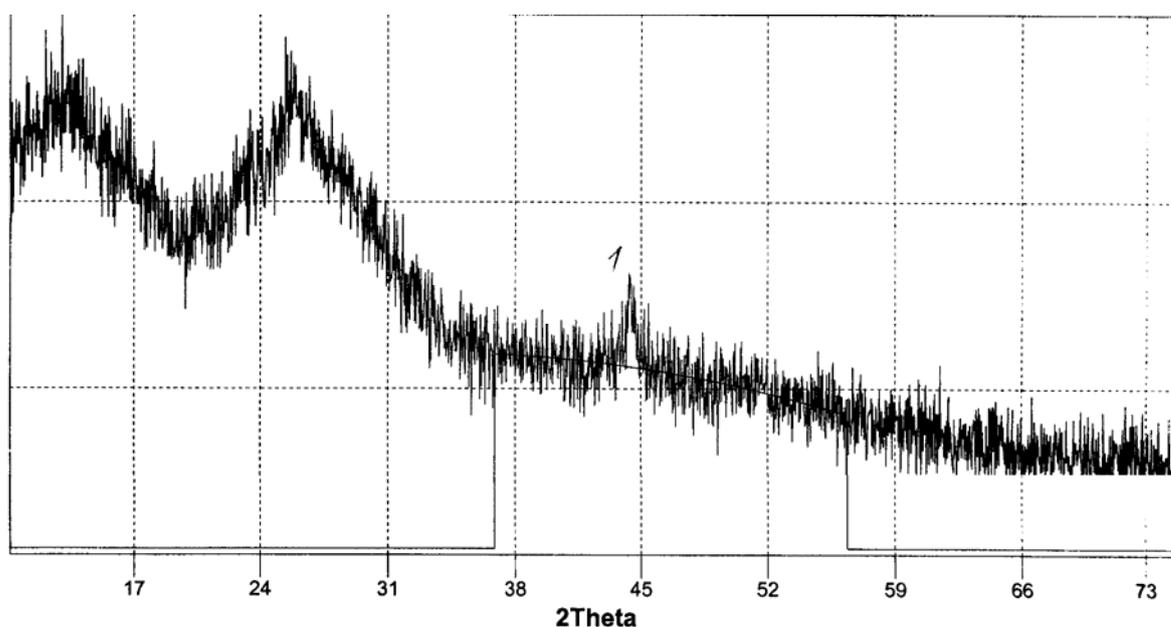


Рисунок 3.24 – Спектрограмма образца стекла С87-2 с хромовой металлизацией, не подвергавшегося термовоздействиям, $2\theta = 10\div 75^\circ$

3.7.3 Диск стекла С87-2 без металлизации после восстанавливающего отжига в водороде

На спектрограмме неметаллизированного образца после восстанавливающего отжига в водороде, снятой в диапазоне углов $2\theta = 10\div 75^\circ$ (рисунок 3.25) обнаруживаются:

- 1) кристаллическая фаза частично восстановленного оксида свинца Pb_2O , источником которого является PbO , содержащийся в исходном стекле;
- 2) восстановленный металлический свинец Pb . Свинец восстанавливается из оксидов в процессе высокотемпературного отжига в водороде, следствием чего является характерный черный цвет стекла [52, 101];
- 3) свинцово-висмутовая фаза состава $PbBi$ с тетрагональной решеткой, вероятно, происходящая от примеси BiO в исходном компоненте стекла PbO ;
- 4) кристаллическая фаза оксида мышьяка As_2O_3 , поскольку в исходном стекле присутствует As_2O_3 с содержанием 0,3 %.

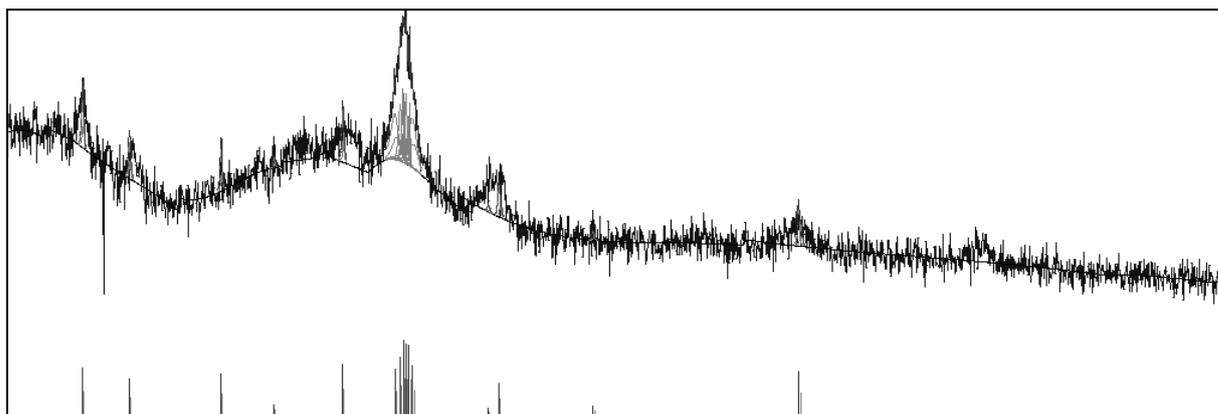


Рисунок 3.25 – Спектрограмма неметаллизированного образца стекла С87-2 после восстанавливающего отжига в водороде, $2\theta = 10\div 75^\circ$

Кроме этого выявляются сочетания пиков, которые идентифицируются как фазы более сложной химической структуры:

- 5) $\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

3.7.4 Металлизированный диск стекла С87-2 после восстанавливающего отжига в водороде

На спектрограмме металлизированного диска стекла С87-22 после восстанавливающего отжига в водороде, снятой в диапазоне углов, $2\theta = 10\div 75^\circ$ и представленной на рисунке 3.26, обнаруживаются следующие кристаллические фазы:

- 1) металлического хрома Cr;
- 2) восстановленного металлического свинца Pb;
- 3) оксида свинца Pb_2O ;
- 4) свинцово-висмутовая фаза состава PbBi ;
- 5) силиката хрома стехиометрии Cr_2SiO_4 ;
- 6) кристаллогидрата силиката свинца $\text{Pb}_2\text{SiO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 7) оксида мышьяка As_2O_3 .

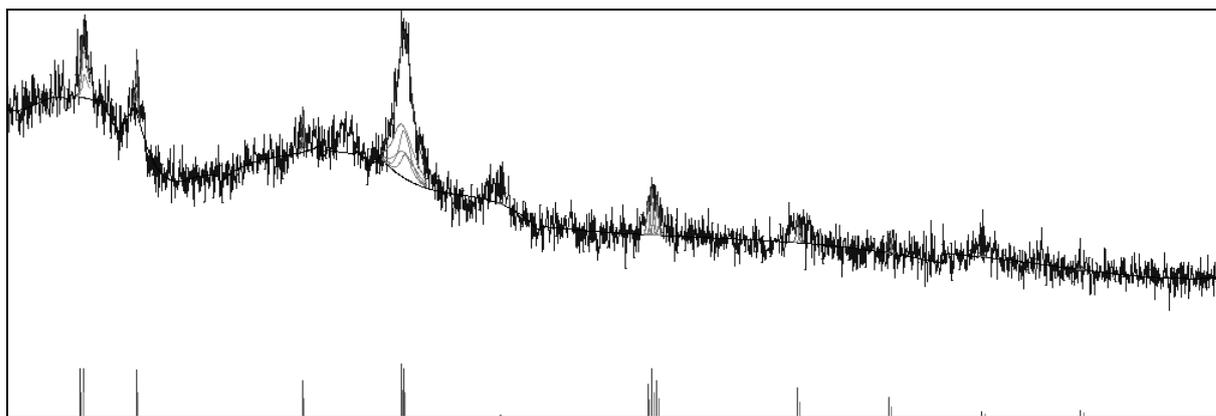


Рисунок 3.26 – Спектрограмма металлизированного диска стекла С87-2 после восстанавливающего отжига в водороде, $2\theta = 10 \div 75^\circ$

Соединение Cr_2SiO_4 , очевидно, образуется на границе стекла с металлизационной пленкой хрома. Образующиеся кристаллогидраты свидетельствуют о проходящих при водородном отжиге химических реакций восстановления и фазовых превращениях с участием воды H_2O , выделяющейся при восстановлении оксидов.

При малом содержании в исходном стекле оксида мышьяка As_2O_3 (0,3 %), заметная для рентгеновского анализатора доля этого оксида превращается из аморфного состояния в кристаллическое.

Таким образом, анализ результатов исследования образцов показывает следующее.

В образце исходного стекла без металлизации присутствует только широкий максимум с углом $2\theta \approx 26^\circ$, соответствующий первой координационной сфере и характерный для аморфных веществ (так называемый «аморфный пик»). Вид, а также детальная расшифровка спектра показывают, что образец исходного стекла полностью аморфный.

В образце исходного стекла с металлизацией выявляются только рентгенодифракционные пики металлического (элементарного) хрома с межплоскостным расстоянием 2,040 Å. В пределах чувствительности метода кристаллические фазы в исходном стекле С87-2 не обнаружены.

В образце без металлизации диска, отожженном в водороде при температуре 450 °С в течение 2 часов, обнаруживаются кристаллические фазы: частично

восстановленный оксид свинца Pb_2O ; восстановленный металлический свинец Pb ; свинцово-висмутовая фаза состава $PbBi$ с тетрагональной решеткой; оксид мышьяка As_2O_3 . Кроме этого выявляются сочетания пиков, которые идентифицируются как: $Pb_{13}O_8(OH)_{10} \cdot H_2O$; $Na_6(AlSiO_4)_6 \cdot 4H_2O$; $NaAlSi_3O_8$.

После восстанавливающего отжига в водороде в металлизированном диске обнаруживаются кристаллические фазы: металлический хром Cr ; восстановленный металлический свинец Pb ; оксид свинца Pb_2O ; свинцово-висмутовая фаза состава $PbBi$; силикат хрома стехиометрии Cr_2SiO_4 ; кристаллогидрат силиката свинца $Pb_2SiO_4 \cdot 2H_2O$; оксид мышьяка As_2O_3 . Соединение Cr_2SiO_4 , очевидно, образуется на границе стекла с пленкой хрома.

Образующиеся кристаллогидраты свидетельствуют о проходящих в процессе водородного восстановления химических реакциях с выделением кислорода из исходных компонентов стекла и образованием воды из этого кислорода и водорода среды отжига.

3.7.5 Структурные изменения в стекле С87-2 в результате восстанавливающего отжига в водороде при различных температурах

Методами рентгенофазового анализа исследованы образцы, представляющие собой свинцово-силикатное стекло С87-2 с микроканальной структурой. Образцы были подвергнуты восстанавливающему отжигу в водороде в течение 2,5 часов при 400, 450, 500 и 550 °С.

Как видно из рисунка 3.27, на спектрограмме образца, отожженного в водороде при температуре 400 °С, выявляются пики малой интенсивности, соответствующие кристаллическим фазам. На пиках указаны наиболее вероятные фазы, соответствующие пикам. На рентгенограммах образцов, отожженных при больших температурах, высота пиков возрастает. При этом наблюдается смещение максимума пика в сторону увеличения параметра решетки.

Анализ показывает, что полученные пики могут принадлежать металлическому свинцу и оксиду свинца PbO . Поскольку пики оксида Pb_2O совпадают с пиками металлического свинца, идентифицировать их не удастся. Идентификация фаз также затрудняется из-за наличия нескольких политипов и модификаций как у чистого свинца, так и у оксида свинца. При меньших температурах отжига ($450\text{ }^{\circ}C$) максимумы пиков смещены ближе к фазе чистого свинца Pb , а при более высоких температурах ($500\text{ }^{\circ}C$) – в сторону оксида свинца PbO . Повышение температуры до $550\text{ }^{\circ}C$ приводит к обратному смещению в сторону чистого свинца.

На рисунке 3.27 представлены рентгенограммы от образцов свинцово-силикатного стекла С87-2, отожженных в водороде при различных температурах.

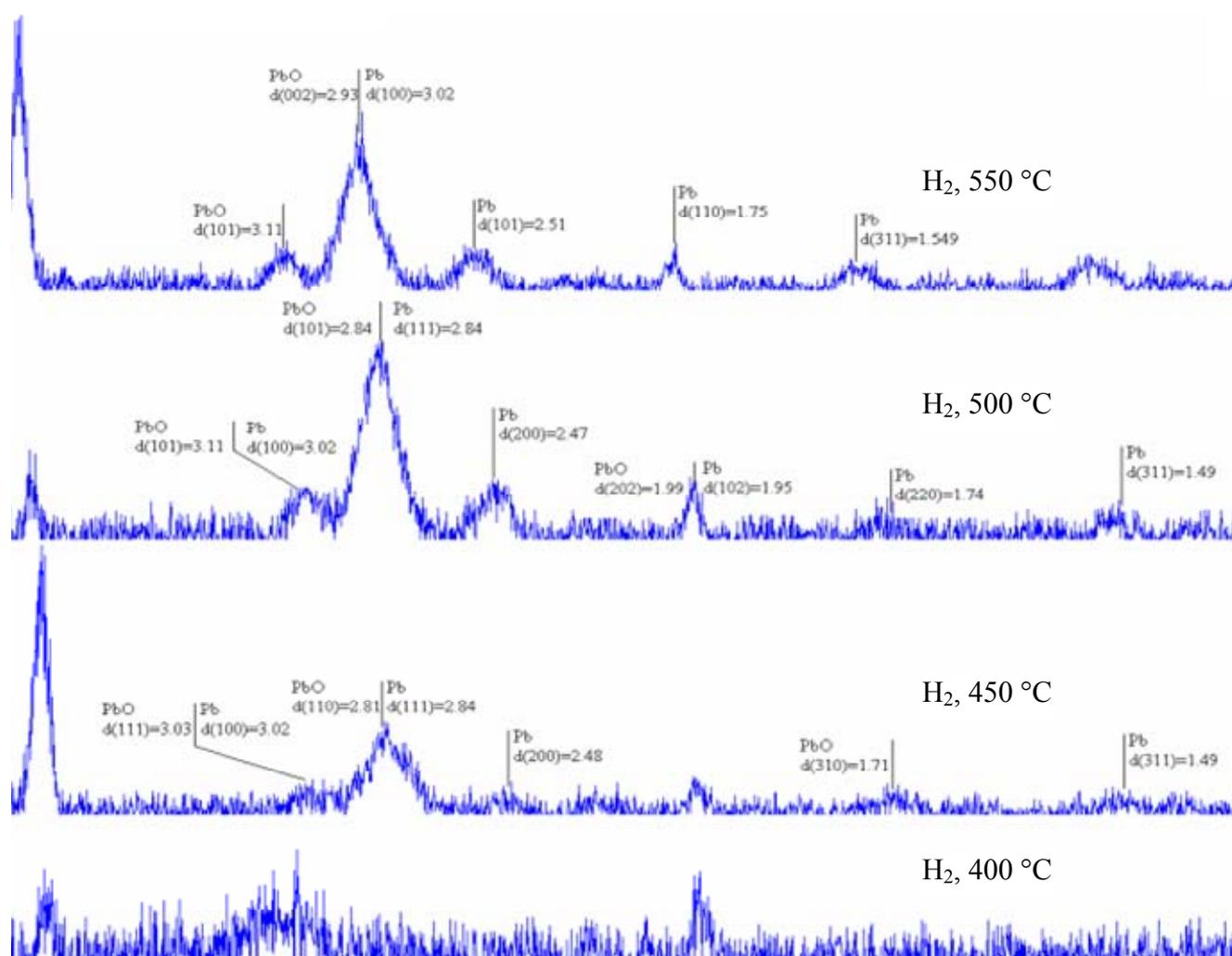


Рисунок 3.27 – Рентгенограммы свинцово-силикатного стекла С87-2, отожженного в водороде при различных температурах

В стекле С87-2 при температурах отжига от 400 до 550 °С происходит образование кристаллических фаз. Время изотермической выдержки, как и температура, оказывает существенное влияние на скорость образования и на конечные размеры новых кристаллофаз. Анализ дифрактограмм совместно с элементным анализом позволяет утверждать, что в объеме стекол формируются наноразмерные кристаллофазы с преобладанием в их составе диоксида кремния SiO_2 . Обнаруживаются также в небольшом количестве фазы Pb и PbO_2 . Параметры кристаллических решеток Pb и PbO_2 в большей части совпадают между собой, поэтому пики дифракционных картин, соответствующие этим фазам, трудно разрешимы.

Приближенно оценить параметры зародышей новых кристаллофаз позволяет тот факт, что развитие процесса роста кристаллофаз во времени приближенно согласуется классической теорией Зельдовича. Увеличение температуры отжига приводит к монотонному возрастанию размеров образующихся фаз.

В процессе отжига, в отличие от объемных структурных и фазовых изменений, на поверхности стекол после изотермического отжига наблюдаются более крупные образования [86]. На рисунке 3.28 представлена морфология поверхности стекла С87-2 до (рисунок 3.28, *а*) и после (рисунок 3.28, *б*) изотермического отжига, полученная на атомно-силовом микроскопе. Как видно из рисунка поверхности сильно отличаются. В результате отжига на поверхности кристалла вырастают частицы, которые в процессе отжига увеличивают свои размеры. С повышением температуры отжига заметно укрупнение этих образований.

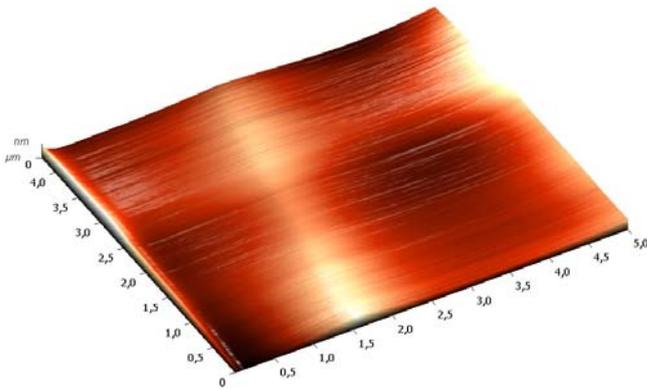
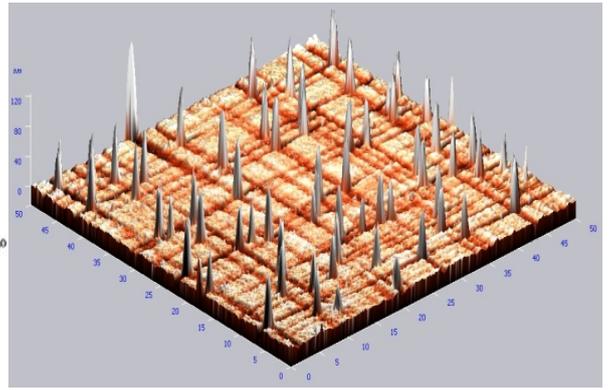
*a**б*

Рисунок 3.28 – 3D-изображения поверхности стекла, полученные до (*a*) 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 *a* и *б* одинаковые)

3.8 Размеры нанокристаллитов, образовавшихся при отжиге

По результатам, полученным при рентгенофазовом анализе, рассчитаны размеры кристаллитов, образованных при отжиге. Увеличение полуширины пиков определяли по сравнению с полушириной эталонных образцов чистого свинца и окиси свинца. Расчеты были проведены с использованием формулы (2.6).

На рисунке 3.29 представлены зависимости размеров кристаллических фаз от полуширины пиков, полученных при рентгенофазовом анализе для углов $\theta = 0,1, 0,5, 0,8$ и 1 радиан, а на рисунке 3.30 – от угла рассеяния рентгеновских лучей на нанокристаллитах для полуширины пиков 0,1, 0,3, 0,5 и 0,9 радиан.

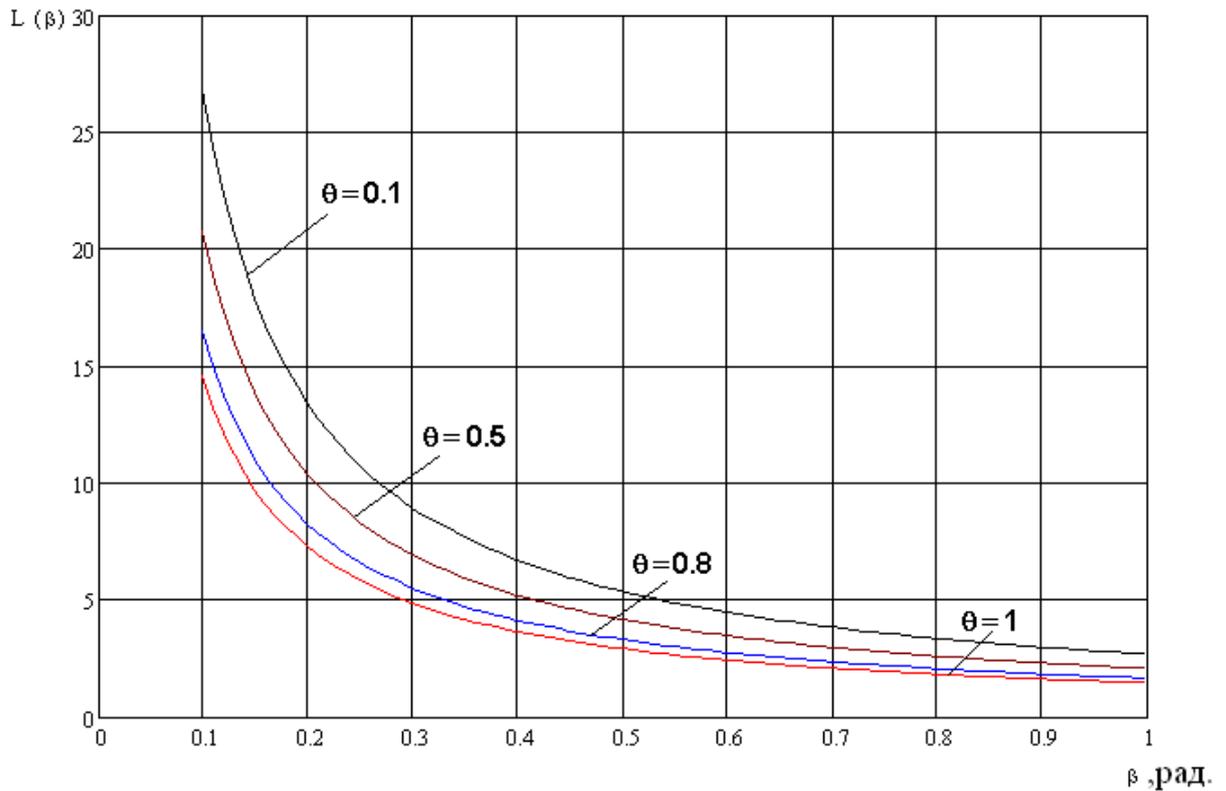


Рисунок 3.29 – Зависимость величины кристаллитов от полуширины пика для углов $\theta = 0,1, 0,5, 0,8$ и 1 радиан

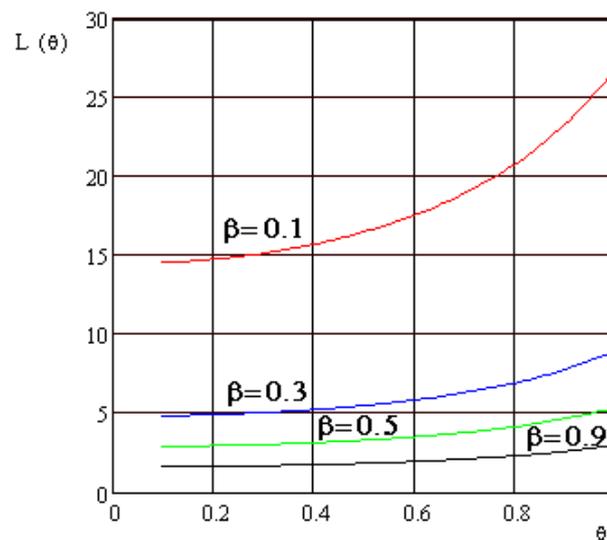


Рисунок 3.30 – Зависимость величины кристаллитов от угла рассеяния для различных углов отражения $\theta = 0,1, 0,3, 0,8$ и $0,9$ радиан

Рассчитано относительное изменение параметров решетки в зависимости от полуширины пиков (рисунок 3.31) для различных углов отражения $\theta = 0,3, 0,5$ и 1 радиан.

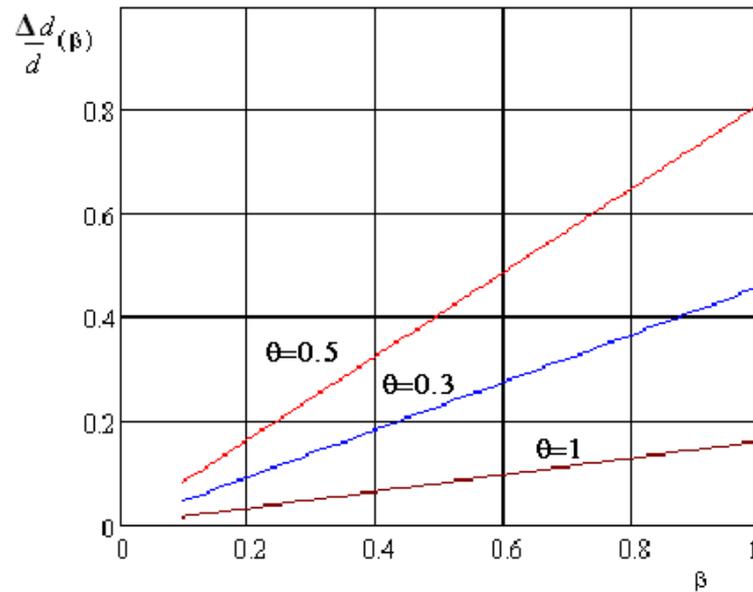


Рисунок 3.31 – Зависимость относительного изменения параметров решетки от полуширины пиков для различных углов отражения $\theta = 0,3, 0,5$ и 1 радиан

Анализ рисунков позволяет утверждать, что чем больше полуширина пиков, тем больше относительное увеличение параметра решетки. Расчеты показывают, что для исследованных образцов размеры нанокристаллитов, образованных в результате отжига, принимают значения от 3 до 17 нм.

Выводы к главе 3

1. Проведены расчеты удельной электропроводности новых фаз, образующихся в процессе изотермического отжига, с использованием экспериментально полученных временных зависимостей электропроводности в процессе отжига свинцово-силикатных С87-2, С78-4 и боратно-бариевого стекла С78-5. Показано, что в процессе отжига образующиеся частицы новых фаз в свинцово-силикатных стеклах имеют проводимость больше, чем основная матрица, а в боратно-бариевом стекле, наоборот, меньше. С увеличением времени отжига наблюдается значительное изменение проводимостей этих фаз.

2. С использованием экспериментально полученных временных зависимостей удельной электропроводности в ходе изотермических отжигов установлена закономерность изменения количества ионов, прошедших через стекла С87-2, С78-4 и С-78-5 в процессе отжига при температуре 450 °С.

3. Установлена зависимость среднего размера растущих наноразмерных частиц в стеклах от времени изотермического отжига.

4. Установлено, что с повышением температуры доля кристаллических фаз, образующихся в стеклах, увеличивается.

5. В образцах свинцово-силикатного стекла, не подвергавшихся термовоздействиям, кристаллические фазы не обнаруживаются, исключая хром для образцов с металлизацией.

6. В образцах стекла С87-2 после восстанавливающего отжига в водороде обнаруживаются кристаллические фазы металлического свинца, окислов свинца, силикаты хрома и другие соединения как в форме кристаллогидратов, так и в обезвоженном виде, а в невосстановленных образцах кристаллические фазы, исключая хром для образцов с металлизацией, не обнаруживаются.

7. Смещение пиков в спектрограммах отожженных стекол С87-2 свидетельствует о фазовом превращении исходно аморфного оксида свинца PbO сначала в металлический свинец, а затем, при более высоких температурах, свинец снова окисляется и появляется на спектрограммах как кристаллическая фаза.

8. Оценка размеров нанокристаллических фаз в стекле С87-2 показывает, что их величина для различных кристаллографических ориентаций имеет значения от 3 до 17 нм.

Глава 4. Изучение оптических свойств и ширины запрещенной зоны

При термовоздействиях на стекла, как показывают результаты, представленные в предыдущей главе, в стеклах происходят фазовые превращения, при которых образуются новые фазы различной природы с нанометровыми размерами. Эти фазы могут производить свое влияние на электронную подсистему материалов. Одним из наиболее чувствительных к состоянию электронной подсистемы методов, в подобных случаях, является анализ оптических констант материала. Нами проведено комплексное исследование оптических свойств [102, 103], в частности, исследование дисперсионных зависимостей оптических констант образцов стекол разных марок после различных термообработок.

Исследования оптических констант проводились в неполяризованном свете на микроскопе-спектрофотометре МСФУ (в ВТЦ «Баспик») в видимой области спектра от 400 до 850 нм с дискретностью по длине волны 1 нм и в расширенном диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм на спектрофотометре СФ-26 (в КБГУ).

4.1 Исследование коэффициента отражения стекол, обработанных при различных условиях

При изучении отражения от прозрачных тел возможно отражение от обеих границ – на входе светового пучка и на выходе. Для исключения второго отражения и поглощения в образце при исследованиях коэффициента зеркального отражения спектрофотометр фокусировался на верхней плоскости образцов.

Номера образцов и параметры термообработок приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Образцы для исследований дисперсионных зависимостей оптических коэффициентов

Марка стекла	№ образца	Отжиг		
		среда	T, °C	t, час
С87-2	7-36	б е з о т ж и г а		
	7-37	вакуум	400	5
	7-38	воздух	400	5
	7-39	вакуум	500	5
	7-40	воздух	500	5
С78-5	7-50	воздух	500	5
	7-51	воздух	500	5
	7-52	вакуум	500	5
	7-53	вакуум	400	5
	7-54	воздух	400	5
	7-55	б е з о т ж и г а		
С78-4	7-56	б е з о т ж и г а		
	7-57	вакуум	400	5
	7-58	воздух	400	5
	7-59	вакуум	500	5
	7-60	воздух	500	5

Образцы 7-37÷7-40 (стекло С87-2) были подвергнуты высокотемпературному отжигу в вакууме и на атмосфере при различных температурах. Образец 7-36 не подвергался термической обработке и являлся контрольным. Образцы 7-37 и 7-39 отжигались в течение 5 часов в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. при температурах 400 и 500 °С, соответственно. Образцы 7-38 и 7-40 отжигались в течение 5 часов на атмосфере при температурах 400 и 500 °С, соответственно.

Образцы 7-57÷7-60 (стекло С78-4) были подвергнуты высокотемпературному отжигу в вакууме и на атмосфере при различных температурах. Образец 7-

56 являлся контрольным и не отжигался. Образцы 7-57 и 7-59 отжигались в течение 5 часов в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. при температурах 400 и 500 °С, соответственно. Образцы 7-58 и 7-60 отжигались в течение 5 часов на атмосфере также при температурах 400 и 500 °С, соответственно.

Стекло С78-5 представлено образцами 7-51÷7-55. Образцы 7-54 и 7-51 отжигались 5 часов в воздушной среде при 400 и 500 °С, соответственно. Образцы 7-53 и 7-52 отжигались в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. при температуре 400 и 500 °С, соответственно, также в течение 5 часов. Образец 7-55 являлся контрольным и не отжигался.

4.1.1 Коэффициенты отражения стекла С87-2

Полученные результаты исследования спектральной зависимости коэффициентов зеркального отражения $K_{\text{отр}}(\lambda)$ образцов стекла С87-2, отоженных в воздухе при температурах 400 и 500 °С, приведены на рисунке 4.1 в сравнении со спектральной зависимостью коэффициента отражения образца, не подвергавшегося температурным воздействиям.

Спектр коэффициента отражения образца стекла С87-2, отоженного при 400 °С, наиболее сильно отличается от исходного, особенно в области малых длин волн. Спектр же образца, отоженного при 500 °С, отличается от исходного всего тем, что проходит выше, но не более, чем на 0,008, а в области более 700 нм – несколько ниже исходного.

На рисунке 4.2 показаны аналогичные зависимости для образцов, отоженных в вакууме. Спектр образца 7-38, отоженного при 400 °С, отличается от исходного на величину от 0,02 до 0,027, тогда как различие спектров образцов 7-39 и 7-36 не превышает $\sim 0,008$. Аналогично отжигу на атмосфере, сильнее на коэффициент отражения влияет отжиг при 400 °С, а спектры исходного и отоженного при 500 °С образцов пересекаются в той же области длин волн.

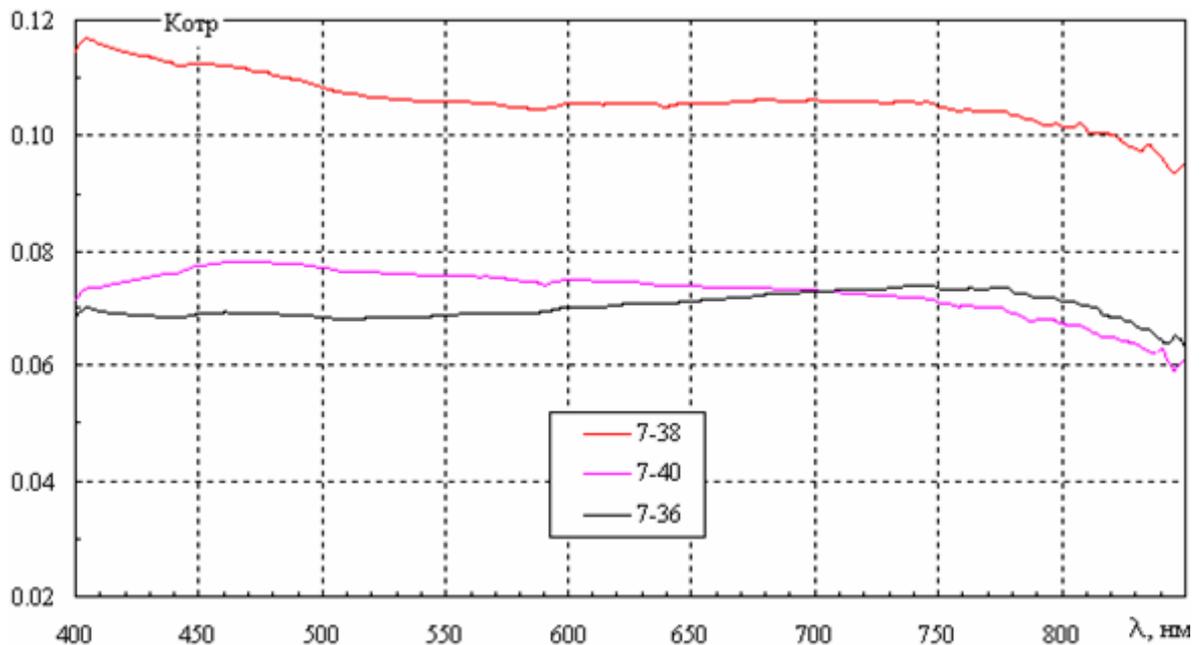


Рисунок 4.1 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-38) и 500 °С (7-40)

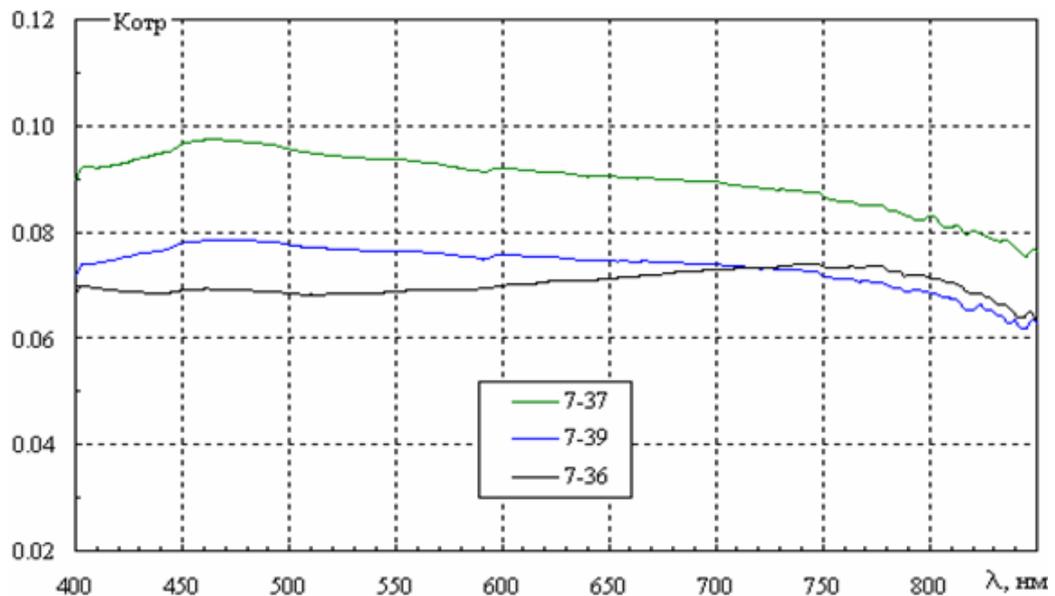


Рисунок 4.2 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-37) и 500 °С (7-39)

Сравнение коэффициентов отражения образцов, отожженных при температуре 400 °С в различных средах (рисунок 4.3), показывает, что при отжиге в воздухе коэффициент отражения возрастает сильнее, чем при отжиге в вакууме. Раз-

личие между спектральными кривыми отоженных образцов составляет от 0,015 до 0,025. Обращает на себя внимание и различие хода кривых в области 400÷440 нм.

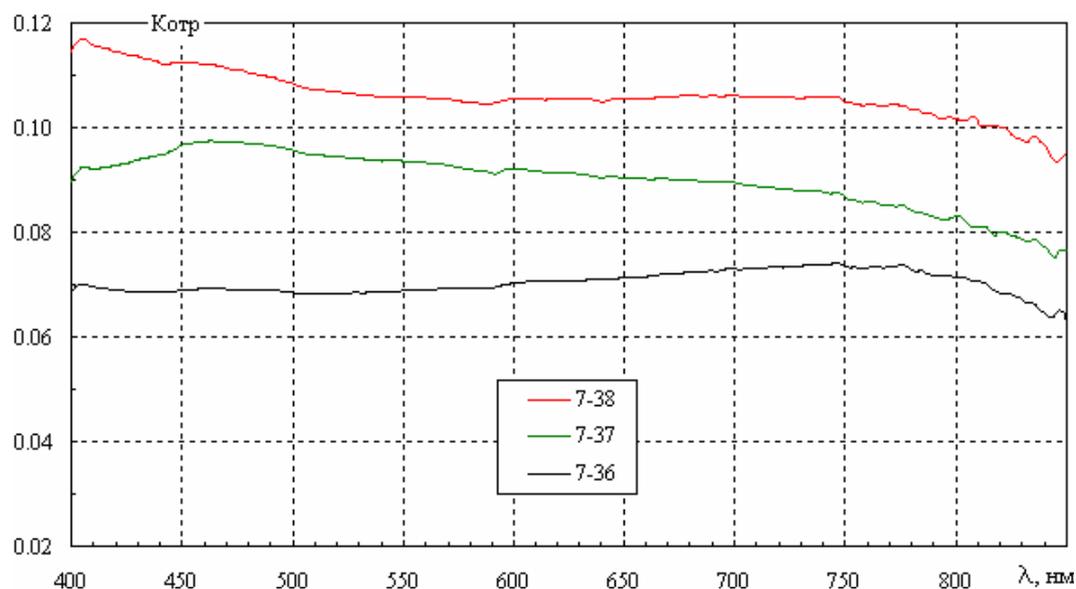


Рисунок 4.3 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отоженных при 400 °С в вакууме (7-37) и на атмосфере (7-38)

Зависимости спектральных коэффициентов отражения образцов, отоженных в вакууме и на атмосфере при 500 °С, представлены на рисунке 4.4. Видно, что коэффициенты отражения образцов 7-39 и 7-40 практически совпадают, спектральные кривые проходят параллельно. Небольшое отличие наблюдается только в области 820 нм, где на спектре образца 7-39 имеется более выраженный минимум, и в области 845 нм, где более выражен минимум для образца 7-40.

Очевидно, что температурная обработка при 400 °С как в воздухе, так и в вакууме повышает коэффициент зеркального отражения образцов стекла С87-2 по сравнению с необработанным стеклом во всем изученном диапазоне длин волн. Наибольшее изменение коэффициента отражения наблюдается при атмосферном отжиге при 400 °С. Нагрев же до 500 °С менее сказывается на коэффициенте отражения, причем влияние среды отжига при этой температуре не выявляется.

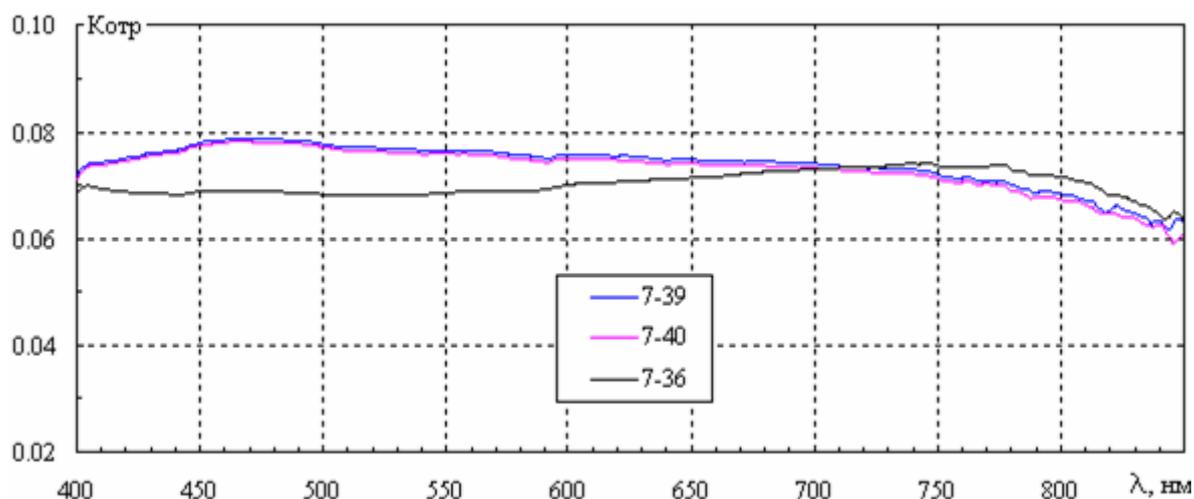


Рисунок 4.4 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных при 500 °С в вакууме (7-39) и на атмосфере (7-40)

4.1.2 Коэффициенты отражения стекла С78-4

Результаты исследования дисперсионных зависимостей коэффициентов отражения образцов стекла монолитного обрамления С78-4 показывают, что отжиг при 400 °С как в воздухе, так и в вакууме повышает коэффициент отражения (рисунок 4.5). В диапазоне 670÷725 нм спектры обоих отожженных образцов совпадают.

На рисунке 4.6 представлены зависимости коэффициентов отражения образцов, отожженных в воздухе и вакууме при 500 °С. Как видно из рисунка, отжиг в вакууме повышает, а в воздухе – понижает коэффициент отражения во всем диапазоне длин волн. Различие между спектрами исходного образца и отожженного в воздухе составляет ~ 0,015, тогда как различие между спектрами исходного и отожженного в вакууме образца больше и составляет 0,015÷0,035.

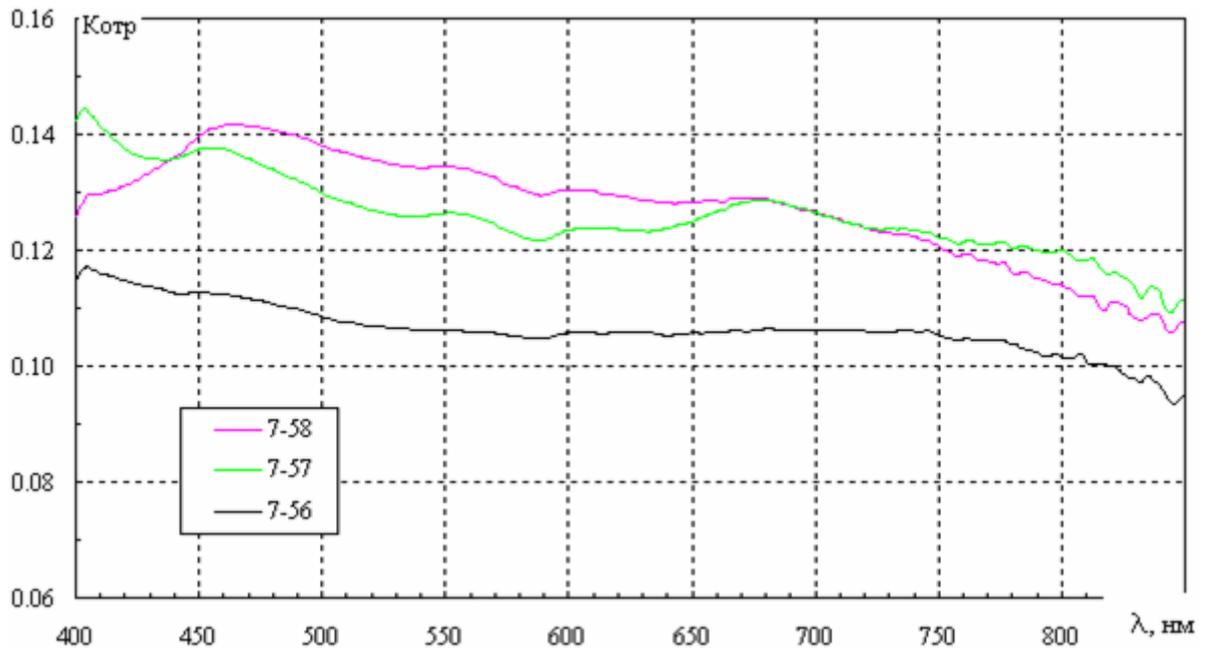


Рисунок 4.5 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных при 400 °С в вакууме (7-57) и на атмосфере (7-58)

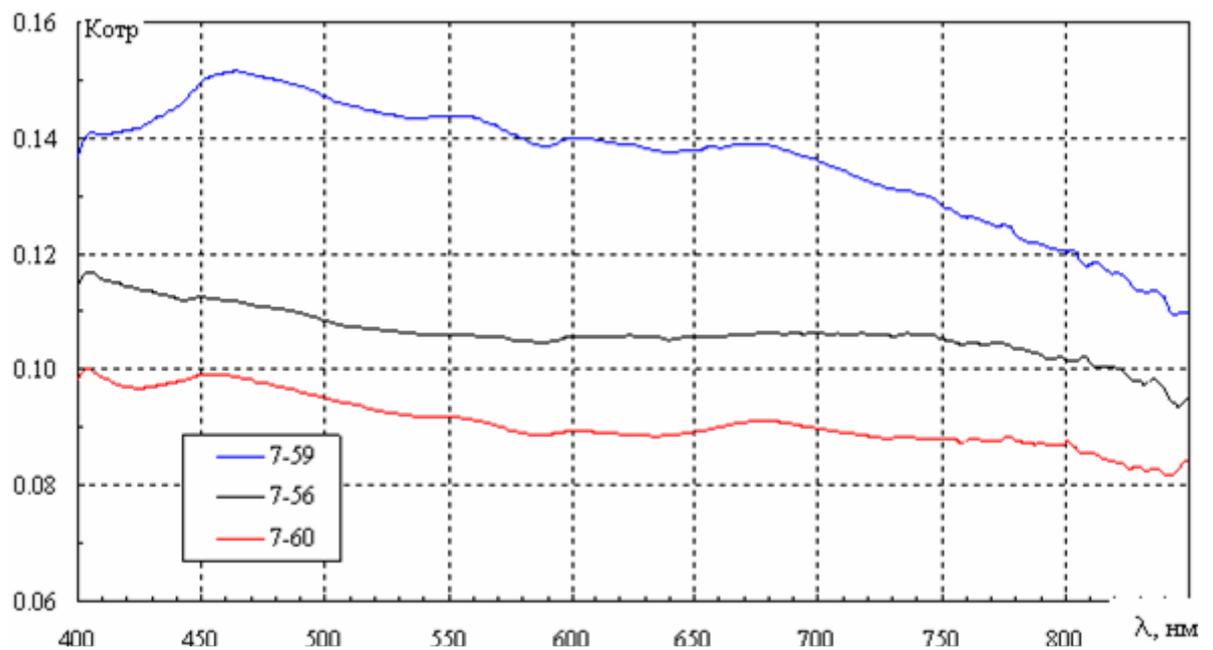


Рисунок 4.6 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных при 500 °С в вакууме (7-59) и на атмосфере (7-60)

Сравнение коэффициентов отражения образцов, отожженных при различных температурах, показывает, что во всем диапазоне длин волн отражение от образца, отожженного на воздухе при 400 °С, больше, чем для исходного на $0,005 \div 0,015$ (рисунок 4.7). Для образца, отожженного при 500 °С, коэффициент отражения меньше, чем для исходного стекла и отличается от него на $\sim 0,005$.

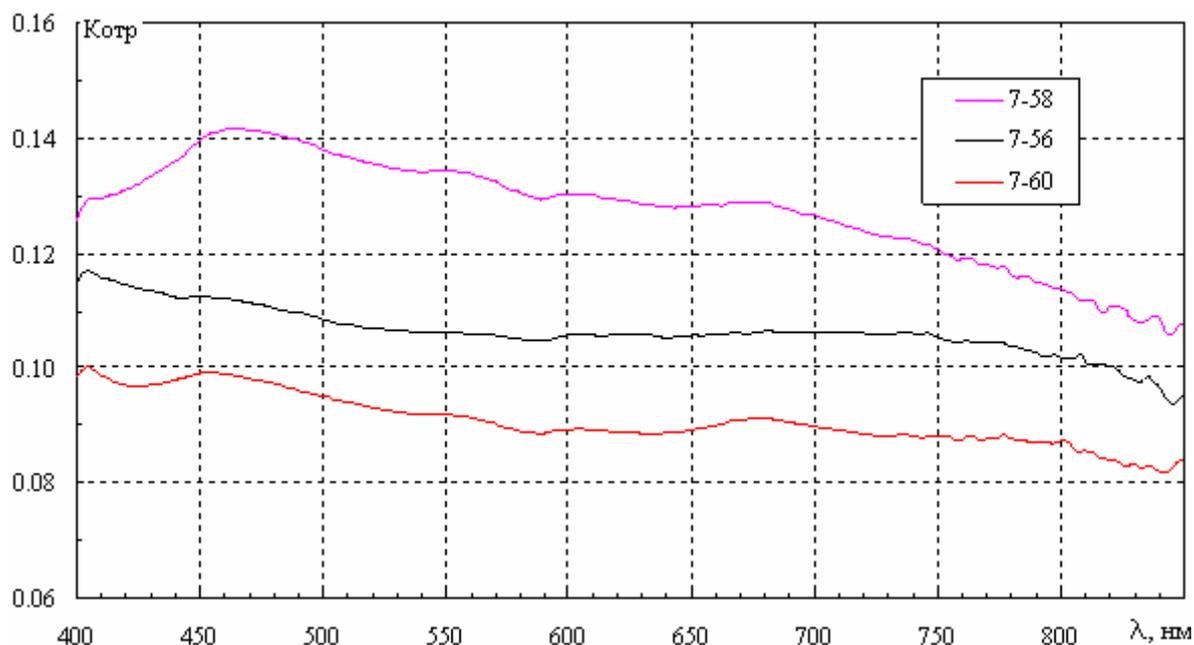


Рисунок 4.7 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-58) и при 500 °С (7-60)

Если ход спектральных кривых образцов 7-56 и 7-60 почти параллелен, то спектр образца 7-58 по форме отличается от них, особенно в области длин волн до 560 нм. Кроме того, отжиг выявляет небольшой широкий минимум в области 580÷590 нм, который особенно заметен на спектре образца, отожженного в вакууме.

Сравнение образцов, отожженных в вакууме, показывает, что атмосферный отжиг сказывается на увеличении коэффициента отражения более существенно (рисунок 4.8). При длинах волн до 700 нм различие между спектрами отожженных образцов составляет $0,012 \div 0,019$. А в области больших длин волн (более 800 нм) спектры образцов, отожженных при различных температурах, совпадают.

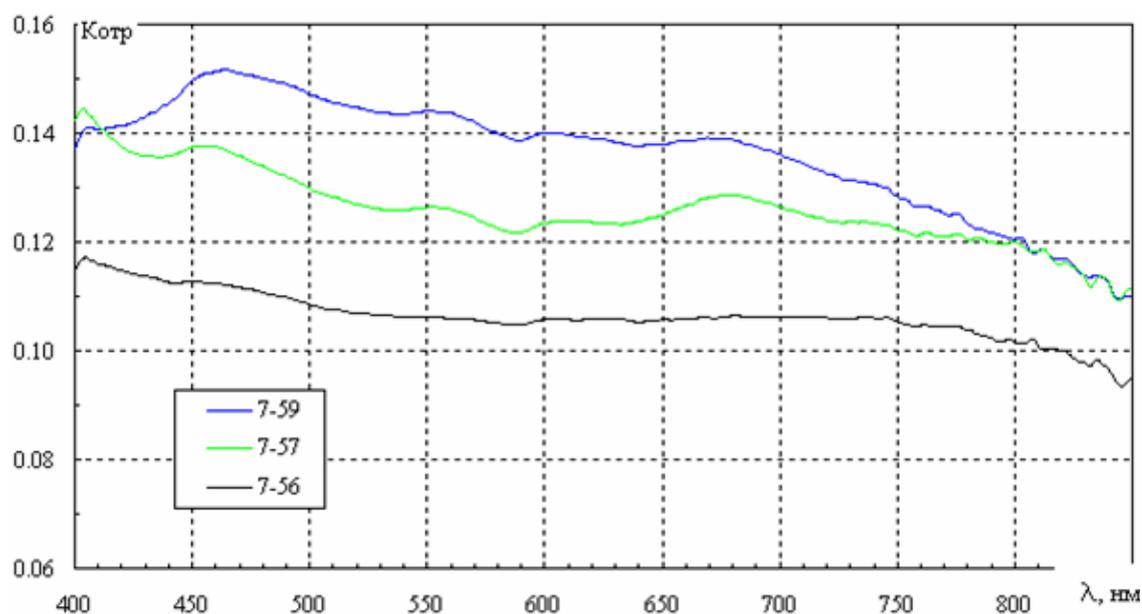


Рисунок 4.8 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-57) и 500 °С (7-59)

Таким образом, отжиг в вакууме при изученных температурах повышает коэффициент отражения стекла С78-4. Влияние атмосферного отжига зависит от его температуры, и при температуре 400 °С коэффициент отражения повышается, а при 500 °С – снижается.

4.1.3 Коэффициенты отражения стекла С78-5

Результаты исследования коэффициентов отражения стекла С78-5 показывают, что во всем диапазоне длин волн отражение для образца, отожженного на воздухе при 400 °С, больше, чем для исходного на 0,005÷0,01 (рисунок 4.9), а для отожженного при 500 °С меньше по сравнению с исходным на 0,005÷0,01. При этом с повышением температуры спектральные зависимости сближаются.

Если ход спектров образцов 7-54 и 7-55 практически параллелен, то спектр образца 7-51 по форме отличается от них, особенно в области длин волн до 550 нм. Несмотря на различие хода кривых, расположение минимумов и максимумов на спектрах коэффициентов отражения практически совпадает.

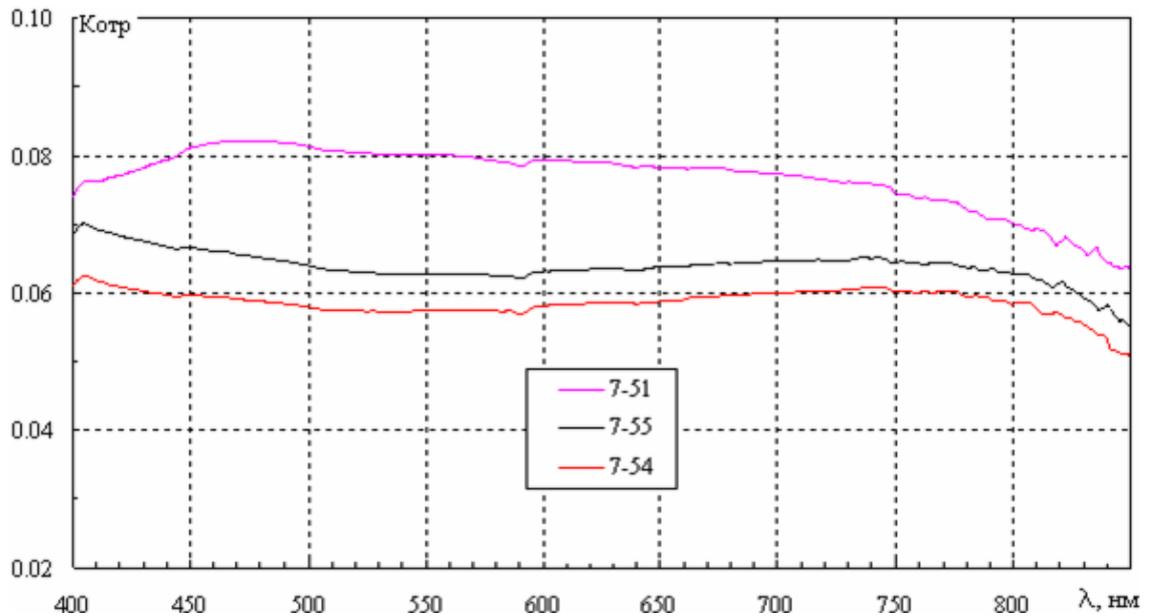


Рисунок 4.9 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-5 исходного(7-55) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-54) и 500 °С (7-51)

Аналогичные исследования образцов, отожженных в условиях вакуума, при тех же температурах показывают, что расхождение в спектрах коэффициентов отражения составляет от 0,005 до 0,02 (рисунок 4.10). Как и для образцов, отожженных на воздухе, спектр от образца, отожженного в вакууме при 400 °С, располагается ниже, а при температуре 500 °С – выше спектра исходного образца.

В отличие от атмосферного отжига, существенного различия в ходе кривых в области малых длин волн не наблюдается. На протяжении всего изученного диапазона длин волн все три спектра практически параллельны, и расположение особенностей на них почти совпадает до 800 нм. В области длин волн 800÷850 нм в спектрах наблюдаются особенности, расположение которых для трех образцов различно. Так, при длине волны 840 нм на спектре исходного образца наблюдается максимум величиной ~ 0,001, тогда как на спектрах отожженных образцов этой длине волны соответствует минимум такой же величины. Кроме того, при длине волны 830 нм на спектре образца 7-52 наблюдается минимум, отсутствующий на спектре исходного образца и слабо выраженный на спектре образца 7-53.

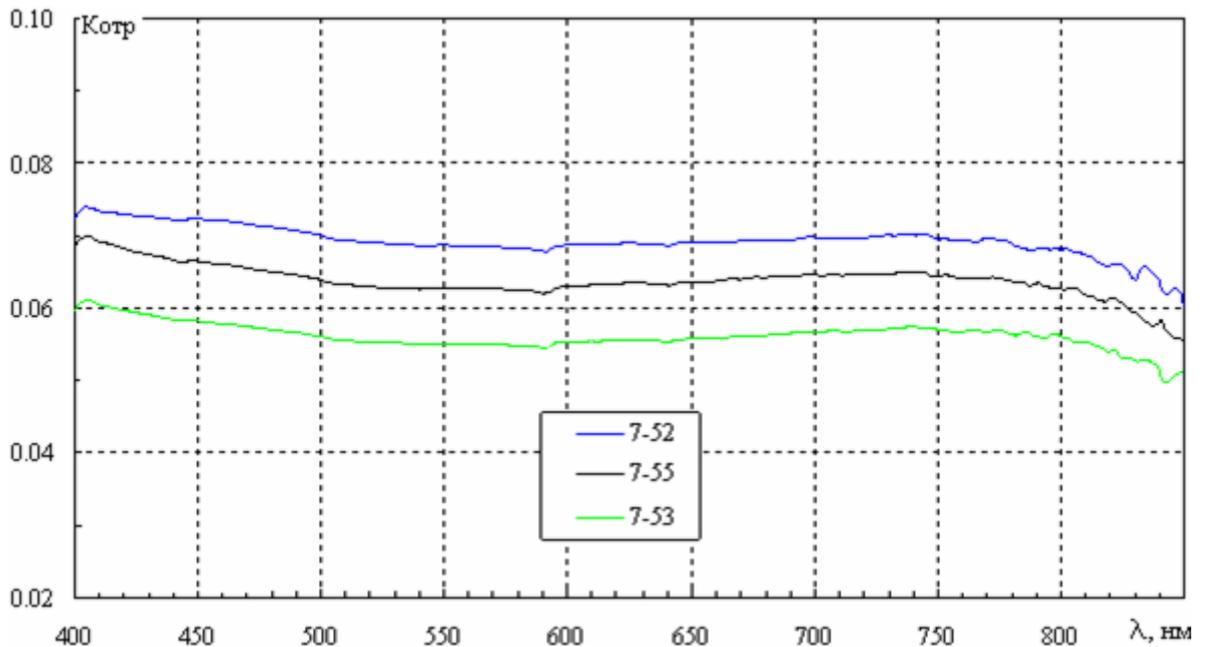


Рисунок 4.10 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-53) и 500 °С (7-52)

Таким образом, отжиг при 400 °С понижает, а при 500 °С – повышает коэффициент зеркального отражения боратно-бариевого стекла С78-5 независимо от среды, в которой проводился отжиг.

Сравнение результатов исследования коэффициента отражения образцов, отожженных при одинаковых температурах, но в разных средах с данными для исходного образца (рисунок 4.11) показывает, что спектр коэффициента отражения от образца, отожженного при 500 °С в вакууме, располагается выше исходного на 0,004, а отожженного на воздухе выше на $0,004 \div 0,018$. Ход кривой спектра образца, отожженного на воздухе, по виду отличается от двух других.

Аналогичное сравнение коэффициентов отражения образцов, отожженных при 400 °С, показывает, что отжиг при этой температуре уменьшает коэффициент отражения на $\sim 0,003 \div 0,004$, и ход спектральных кривых аналогичен спектру исходного образца (рисунок 4.12).

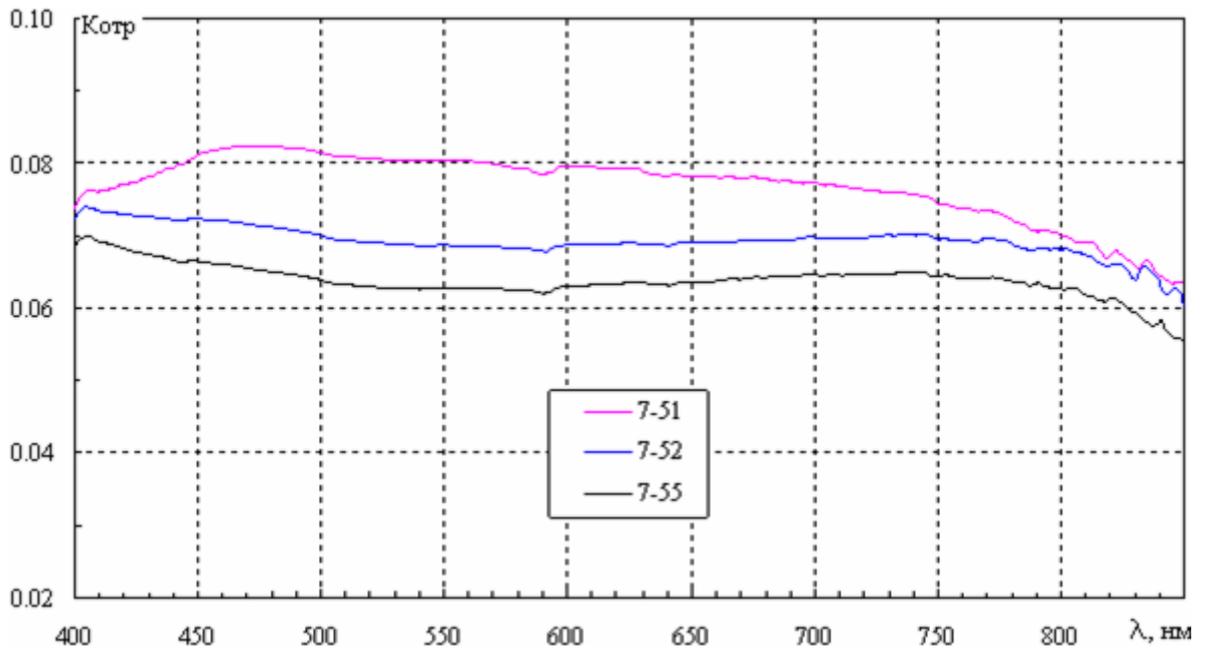


Рисунок 4.11 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных при 500 °С в вакууме (7-52) и на атмосфере (7-51)

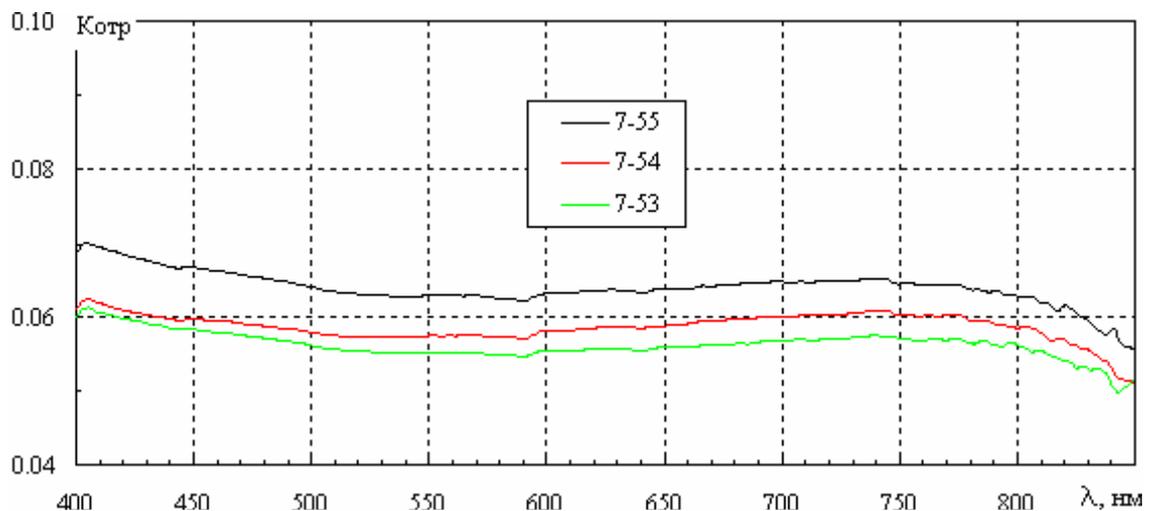


Рисунок 4.12 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных при 400 °С в вакууме (7-53) и на атмосфере (7-54)

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для образцов С78-5, независимо от среды, отжиг при температуре 400 °С понижает коэффициент зеркального отражения, а отжиг при температуре 500 °С повышает этот коэффициент.

4.2 Коэффициенты пропускания стекол после различных термических обработок

Для тех же 15 образцов (см. таблицу 4.1) были изучены дисперсионные зависимости коэффициента пропускания $K_{\text{пр}}(\lambda)$ в области спектра 400÷850 нм.

4.2.1 Коэффициенты пропускания стекла С87-2

Изучение образцов стекла С87-2, отожженных в вакууме, показало, что в результате отжига коэффициент пропускания возрастает во всем изученном диапазоне длин волн. При этом на спектрах обоих отожженных образцов особенности практически совпадают и выражены значительно четче, чем на спектре исходного образца (рисунок 4.13).

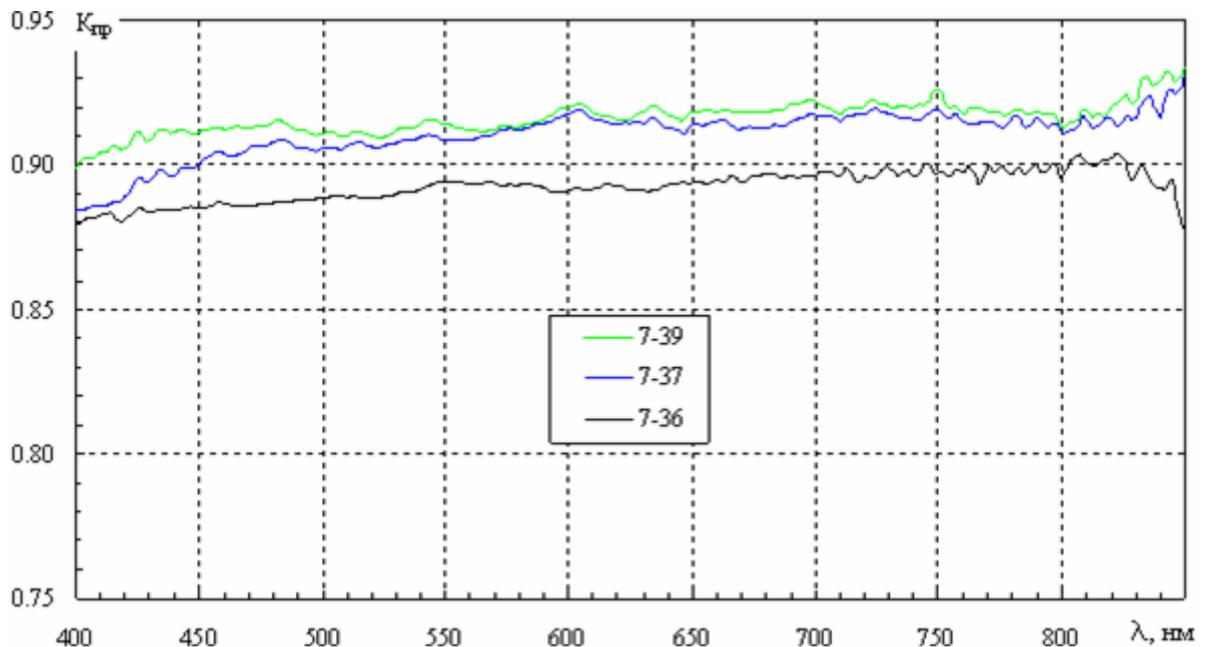


Рисунок 4.13 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-37) и 500 °С (7-39)

Кривая спектра коэффициента пропускания образца, отожженного при температуре 500 °С, в целом имеет более высокие значения, чем для отжига при 400 °С. Наибольшие отличия спектров отожженных образцов наблюдаются в области малых длин волн (400÷470 нм), далее ход спектров практически параллелен. В области длин волн 560÷630 нм спектры образцов 7-37 и 7-39 очень мало различаются, здесь же проявляется и широкий максимум пропускания, отсутствующий на спектре образца 7-36. В области длин волн более 810 нм коэффициент пропускания для отожженных образцов с увеличением длины волны возрастает, тогда как для исходного образца – снижается.

На рисунке 4.14 представлены спектры коэффициентов пропускания образцов, отожженных на атмосфере, в сравнении с исходным образцом. Как и для отжига в вакууме, отжиг на атмосфере повышает коэффициент пропускания образцов. Спектры образцов 7-38 и 7-40 очень мало отличаются, и во многих местах пересекаются и совпадают. В области 560÷630 нм наблюдается максимум пропускания аналогичный наблюдаемому на спектрах образцов, отожженных в вакууме.

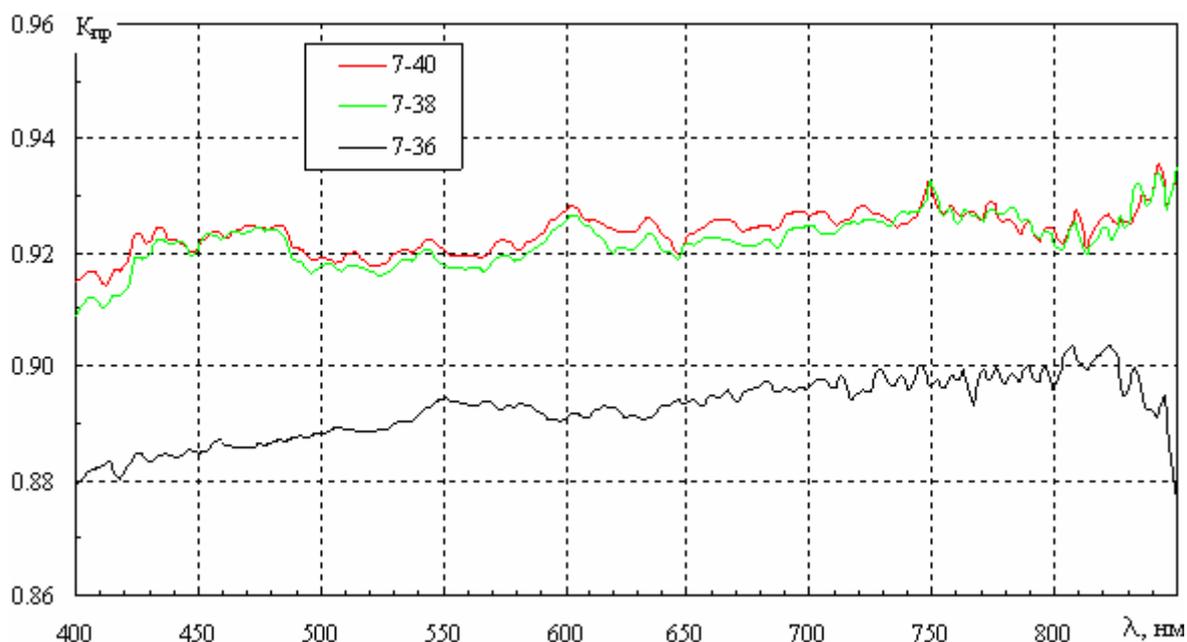


Рисунок 4.14 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-38) и 500 °С (7-40)

Анализ дисперсионных зависимостей коэффициента пропускания отожженных в вакууме и в воздушной среде при температуре 400 °С образцов С87-2, показал, что после отжига на атмосфере коэффициент пропускания образцов на $0,005 \div 0,025$ больше, чем при отжиге в вакууме (рисунок 4.15). При этом в области длин волн до 470 нм влияние среды отжига сказывается сильнее. Расположение особенностей на спектрах образцов 7-37 и 7-38 совпадает.

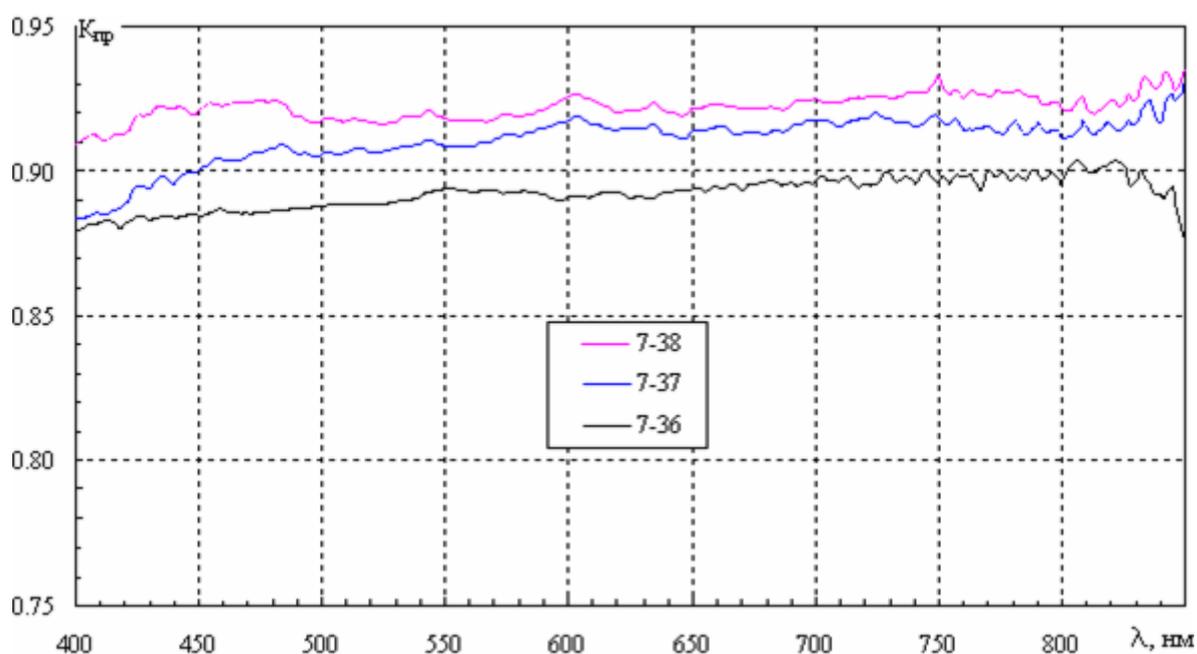


Рисунок 4.15 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов секла С87-2 исходного (7-36) и отожженных при 400 °С в вакууме (7-37) и на атмосфере(7-38)

Спектры коэффициентов пропускания образцов 7-39 и 7-40, отожженных в вакууме при различных температурах, по мере увеличения длины волны постепенно сближаются, и, начиная с 830 нм, практически совпадают (рисунок 4.16). Коэффициенты пропускания образца, отожженного в воздухе, проходят на $0,005 \div 0,015$ выше чем, для отожженного в вакууме.

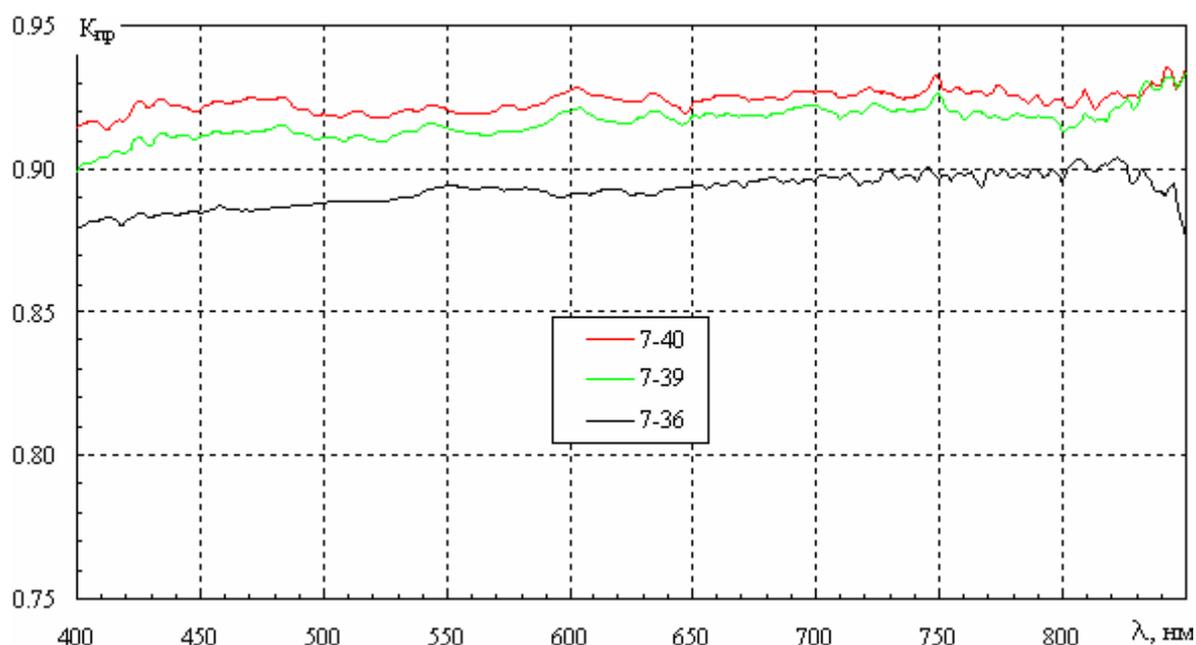


Рисунок 4.16 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных при 500 °С в вакууме (7-39) и на атмосфере (7-40)

Таким образом, проведенные исследования показывают, что высокотемпературный отжиг в вакууме и в воздухе повышает коэффициент пропускания свинцово-силикатного стекла С87-2 и выявляет различные особенности (минимумы и максимумы пропускания) во всем диапазоне длин волн. Расположение этих особенностей для изученных условий температурной обработки, в основном, совпадает.

4.2.2 Коэффициенты пропускания стекла С78-4

В отличие от двух других стекол, коэффициенты пропускания стекла марки С78-4 имеют меньшие значения для всех длин волн и режимов температурной обработки и по форме спектральных кривых значительно отличаются от стекол С87-2 и С78-5.

На рисунке 4.17 представлена спектральная зависимость коэффициента пропускания образцов стекла С78-4, отожженных в вакууме, в сравнении с исходным образцом.

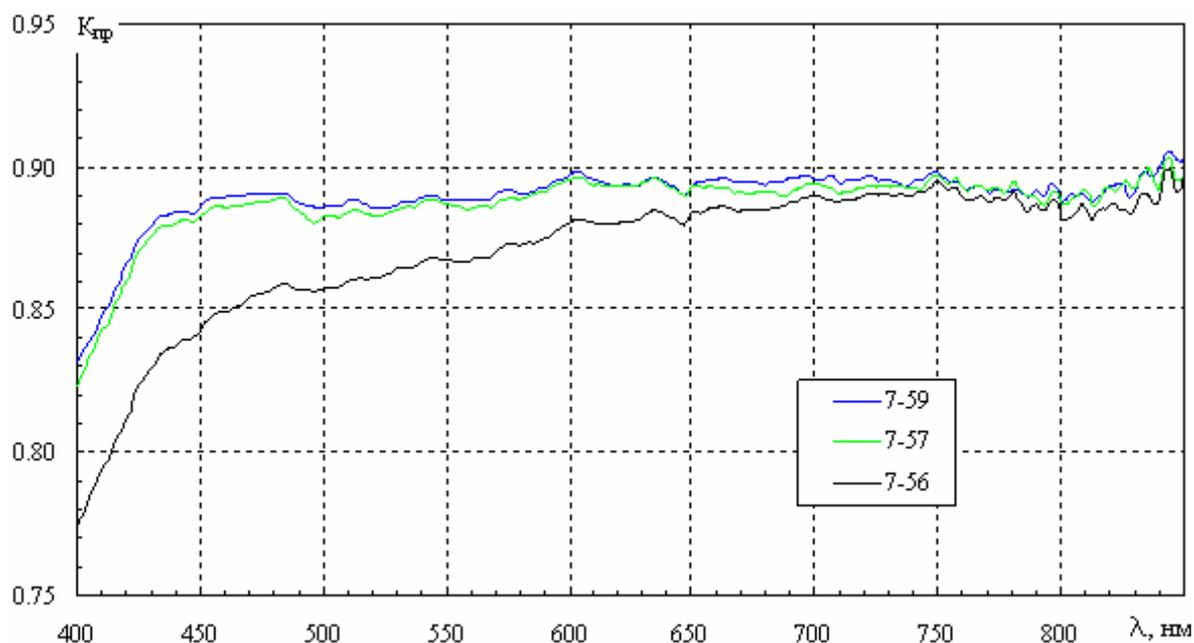


Рисунок 4.17 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-57) и 500 °С (7-59)

Как и для стекла С78-5 (см. рисунок 4.13), вакуумный отжиг повышает пропускание образцов С78-4 во всем диапазоне длин волн. При длинах волн до ~ 500 нм различие более существенно. Увеличение длины волны приводит к постепенному сближению спектров. При длинах волн 400÷450 нм различие коэффициентов пропускания исходного и отожженных образцов составляет 0,05÷0,06, а в диапазоне 700÷850 нм – всего 0,005÷0,01. Существенным отличием пропускания этих образцов от стекол марок С87-2 и С78-5 является его низкие значения при длинах волн до 500 нм.

Аналогичные исследования коэффициентов пропускания образцов, отожженных на атмосфере, показывают, что отжиг в воздухе также повышает коэффициент пропускания данной марки стекла (рисунок 4.18). Причем, спектр образца, отожженного при температуре 500 °С, проходит немного выше. Расположение особенностей (минимумов и максимумов пропускания) на всех трех спектрах, в

основном, совпадает. При меньших длинах волн влияние отжига на увеличение коэффициента пропускания также более существенно.

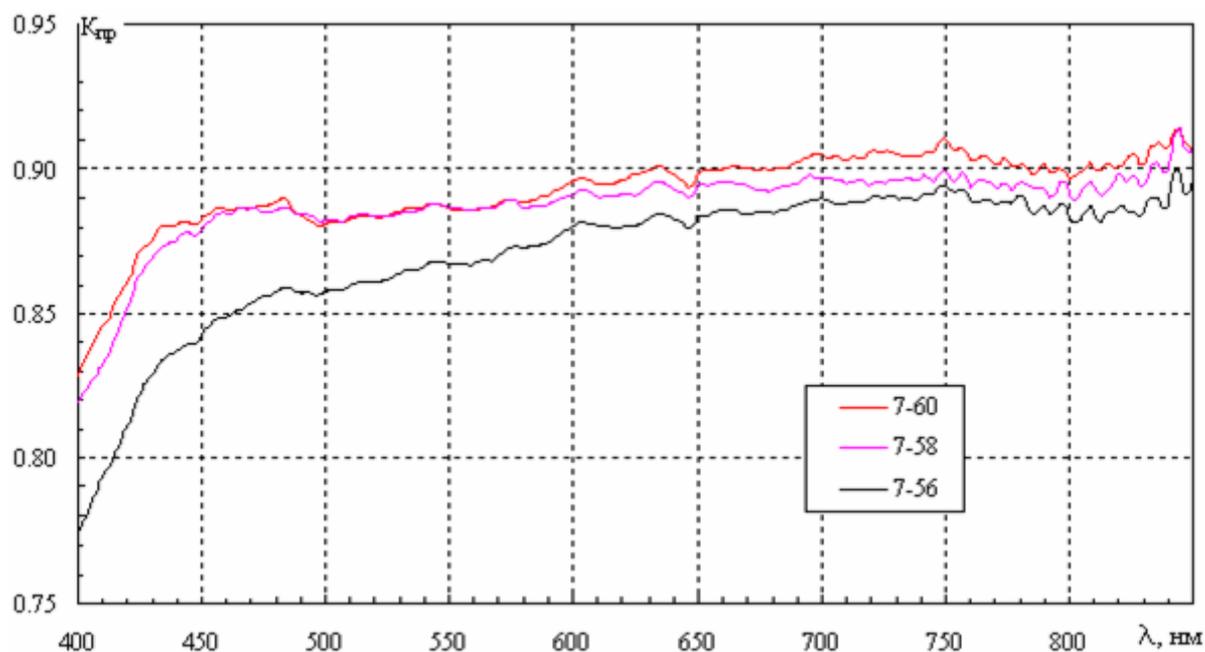


Рисунок 4.18 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-58) и 500 °С (7-60)

Сравнение спектральных зависимостей пропускания образцов, отожженных при 400 °С в вакууме и на воздухе, показало, что для данной температуры влияние среды отжига является незначительным (рисунок 4.19). Спектры образцов 7-57 и 7-58 многократно пересекаются и практически совпадают во всем диапазоне длин волн. Различие коэффициентов пропускания этих образцов не превышает 0,01.

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов, отожженных при 500 °С в различных средах, представлены на рисунке 4.20.

Для этого стекла, при всех длинах волн, спектры пропускания отожженных образцов также различаются не более чем на 0,01. При длинах волн до 610 нм спектр образца, отожженного на атмосфере, проходит несколько ниже, а при больших длинах волн – немного выше спектра образца, отожженного в вакууме.

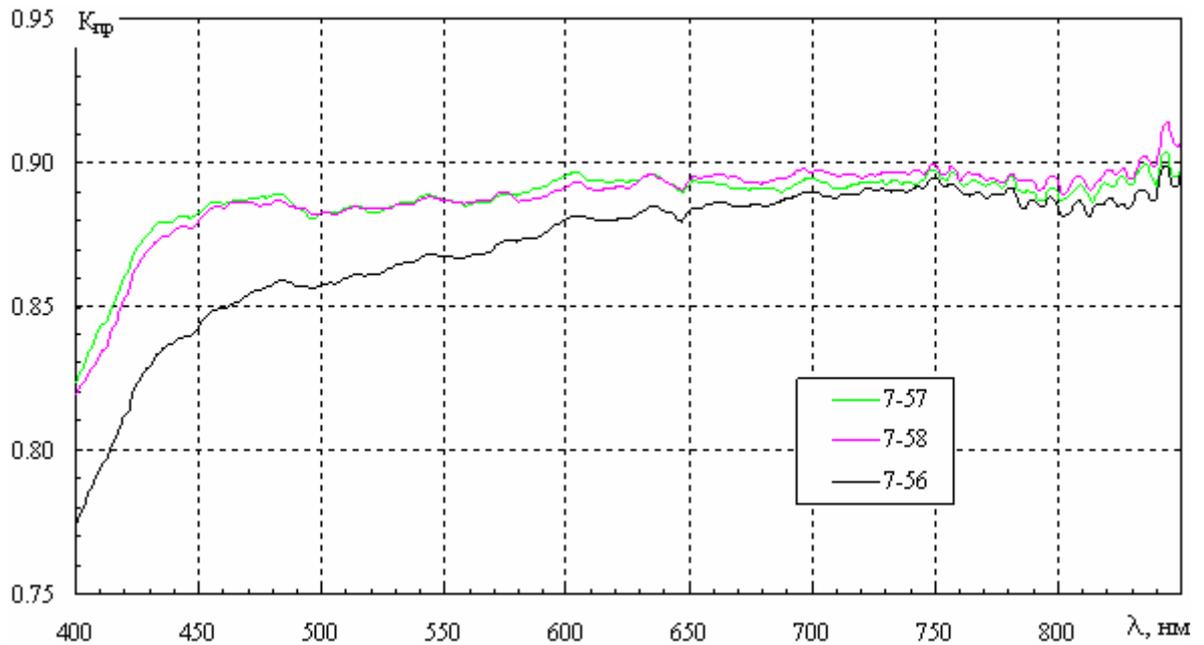


Рисунок 4.19 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных при 400 °С в вакууме (7-57) и на атмосфере (7-58)

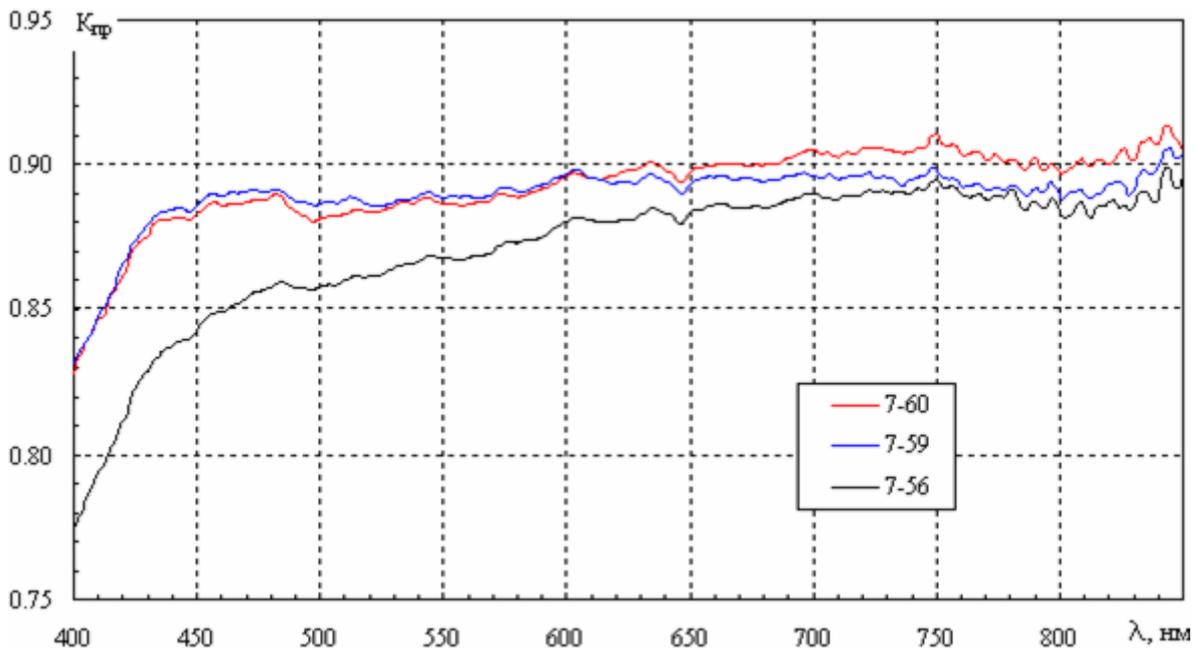


Рисунок 4.20 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-4 исходного (7-56) и отожженных при 500 °С в вакууме (7-59) и на атмосфере (7-60)

Таким образом, высокотемпературный отжиг, как в воздухе, так и в вакууме, повышает коэффициент пропускания свинцово-силикатного стекла марки С78-4. В области малых длин волн это повышение значительней. Коэффициенты пропускания данного стекла при изученных условиях отжига различаются незначительно. Сравнение коэффициентов пропускания образцов стекол, подвергнутых одинаковым обработкам, показывает, что во всех случаях наблюдается существенное отличие спектра стекла С78-4, особенно в области малых длин вол. В этом стекле наблюдается значительное уменьшение коэффициента пропускания в области до ~ 450 нм.

4.2.3 Коэффициенты пропускания стекла С78-5

В отличие от стекла С87-2 коэффициенты пропускания стекла С78-5 для образцов, отожженных при различных условиях, различаются значительно меньше (рисунок 4.21). Как видно, наибольший коэффициент пропускания имеет образец, отожженный в вакууме при температуре 500 °С.

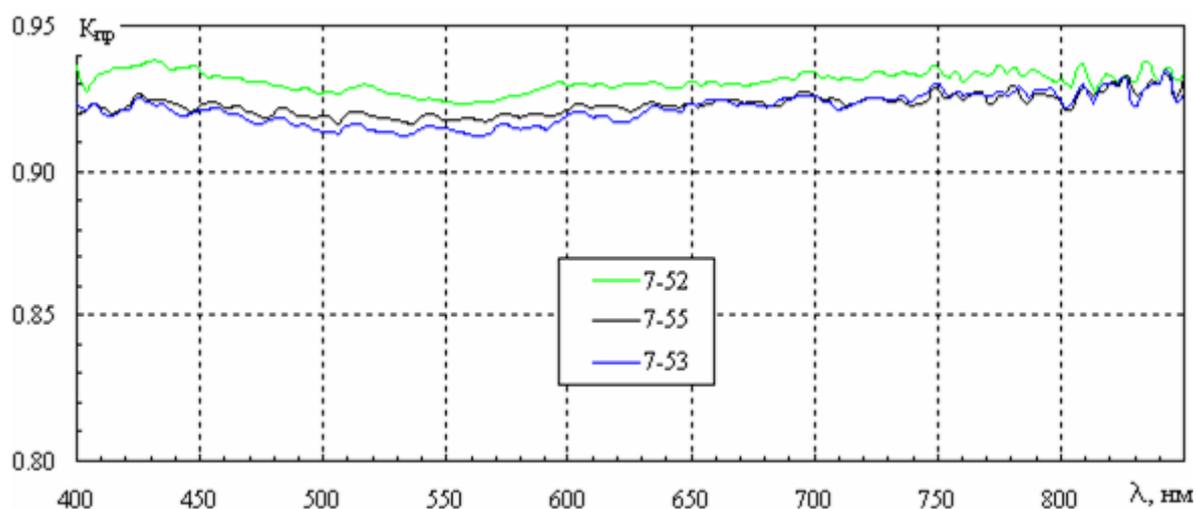


Рисунок 4.21 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-53) и 500 °С (7-52)

Коэффициенты пропускания исходного образца и образца, отожженного при 400 °С, незначительно различаются (не более чем на 0,005) только в области длин волн 470÷630 нм. В остальном же диапазоне спектры этих образцов практически совпадают и многократно пересекаются. Начиная с 815 нм все три спектра практически не различаются, исключая локальный максимум пропускания при 837 нм, который выражен значительно острее на спектре образца 7-52, отожженного при 500 °С.

Аналогичные исследования образцов, отожженных на атмосфере, показывают, что отжиг в воздухе также оказывает незначительное влияние на коэффициент пропускания (рисунок 4.22). Но, в отличие от вакуумного, атмосферный отжиг несколько понижает пропускание.

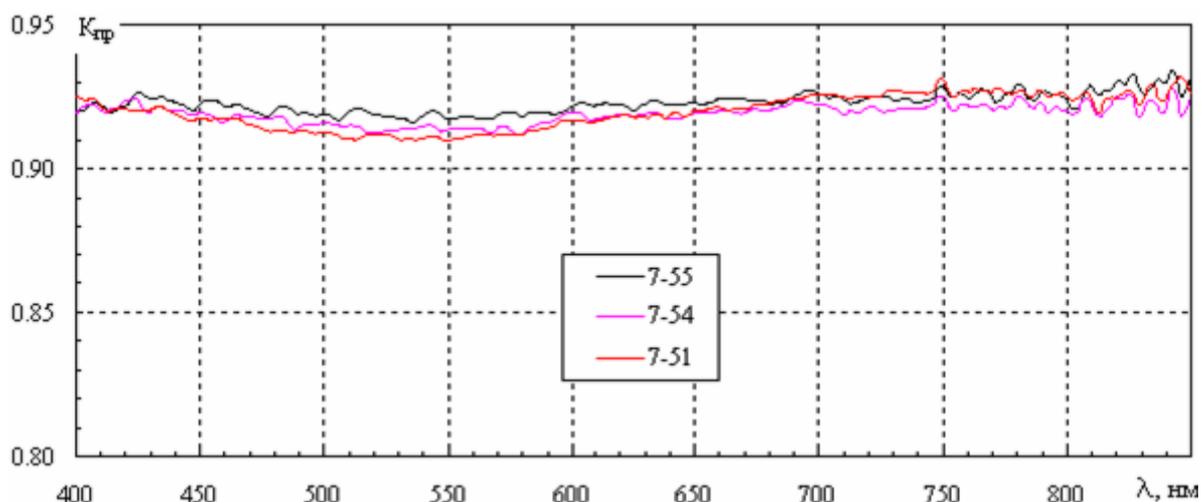


Рисунок 4.22 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-54) и 500 °С (7-51)

Сравнение коэффициентов пропускания образцов, отожженных в воздухе и в вакууме при 400 °С, с исходным образцом показано на рисунке 4.23. В этом случае коэффициенты пропускания исходного и отожженных образцов также отличаются несущественно, при этом атмосферный отжиг оказывает несколько большее влияние на уменьшение пропускания в области больших длин волн.

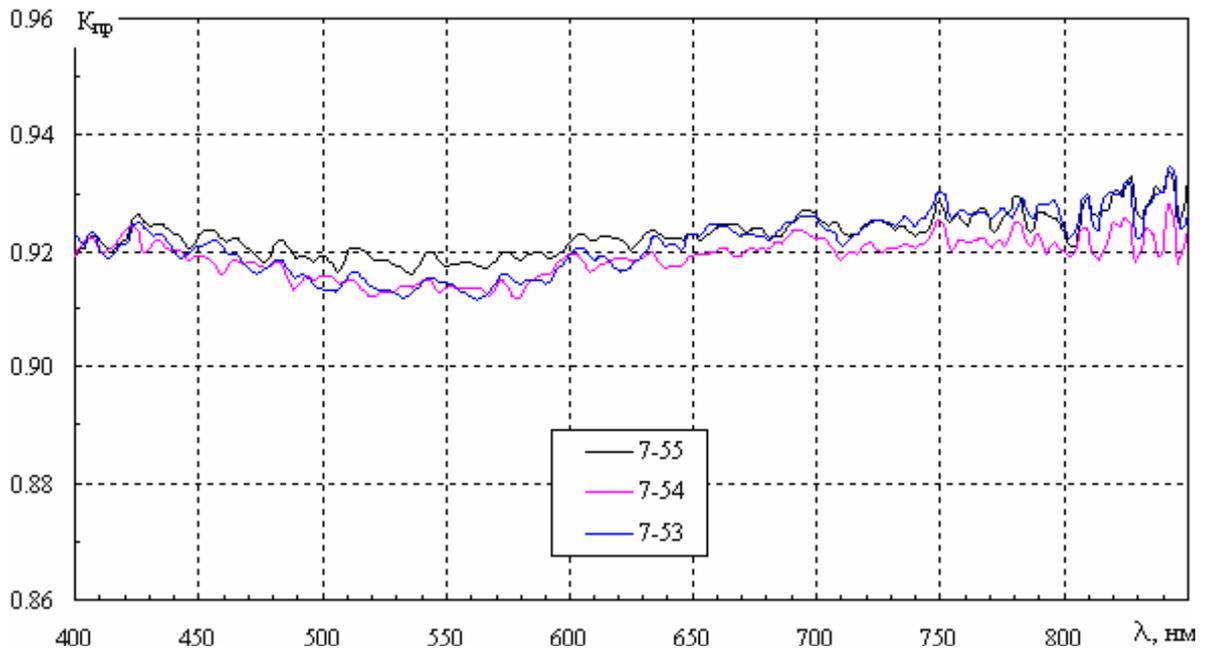


Рисунок 4.23 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных при 400 °С в вакууме (7-53) и на атмосфере (7-54)

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов, отожженных на воздухе и в вакууме при 500 °С, и исходного образца показаны на рисунке 4.24. Очевидно, что отжиг в вакууме при 500 °С сильнее влияет на пропускание и повышает его во всей изученной части спектра.

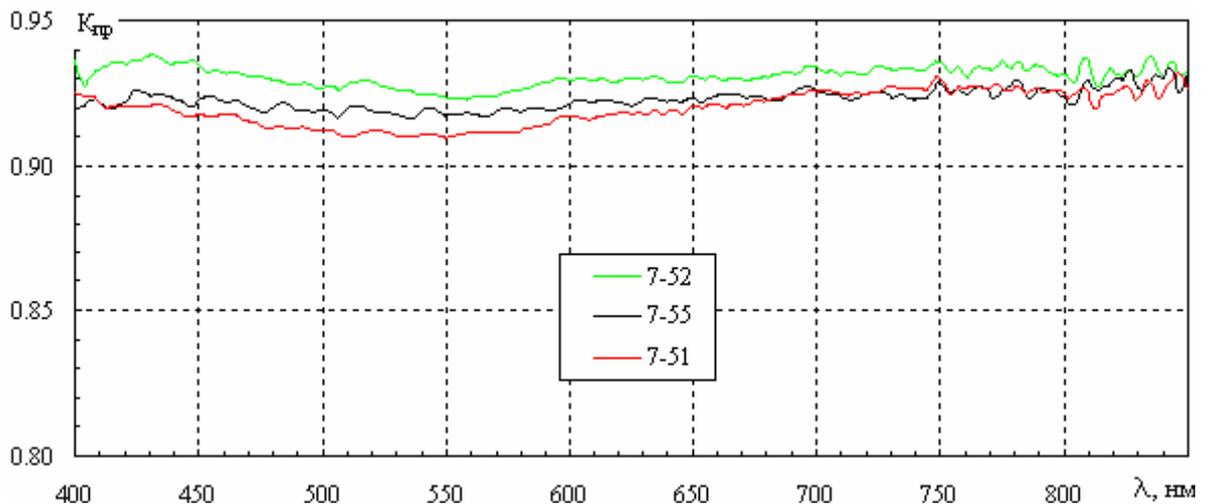


Рисунок 4.24 – Коэффициенты пропускания образцов С78-5 исходного (7-55), отожженных при 500 °С в вакууме (7-52) и на атмосфере (7-51)

Таким образом, высокотемпературный отжиг почти не влияет на коэффициент пропускания боратно-бариевого стекла марки С78-5. Температурная обработка до 500 °С приводит к незначительному уменьшению пропускания. Исключение составляет отжиг в вакууме при температуре 500 °С, который незначительно (не более чем на 0,005) повышает пропускание образцов этой марки стекла.

4.3 Исследование оптических коэффициентов в расширенном диапазоне длин волн

В этом пункте описаны исследования дисперсионных зависимостей коэффициентов пропускания образцов стекол С87-2, С78-4 и С78-5 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 °С в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм, то есть от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения, на спектрофотометре СФ-26. Для сравнения также исследовались образцы всех исходных стекол.

На рисунках 4.25–4.27 представлены результаты экспериментальных исследований дисперсионной зависимости коэффициента пропускания свинцово-силикатных и боратно-бариевого стекол с различной предысторией. Как видно из рисунка 4.25, зависимости коэффициента пропускания образца С87-2 после отжига его в условиях вакуума в течение 5 часов при 500 °С и исходного образца практически совпадают. Также совпадают и коэффициенты пропускания образцов, отожженных на атмосфере при температурах 400 и 500 °С в течение 5 часов. Последние имеют меньшие коэффициенты пропускания, чем исходный и чем отожженные в вакууме образцы. Очевидно, отжиг на атмосфере вносит изменения в приповерхностную область стекла, что сказывается на ходе дисперсионной зависимости коэффициента пропускания. Интенсивность прошедшего через образец света начинает заметно повышаться при длинах волн больших 300 нм.

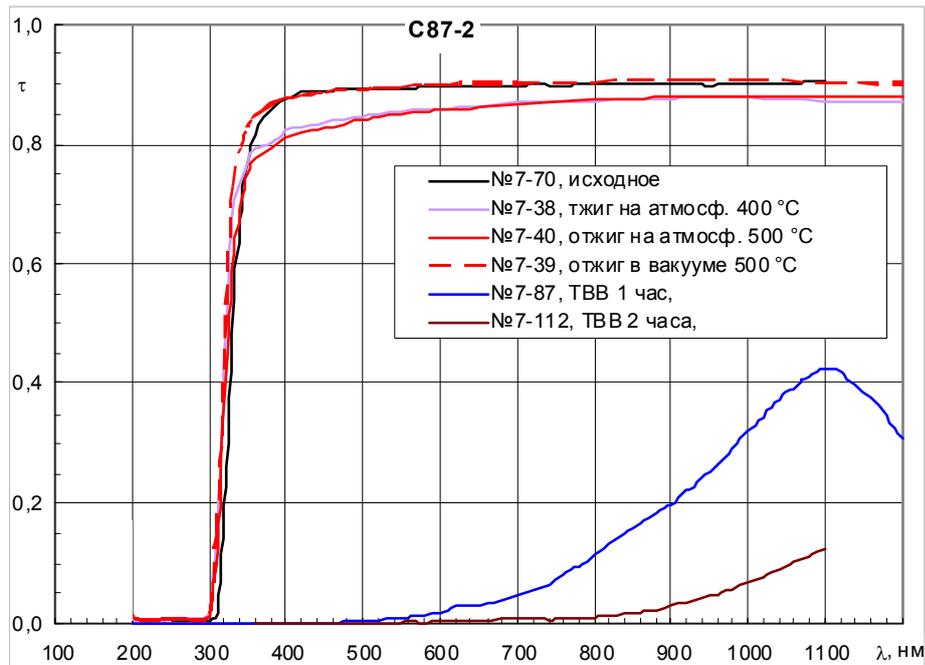


Рисунок 4.25 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания свинцово-силикатного стекла С87-2 с различной предысторией

Восстанавливающий отжиг в водороде оказывает существенное влияние на ход зависимости. Как видно из рисунка, область длин волн, при которых наблюдается пропускание света, смещается в сторону больших длин волн, и заметное пропускание наблюдается при длинах волн больших 600 нм. Значения коэффициента пропускания значительно ниже, чем для отожженных в условиях вакуума и на воздухе. Кроме того, образец, отожженный в водороде при 450 °С в течение 1 часа, значительно отличается от образца, отожженного в водороде при этой же температуре в течение 2 часов. Увеличение времени восстанавливающего отжига снижает коэффициент пропускания стекла. Последнее свидетельствует о накоплении в ходе отжига восстановленного свинца.

На рисунке 4.26 представлены результаты аналогичных исследований стекла С78-4. В этом случае регистрируется хорошее совпадение дисперсионных зависимостей стекол, отожженных в течение 5 часов в вакууме при 500 °С, на атмосфере при 400 °С и исходного образца, а у образца, отожженного в вакууме при 400 °С в течение 5 часов, коэффициент пропускания ниже почти на 10 % во всем интервале длин волн. Заметное повышение коэффициента пропускания для ис-

следованных образцов стекла С78-4 наблюдается при длинах волн больших 340 нм.

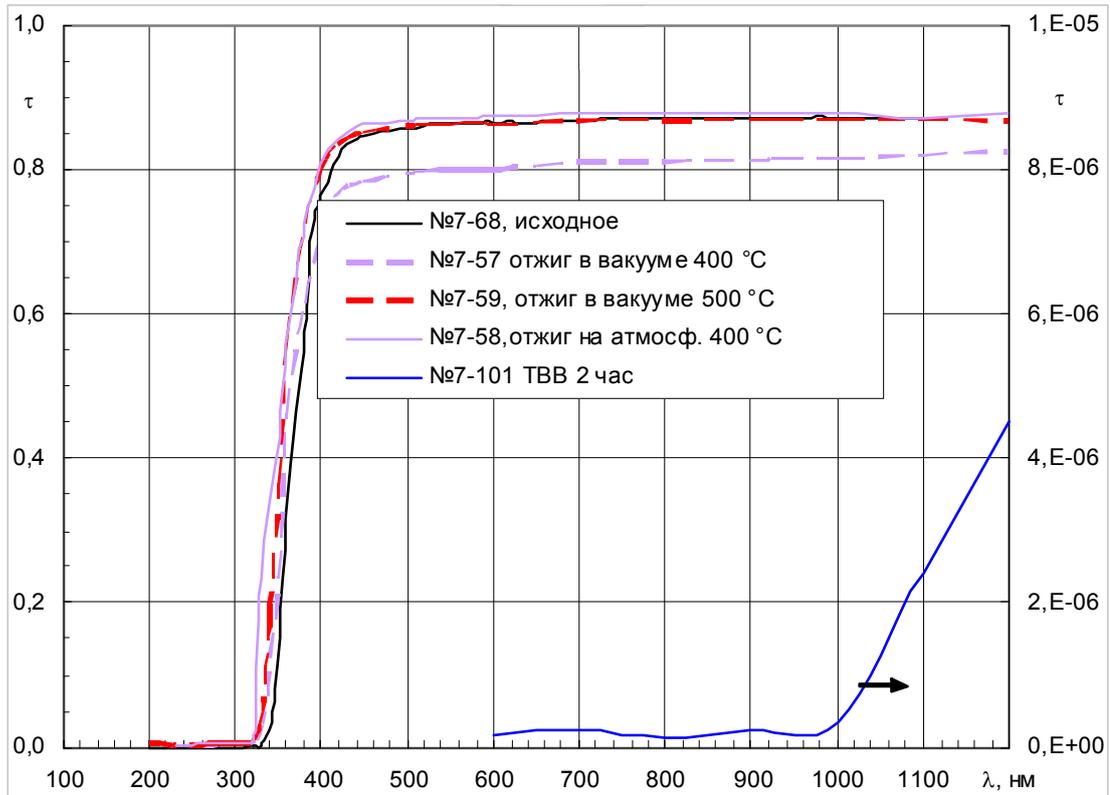


Рисунок 4.26 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания свинцово силикатного стекла С78-4 с различной предысторией

Восстанавливающий отжиг в водороде этого стекла также сильно снижает коэффициент пропускания, и заметное повышение наблюдается при длинах волн больших 1000 нм, при этом интенсивность прошедшего света очень низкая.

На рисунке 4.27 представлены дисперсионные зависимости коэффициента пропускания боратно-бариевого стекла С78-5 с различной предысторией. Ход кривых для всех исследованных образцов мало различается. Заметное увеличение коэффициента поглощения наблюдается при длинах волн больших ~ 200 нм, и его возрастание с увеличением длины волны более пологое, чем для изученных стекол свинцово-силикатной системы.

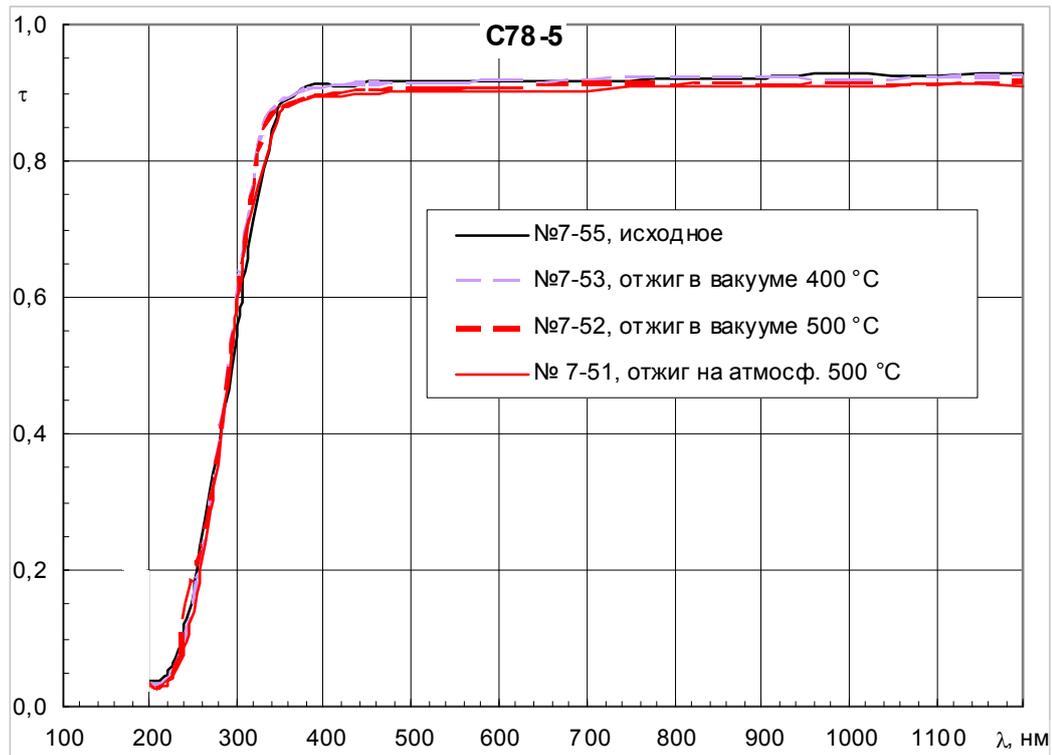


Рисунок 4.27 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания боратно-бариевого стекла C78-5 с различной предысторией

4.4 Фундаментальное поглощение и ширина запрещенной зоны

По результатам, полученным в пункте 4.3, получены значения ширины запрещенной зоны и значения порогов фундаментального поглощения для нанокристаллических образований, формирующихся в результате изотермических отжигов исследованных стекол.

Поглощение излучения, в частности оптического диапазона, в диэлектрических и в полупроводниковых материалах происходит по нескольким механизмам (рисунок 4.28). Одним из основных механизмов является так называемое собственное, оно же фундаментальное, поглощение [104].

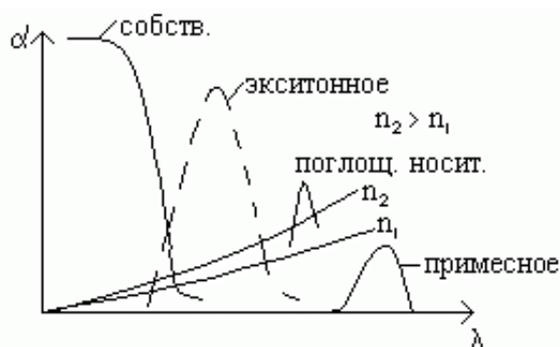


Рисунок 4.28 – Основные механизмы поглощения электромагнитного излучения полупроводниками и диэлектриками [104]

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 $\lambda_{\text{порог}}$ кванта излучения, который может поглотиться, и рассчитывается по формуле [104]

$$\lambda_{\text{порог}} [\text{мкм}] = \lambda_{\text{гр}} [\text{мкм}] = \frac{1,23}{E_g [\text{эВ}]}.$$

На спектрах поглощения после различных обработок проявляются характерные участки, позволяющие определить собственное поглощение каждой из образующихся фаз. На рисунках 4.29–4.31 представлены зависимости поглощения от энергии кванта электромагнитного излучения. Для линейризации эти графики строятся в виде зависимости $(\alpha h\nu)^{0,5}$ от $h\nu$, где $h\nu$ – энергия кванта.

Из рисунка 4.29 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.

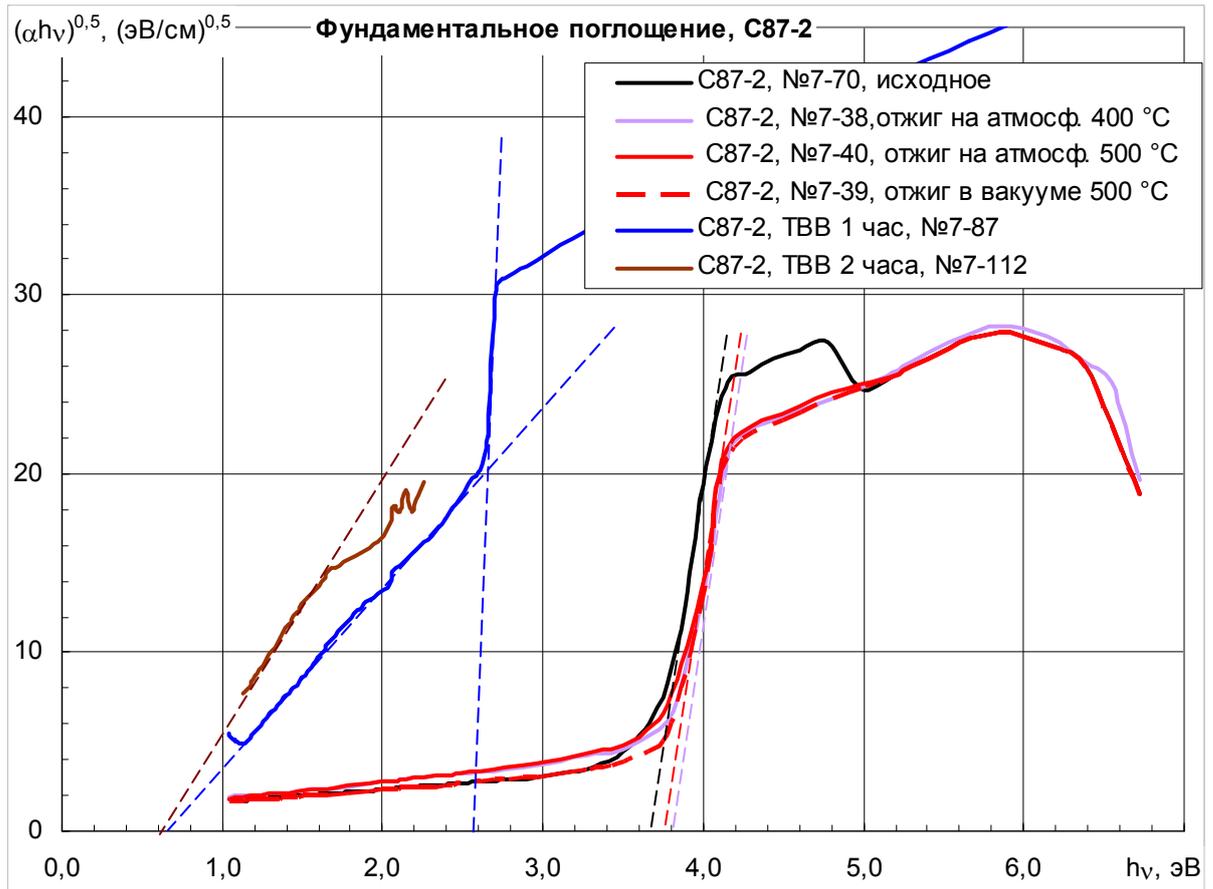


Рисунок 4.29 – Спектры поглощения свинцово-силикатного стекла С87-2 с различной предысторией

Ширина запрещенной зоны для этой компоненты стекла составляет $\sim 0,6$ эВ. Второй излом на графике соответствует $\sim 2,55$ 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 $\sim 3,67$; $3,75$ и $3,8$ эВ для исходного образца, отожженного в вакууме при 500 °С и отожженного на атмосфере при 400 °С в течение 5 часов, соответственно.

На рисунке 4.30 показаны спектры поглощения стекла С78-4. Из рисунка 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 \sim от $3,32$ до $3,65$ эВ.

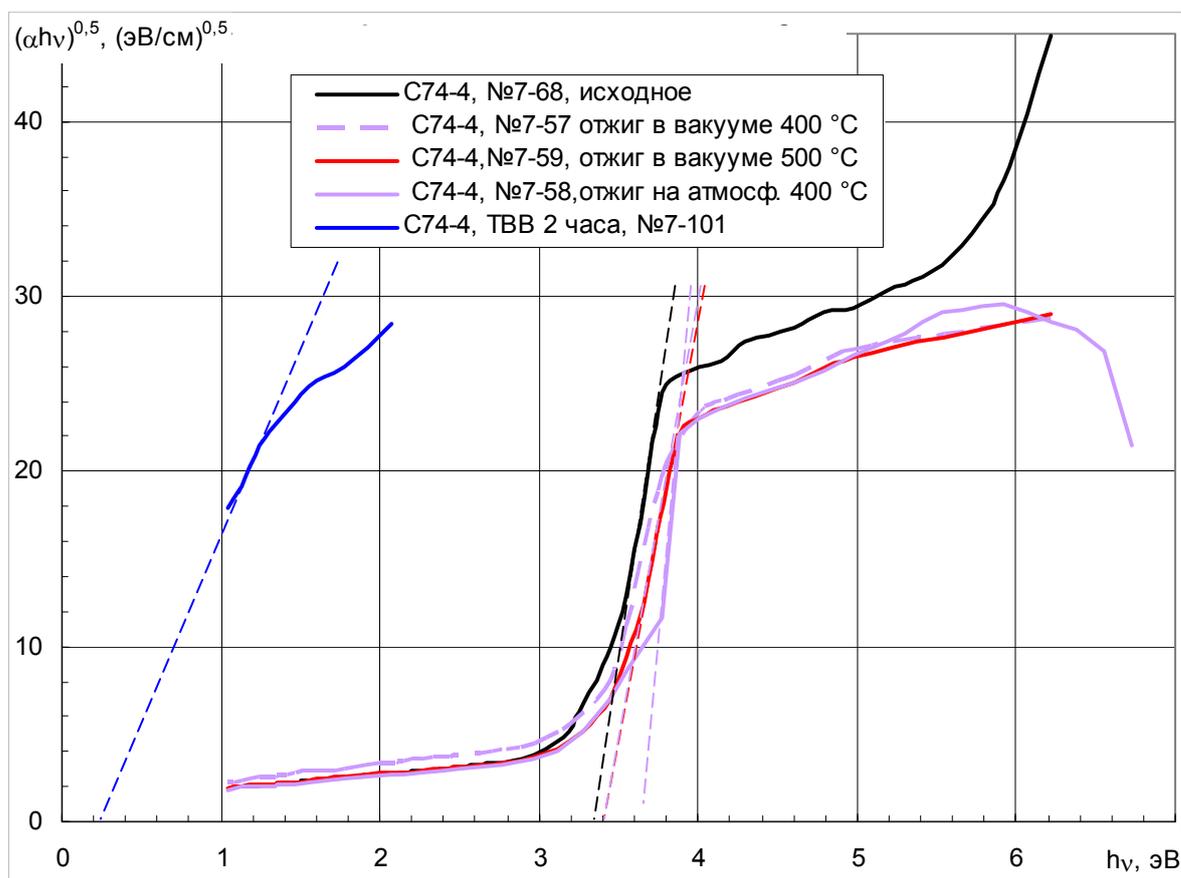


Рисунок 4.30 – Спектры поглощения свинцово-силикатного стекла С78-4 с различной предысторией

Для образцов С78-5 с различной предысторией все спектры (рисунок 4.31) имеют идентичный ход. Ширина запрещенной зоны меняется в зависимости от условий отжига и принимает значения ~ от 3,3 до 3,5 эВ.

Оксид ВаО входит в ощутимых количествах во все исследованные стекла. Ширина запрещенной зоны ВаО составляет 3,7 эВ [4]. Для нанокристаллических кластеров (в том числе и для ВаО) характерно уменьшение ширины запрещенной зоны [105, 106] по сравнению с объемным материалом. Учитывая это 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.

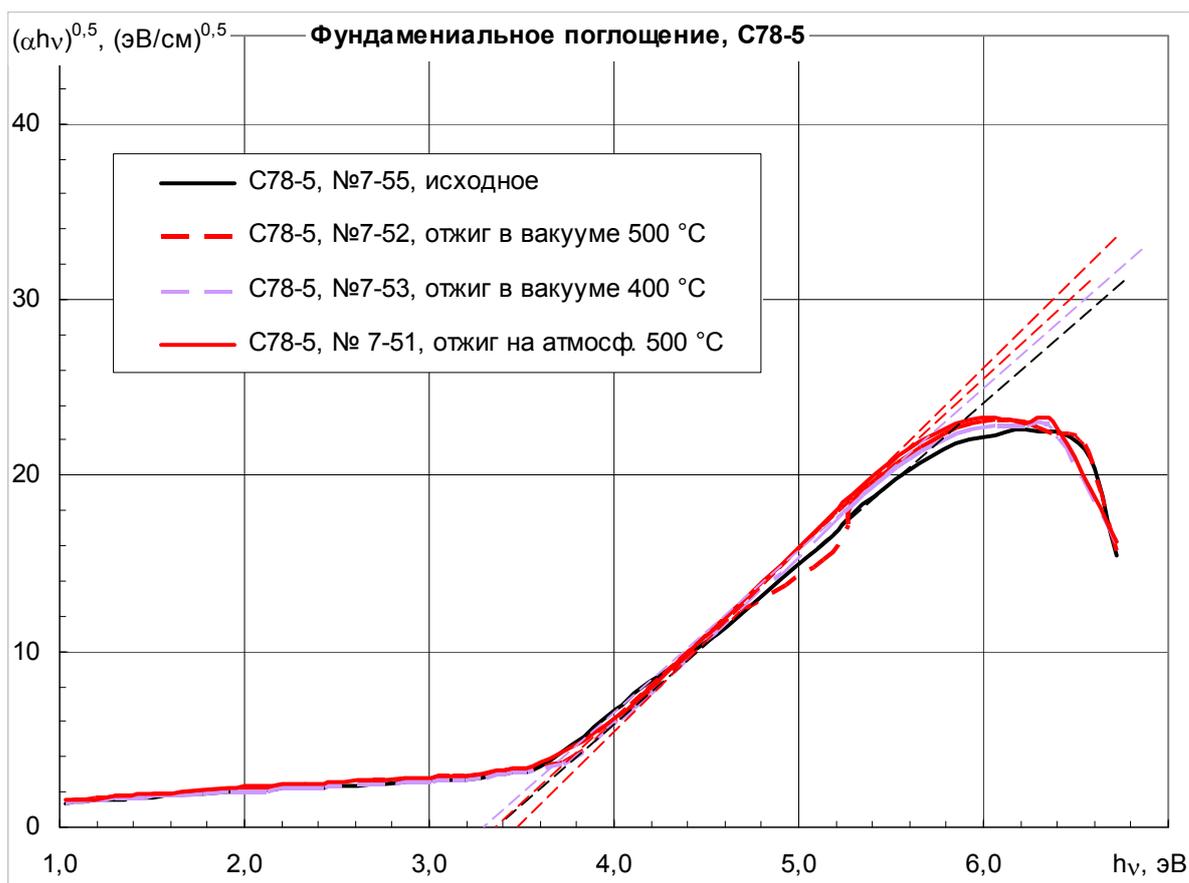


Рисунок 4.31 – Спектры поглощения боратно-бариевого стекла C78-5 с различной предысторией

Выводы к главе 4

1. Отжиг в водороде повышает оптическое поглощение свинцово-силикатных стекол вплоть до непрозрачности, а стекла C87-2, C78-4 и C78-5, отожженные в вакууме и на воздухе остаются высокопрозрачными, как и исходные.

2. В результате отжига в водороде край поглощения стекол свинцово-силикатной системы смещается в сторону больших длин волн. Для стекла C87-2 с повышением времени отжига в водороде до 2 часов край поглощения смещается от 300 до 700 нм, а для стекла C78-4 от 340 до 1000 нм.

3. 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 во-

дороде. 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.

4. Изучено влияние высокотемпературного отжига в вакууме и на атмосфере при температурах 400 и 500 °С на коэффициенты отражения и пропускания образцов стекол марок С87-2, С78-5 и С78-4 в области спектра 400÷850 нм.

5. Температурная обработка образцов стекла С87-2 при 400 °С как в воздухе, так и в вакууме повышает коэффициент зеркального отражения по сравнению с необработанным стеклом. Отжиг в воздушной среде при температуре 400 °С влияет на коэффициент отражения наиболее сильно, а при температуре 500 °С – наименьшим образом, при этом газовая среда при этой температуре отжига не влияет на коэффициент отражения. Коэффициент пропускания повышается, и на спектрах выявляются минимумы и максимумы во всем диапазоне длин волн. Характерные длины волн этих особенностей для изученных условий температурной обработки, в основном, совпадают.

6. Для стекла С78-5 отжиг при температуре 400 °С независимо от среды понижает коэффициент отражения, а отжиг при температуре 500 °С – повышает. Влияние отжига на коэффициент пропускания незначительно.

7. Для стекла марки С78-4 отжиг в вакууме при изученных температурах повышает коэффициент отражения по сравнению с неотожженным стеклом. При температуре отжига 400 °С коэффициент отражения повышается, а при 500 °С – снижается. Отжиг при различных условиях приводит к практически одинаковому увеличению коэффициентов пропускания, которое более заметно в области малых длин волн.

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, применяемых в электронной технике, марок С87-2, С78-4, С78-5 можно сделать перечисленные ниже выводы.

1. Экспериментально изучены временные зависимости удельной электропроводности в ходе 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 показано 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 наблюдается после отжига на воздухе при 400 °С.

Список литературы

1. Кручинин, Д.Ю. Физическая химия стеклообразного состояния / Д.Ю.Кручинин. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 108 с.
2. Шульц, М.М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М.М.Шульц, О.В.Мазурин. – Л.: Наука, 1988. – 197 с.
3. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г.Роусон; под ред. И.В. Танаева. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
4. Физические величины. Справочник; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
5. Шангереева, Б.А. Основные методы формирования окисных слоев в изготовлении полупроводниковых приборов и ИС / Б.А. Шангереева. // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2013. – № 2 (29).– С. 26–33.
6. Воробьева, Л.Б. Изучение физических и механических свойств свинцово-силикатных стекол / Л.Б.Воробьева. // Вестник Сибирской государственной геодезической академии. – 2001. – № 6. – С. 168–170.
7. Асеев, В.А. Неорганические люминофоры в стекле на основе свинцово-силикатных стекол / В.А.Асеев, А.Ю.Бибик, Е.В.Колобкова, Я.А.Некрасова, Н.В.Никоноров, А.Е.Романов, Ю.В.Тузова, М.А.Швалева. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – № 5 (93). – С. 64–70.
8. Швалева, М.А. Оптические и термические свойства люминофоров на основе свинцово-силикатного стекла для мощных белых светодиодов / М.А.Швалева, Ю.В.Тузова, А.Е.Романов, В.А.Асеев, Н.В.Никоноров, К.Д.Мынбаев, В.Е. Бугров. // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – № 21. – С. 38–44.
9. Шахмин, А.Л. Электронная структура трехкомпонентных свинцово-силикатных стекол / А.Л.Шахмин, С.В.Мурашов. // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – № 5. – С. 62–66.

10. Шахмин, А.Л. Электронная структура свинцово-силикатных стекол и ее связь с коэффициентом вторичной электронной эмиссии: специальность «Физическая электроника» / Автореферат дисс... канд. физ.-мат. наук: 01.04.04. – Санкт-Петербург, 2000. – 15 с.
11. Шомахов, З.В. Исследование диэлектрической проницаемости стекол электронной техники в переменном электрическом поле / З.В.Шомахов, А.М.Кармоков, О.О.Молоканова, М.М.Кармоков. / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции. – Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2017. – С. 299–300.
12. Савенко, В.И. Влияние электронного облучения на свойства, состав свинцово-силикатных стекол и коэффициент вторичной электронной эмиссии на их поверхности / В.И.Савенко. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – № 10. – С. 557–565.
13. Шарипов, И.З. Материаловедение. Часть II. / И.З.Шарипов. – Уфа: Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т, 2008. – 94 с.
14. Дерябин, В.А. Физическая химия стекла / В.А.Дерябин. – Екатеринбург: Издательство УРФУ, 2011. – 231 с.
15. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла (Область слабых полей) / О.В.Мазурин. – Л.: Ленгосхимиздат, 1962. – 162 с.
16. Мюллер, Р.Л. Электрические свойства стекол / Р.Л.Мюллер. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1963. – Т. 8. – № 2. – С. 197–204.
17. Мюллер, Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ: Сб. трудов / Р.Л.Мюллер. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – 251 с.
18. Оделевский, В.И. Релаксационные диэлектрические потери в некоторых силикатных стеклах / В.И.Оделевский, Н.М.Веребейчик. // Известия Томского политехнического университета. – 1956. – Т. 91. – С. 247–268.
19. Heroux, L. Dielectric Relaxation Spectra of Lithium Borosilicate Glasses / L.Heroux. // Journal of Applied Physics. – 1958. – V. 29. – P. 1639–1645.
20. Stevels, J.M. Dielectric losses in glass / J.M.Stevels. // Philips technical review. – 1952. – V. 13. – P. 360–370.

21. Гулюян, Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю.А.Гулюян. – Владимир: Транзит-Икс, 2008. – 736 с.
22. Тропин, Т.В. Современные аспекты кинетической теории стеклования / Т.В.Тропин, Ю.В.П.Шмельцер, В.Л.Аксёнов. // Успехи физических наук. – 2016. – Т. 186. – С. 47–73.
23. Tool, A.Q. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range / A.Q.Tool. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1946. – V. 29. – № 9. – P. 240–253.
24. Varshneya, A.K. Fundamentals of inorganic glasses / A.K.Varshneya. / Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. – 682 p.
25. Ожован, М.И. Топологические характеристики связей в окисных системах SiO_2 и GeO_2 при переходе стекло-жидкость / М.И.Ожован. // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130 (5). – С. 944–956.
26. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. – 7-е изд., испр. и доп. – М: Издательство Юрайт, 2018. – 444 с.
27. Щёкин, А.К. Кинетическая теория стадии гомогенной нуклеации многокомпонентных капель и пузырьков: новые результаты / А.К.Щёкин, А.Е.Кучма. // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 3. – С. 263–291.
28. Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б.Зельдович. // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. – С. 525–536.
29. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М.Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
30. Gibbs, J.W. Scientific Papers. Thermodynamics / J.W.Gibbs. –London, New York and Bombay: Longmans, Green, and Co.,1906. – 452 p.
31. Kramers, H.A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions / H.A.Kramers. // Physica. – 1940. – V. 7. – P. 284–304.
32. Einstein, A. Elementare Theorie der Brownschen Bewegung / A.Einstein. // Ztschr. Electrochem. – 1908. – V. 14. – P. 235–239.
33. Кулов, С.К. Микроканальные пластины / С.К.Кулов. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.

34. Samotejkin, V.V. Allowance for structural features of a model of electric conductivity and diffusion in liquating alkali-silicate glass / V.V.Samotejkin, O.A.Gladushko. // Стекло и керамика. – 2002. – № 5. – P. 15–18.

35. Heidepriem, H.E. Fabrication and optical properties of lead silicate glass holey fibers / H.E.Heidepriem, P.Petropoulos, R.Moore, K.Frampton, D.J.Richardson, T.M.Monro. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – V. 345–346. – P. 293–296.

36. Dogan, N. Optical and solar parameters of irradiated lead-alkali-silicate glass / N.Dogan, A.B. Tugrul. // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2001. – V. 69. – P. 241–250.

37. Dogan, N. Dosimetric evaluation of gamma doses using irradiated lead-alkali-silicate glass / N.Dogan, A.B. Tugrul. // Radiation Measurements. – 2001. – V. 33. – P. 211–216.

38. Бжеумихов, К.А. Эффективность спектрального преобразования фемто-секундных 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. – № 6–1 (56). – С. 13-20.

39. Бжеумихов, К.А. Анализ температурной зависимости спектральных характеристик фотонно-кристаллических волокон с полый сердцевиной / К.А.Бжеумихов, З.Ч.Маргушев, Ю.В.Савойский. // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, вып. 7. – С. 125–128.

40. 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, 2008. – 35 с.

41. Канунникова, О.М. Методика анализа строения тонких силикатных пленок [Электронный ресурс] / О.М.Канунникова. // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2156. – 2006. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/225.pdf>.

42. 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.

43. Мидлер, М. Свинцовосиликатные стекла / М.Мидлер, Н.Крайдл. / Стеклообразное состояние. Тр. V Всес. совещ. – Л., 1971. – С. 139–144.

44. Машков, В.А. Модель эффективных координационных состояний для свинцовосиликатных стекол / В.А.Машков. // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6. – № 3. – С. 270–276.

45. Арчегова, О.Р. Релаксационные процессы в свинцово-силикатных стеклах / О.Р.Арчегова, А.Ф.Ерёмина, Р.С.Эсенов. // Вестник Владикавказского научного центра. 2016. – Т. 18. – № 2. – С. 66–70.

46. Арчегова, О.Р. Донорно-акцепторная проводимость в свинцово-силикатных стеклах / О.Р.Арчегова, А.Ф.Ерёмина, Р.С.Эсенов. // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 7–1. – С. 15–20.

47. Ерёмина, А.Ф. Определение степени восстанавливаемости РbО в свинцово-силикатных стеклах / А.Ф.Ерёмина, О.Р.Арчегова, Р.С.Эсенов, А.Т.Накусов. // ЖТФ. – 2018. – Т. 88, в. 7. – С. 1104–1109.

48. Канунникова, О.М. Рентгеноэлектронное исследование тонких пленок свинцово-силикатных стекол / О.М.Канунникова, Ф.З.Гильмутдинов, В.И.Кожевников, М.Ф.Сорокина. // Стекло и керамика. – 1995. – № 12. – С. 9–10.

49. Сорокина, М.Ф. Исследование структуры двойных свинцовосиликатных стекол методом рентгеноэлектронной спектроскопии / М.Ф.Сорокина, О.М.Канунникова, Ф.З.Гильмутдинов, В.И.Кожевников. // Стекло и керамика. – 1996. – № 1–2. – С. 12–14.

50. Сорокина, М.Ф. Рентгеноэлектронное исследование восстановления свинцово-силикатных стекол при нагреве в водороде / М.Ф.Сорокина, О.М.Канунникова, Ф.З.Гильмутдинов, В.И.Кожевников. // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33. – № 5. – С. 621–26.

51. Канунникова, О.М. Исследование наноструктурных группировок в структуре свинцовосиликатных стекол: рентгеноэлектронный анализ, моделирование методами термодинамики и молекулярной динамики / О.М.Канунникова, О.Ю.Гончаров, А.В.Киммель. // Труды Межд. научной конференции «Тонкие пленки и наноматериалы». Ч. 1. – М., 2005. – С. 181–185.

52. Канунникова, О.М. Восстановление многокомпонентных силикатных стекол $PbO-BaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ в водороде при нагреве / О.М.Канунникова, О.Ю.Гончаров. // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10. – № 4. – С. 482–488.

53. Хатухов, А.А. Резистивные характеристики пограничных и внутренних каналов микроканальных сот МКП18-10 / А.А.Хатухов, О.Г.Ашхотов. // Электронный журнал «Исследовано в России» – 2003. – № 24 – С. 245–259.]

54. Хатухов, А.А. Измерение сопротивления каналов микроканальных пластин с минимизацией токов утечки / А.А.Хатухов, О.Г.Ашхотов. // Прикладная физика. – 2003. – № 4. – С. 123—125.

55. Хатухов, А.А. Влияние технохимической обработки одножильных стеклянных стержней на электрическое сопротивление / А.А.Хатухов, О.Г.Ашхотов, В.Ю.Бояджиди. // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. – 2003. – № 4. – С. 41–43.

56. Павлов, А.Д. Фемтосекундное лазерное модифицирование свинцово-силикатного стекла С87-2 / А.Д.Павлов, С.В.Лотарев, А.С.Липатов, В.Н.Сигаев. // Успехи химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 4. – С.112–114.

57. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-6. Руководство по эксплуатации. – Санкт-Петербург: Научно-производственное объединение «Буревестник», 2002. – 53 с.

58. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P.Scherrer. // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. – 1918. – V. 2. – P. 98–100.

59. Порай-Кошиц, А.Е. Основы структурного анализа химических соединений. 2-е изд., перераб. и доп. / А.Е.Порай-Кошиц. – М.: Высш. школа, 1989. – 192 с.
60. Алексеева, И.П. Кинетические закономерности выделения нанокристаллов PbS в натриевоцинковосиликатном стекле / И.П.Алексеева, О.В.Атонен, В.В.Голубков, А.А.Онущенко, Э.Л.Раабен. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 1. – С. 3–11.
61. Филиппович, В.Н. К теории рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами / В.Н.Филиппович. // ЖТФ. – 1956. – Т. 26. – № 2. – С. 398–416.
62. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И.Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
63. Андреев, Н.С. Явление ликвации в стеклах / Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, А.Е.Порай-Кошиц / Под ред. М.М. Шульца. – Л. Наука. 1974. – 220 с.
64. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И.Свергун, Л.А.Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 279 с.
65. Гинье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А.Гинье. – М.: Наука, 1961. – 604 с.
66. Спектрофотометр СФ-26. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Л.: ЛОМО, 1981. – 36 с.
67. Илюкович, А.М. Методы электрометрических измерений / А.М.Илюкович // Исследования в области электрометрических измерений: Тр. метрологич. ин-тов СССР. – 1973. – Вып. 109 (169). – С. 5–73.
68. Илюкович А.М. Научно-технические основы современной электрометрической аппаратуры и ее метрологическое обеспечение: Автореф. дис. ... докт. техн. наук / Илюкович А.М. – М., 1975. – 53 с.
69. 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: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2004. – С. 195–198.

70. Мискаров, С.Г. Расчет некоторых физико-химических свойств стекол МКП / С.Г.Мискаров, А.А.Кудаев, Л.Х.Хосанов, О.О.Молоканова, З.В.Шомахов. / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2018. – С. 469–471.

71. Маршаков, И.К. Кинетика и механизм твердофазного взаимодействия при образовании пленок свинцово-силикатного стекла на кремнии / И.К.Маршаков, Я.А.Угай, В.З.Анохин, И.Я.Миттова., Т.А.Гадебская, В.Л.Гордин. / Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: Расширенные тезисы докладов 6-го всесоюзного совещания. – Минск: Белорусский государственный университет, 1975. – С. 173–175.

72. Гончаров, О.Ю. Оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол / О.Ю.Гончаров, О.М.Канунникова. // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 12. – С. 2205–2210.

73. Тузова, Ю.В. Неорганические люминофоры для белых светодиодов на основе свинцово-силикатных стекол / Ю.В.Тузова, А.И.Новогран, В.А.Асеев. / Успехи химической физики: Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции. – Черногловка: Издательский дом «Граница», 2016. – С. 194.

74. Ашхотов, О.Г. Исследование поверхности свинцовосиликатных стекол после механической обработки / О.Г.Ашхотов, И.Б.Ашхотова, В.А.Соцков. // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 3. – С. 350–353.

75. 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. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2008. – С. 13.

76. 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. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2013. – С. 103–106.

77. Кармоков, А.М. Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2 / А.М.Кармоков, О.А.Молоканов, О.О.Молоканов, З.В.Шомахов. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – № 6. – С. 138–143.

78. 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. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2015. – С. 168–172.

79. 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.

80. 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. – V. – 82. – № 7. – С. 850–852.

81. Шомахов, З.В. Диффузия в стекле С78-5 под действием электрического тока при высоких температурах / З.В.Шомахов, А.М.Кармоков, О.А.Молоканов, В.К.Люев, М.М.Кармоков, О.О.Молоканова. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 5 (737). – С. 64–68.

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

83. 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. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2021. – С. 479–485.

84. 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.

85. 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: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2009. – С. 68-70.

86. 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: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2009. – С. 40–43.

87. 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.Matuzaeva. // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – Т. 28. – С. 14–19.

88. Максвелл, Д.К.: Трактат об электричестве и магнетизме, т. 1. / Д.К.Максвелл. – М.: Наука, 1989. – 416 с.

89. Леко, В.К. Электрические свойства и структура литиевых, натриевых и калиевых силикатных стекол / В.К.Леко. // Известия АН СССР. Неорг. Материалы. – 1967. – Т. 3. – № 7. – С. 1224–1229.

90. Charles, R.J. Some structural and electrical properties of lithium silicate glasses / R.J.Charles. // J. American ceramic Society. – 1963. – V. 46. – № 5. – P. 39–46.

91. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / В.Штиллер. – М.: Мир, 2000. – 176 с.

92. 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: Труды симпозиума. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2013. – С. 107–109.

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

94. Кармоков, А.М. Исследование электропереноса в стеклах электронной техники / А.М.Кармоков, О.А.Молоканов, О.О.Молоканова, З.В.Шомахов. / Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: Труды международного междисциплинарного симпозиума. – Нальчик–Ростов-на-Дону–Грозный–пос. Южный: Общество с ограниченной ответственностью «Фонд науки и образования», 2017. – С. 225–227.

95. 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 / Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы XI Международной научно-технической конференции. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2019. – С. 336–342.

96. Кармоков, А.М. Кинетика элекромассопереноса в боратно-бариевом стекле С78-5 / А.М.Кармоков, О.О.Молоканова, З.В.Шомахов, М.М.Кармоков. / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции. – Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2017. С. 294–298.

97. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1965. – 6554 с.

98. Руденко, А.Н. Особенности структуры и атомная динамика сверхрешеток Si/SiO₂: расчеты из первых принципов / А.Н.Руденко, В.Г.Мазуренко. // Физика твердого тела – 2010. – Т. 52, вып. 11. – С. 2253–2258.

99. Свиридов, С.И. Диффузия щелочных катионов в двухкомпонентных оксидных стеклах / С.И.Свиридов, З.Г.Тюрнина, Н.Г.Тюрнина. // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 6. – С. 553–559.

100. 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. – V. 62. – № 5. – P. 805–809.

101. Канунникова, О.М. Формирование поверхностного слоя многокомпонентных свинцово-силикатных стекол в водороде при нагреве / О.М.Канунникова, О.Ю.Гончаров. // Стекло и керамика. – 2009. – № 2. – С. 12.

102. Молоканова, О.О. Методика оптических исследования микро дефектности заготовок МКП / О.О.Молоканова, А.Б.Попугаев. / В сборнике: Сборник научных трудов молодых ученых. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2004. – С. 153–156.

103. Горбушин, А.Л. К изучению неоднородностей на поверхности микроканалов методом лазерной интерферометрии / А.Л.Горбушин, О.А.Молоканов, О.О.Молоканова, И.С.Ташлыков. / В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы международной научно-технической конференции. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2009. – С. 176.

104. Шалимова, К.В. Физика полупроводников / К.В.Шалимова. –М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.

105. 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.

106. 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, 2020. – 35 с.