

УДК 54:52-462

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Арчегова О.Р., Ерёмина А.Ф., Эсенов Р.С.

ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова»,
Владикавказ, e-mail: ramazan62442@gmail.com

В изучении свинцово-силикатных стекол (PbO-SiO_2) одним из основных на сегодняшний день вопросов является механизм проводимости. В последнее время все большее распространение приобрело мнение о том, что в процессе переноса тока участвуют протоны, в особенности тогда, когда микроканальные пластины (МКП) насыщаются водой в процессе термоводородного восстановления. В данной работе обсуждается электрическая проводимость в восстановленных свинцово-силикатных стеклах, прошедших различную термообработку. Обнаруженные эффекты термического гистерезиса проводимости объясняются процессами релаксации метастабильных состояний в резистивно-эмиссионном слое (РЭС) МКП, которые изготовлены на основе стекла 6Ba4. Возникающие при водородном восстановлении кластеры свинца рассматриваются как возможные источники электронов, участвующих в проводимости посредством туннельного механизма, а дырочная проводимость связывается с центрами окраски.

Ключевые слова: свинцово-силикатные стекла, проводимость, микроканальные пластины, кластеры

DONOR-ACCEPTOR CONDUCTIVITY IN LEAD-SILICATE GLASSES

Archegova O.R., Eremina A.F., Esenov R.S.

FGBOU VPO «North-Ossetian state University of K.L. Khetagurov», Vladikavkaz,
e-mail: ramazan62442@gmail.com

In the study of lead silicate glasses (PbO-SiO_2) is one of the basic of questions is the mechanism of conduction. Recently the increasing distribution acquired the view that in the process of migrating current protons are involved, especially when a microchannel plate (MCP) saturated with water in the process of thermopolivannogo recovery. This work describes the electrical conductivity in recovered lead-silicate glasses that underwent different heat treatment. Discovered effects of thermal hysteresis of the conductivity are explained by the relaxation processes of metastable States in a resistive-emissive layer (RES) Inc, which manufactured glass-based 6Ba4. Occurs when a hydrogen recovery of lead clusters are considered as possible sources of electrons participating in conduction by a tunneling mechanism, and hole conductivity is associated with color centers.

Keywords: lead-silicate glass, conductivity, microchannel plate, clusters

Свинцово-силикатные стекла находят широкое применение в производстве микроканальных пластин (МКП), представляющих собой многоканальную структуру, в которой посредством термообработки формируется резистивно-эмиссионный слой (РЭС), обеспечивающий необходимый электронный ток и вторичную эмиссию.

РЭС является, таким образом, основой работы всех приборов электронной техники, использующих МКП в качестве электронных усилителей-преобразователей. Установлено, что структурные превращения РЭС происходят на всех стадиях изготовления МКП [6]. Элементный состав этого слоя изучался поэтапно согласно технологии многими исследователями [5, 9]. Выяснено, что поверхность каналов восстановленной МКП обедняется свинцом и натрием, а содержание Al_2O_3 , Na_2O и PbO практически не меняется в слое толщиной до $250\text{\AA}$, [5], сопротивление же падает на 2 порядка по сравнению с невосстановленными стеклами. Высказывались предположения [4, 8], что увеличение проводимости обусловлено наличием ионов

Pb^{2+} , которые могут непосредственно участвовать в электропереносе. Допускалась и электронная проводимость [2].

В последнее время все большее распространение получает предположение, что наиболее вероятными носителями тока являются протоны, особенно в тех случаях, когда возникают условия проникновения воды в каналы МКП [7, 11]. Как известно, вода образуется в результате многостадийного термического восстановления свинцово-силикатного стекла, когда водород вступает в реакцию с окислами металлов (в первую очередь свинца) и кремния [3]. Вода в дальнейшем удаляется путем отжига в вакууме или инертной атмосфере [1]. Однако вода обладает очень важной особенностью одновременно участвовать как в окислительных, так и восстановительных реакциях [7]. Исследователями не исключается присутствие в свинцово-силикатных стеклах с добавками щелочных окислов ионной проводимости [1].

Подводя итог проведенному обзору, можно отметить, что предположения о переносчиках заряда в свинцово-силикатных стеклах весьма разнообразны, число экс-

периментальных работ, непосредственно определяющих тип носителей, мало. Стоит выделить работу Наряева В.Н. и др. [7], в которой использовался радиоактивный изотоп дейтерия и зафиксировано участие ионов водорода H^+ или D^+ в электропереносе. Однако и в этой работе не предложен механизм проводимости стекол $PbO-SiO_2$ с участием протонов.

В данной работе сделано предположение о возможном механизме проводимости в системе $PbO-SiO_2$, которое основано на измерениях проводимости при малых ($V_{наг} \sim 0,075^\circ C/мин$) и больших скоростях нагрева ($V_{наг} \sim 3^\circ C/мин$) и охлаждения.

Дополнительно к этим измерениям проводилось изучение кинетики спада термостимулированного тока проводимости с изменением знака подаваемого напряжения.

Материалы и методы исследования

В данной работе измерялось сопротивление образцов в интервале температур от комнатной до $550^\circ C$. Технологические режимы указаны в таблице.

Измеряемые образцы имели форму дисков диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм с хромовой металлизацией, снабженные измерительными и охраняемыми электродами. Измерительная колба откачивалась до вакуума $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм Hg и помещалась в печь сопротивления, программное устройство которой позволяло менять скорость нагрева и охлаждения образцов (рис. 1).

Напряжение на образец подавалось в момент измерения с целью свести к минимуму влияние электрического поля на температурную зависимость сопротивления образцов. Скорость нагрева менялась от $0,075^\circ C/мин$ (медленный нагрев) до $3^\circ C/мин$ (быстрый нагрев).

Другая часть эксперимента заключалась в изучении кинетики спада термостимулированных токов в двух режимах: изотермического затухания тока и термостимулированного тока деполяризации. По этой методике образец нагревался с постоянной скоростью до температуры $350^\circ C$, после чего на образец

в момент измерения подавалось постоянное напряжение и измерялась кинетика спада термостимулированного тока. После того как ток достигал своего квазиравновесного значения, включалось поле противоположного знака и повторно снималась кривая спада термостимулированного тока деполяризации.

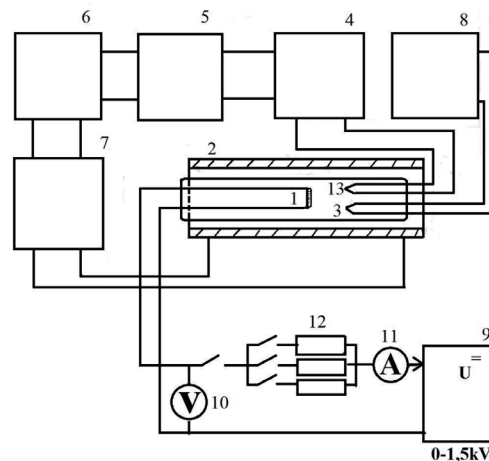


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки. 1 – измеряемый образец; 2 – печь сопротивлений; 3 – термопара; 4 – программатор; 5 – блок регулировки температуры; 6 – тиристорный блок; 7 – схема питания печи от ЛАТРа; 8 – вольтметр; 9 – источник постоянного напряжения; 10 – магазин сопротивлений; 11 – амперметр; 12 – магазин сопротивлений; 13 – термопара

Результаты исследования и их обсуждение

Температурные зависимости электропроводности стекла 6Ba4, измеренные при скоростях нагрева $0,075^\circ C/мин$ (кривая 1) и скорости $\sim 3^\circ C/мин$ (кривая 2), представлены на рис. 2. (На графиках 2, 3, 4 значение температур указано в K^{-1}).

Технологические режимы изготовления образцов

№ Образца	$T_{спадания}$ (K)	$T_{восст-я}$ (K)	Время восст. (ч)	Напряжение при измерении (В)	Сопротивление при комнатной температуре R(Ом)	Энергия активации (эВ)
1. Стекло 6Ba4				300		1,49
2. Невосстановленная МКП	888,15			300	$4,5 \times 10^{10}$	1,46
3.	888	548	2	300	3×10^{10}	1,41
4.	865	693	5	100	1×10^{10}	1,45 0,5
5.	865	693	10	100	8×10^8	1,36 0,17
6.	911	693	10	100	$1,4 \times 10^8$	0,2 1,4
7.	881	743	10	100	$5,5 \times 10^7$	0,15–0,26 0,16–1,24

Изменение скорости нагрева меняет вид зависимостей $\sigma(T)$. При малых скоростях нагрева в области 500–625К наблюдается пик, после которого наклон кривой совпадает с наклоном линейной зависимости $\sigma(T)$ при большой скорости нагрева (кривая 2). Энергия активации, рассчитанная по такому наклону $\sim 1,49$ эВ. На рис. 3 представ-

лен температурный ход проводимости для образцов 1, 2, 4, 6 (см. таблицу), снятых при скорости нагрева ~ 3 °С/мин.

Для всех образцов, кроме стекла 6Ва4, кривые $\sigma(T)$ имеют два наклона – в низкотемпературной области энергия активации меняется от 0,17 до 0,5 эВ, а высокотемпературной области – от 1,2 до 1,46 эВ.

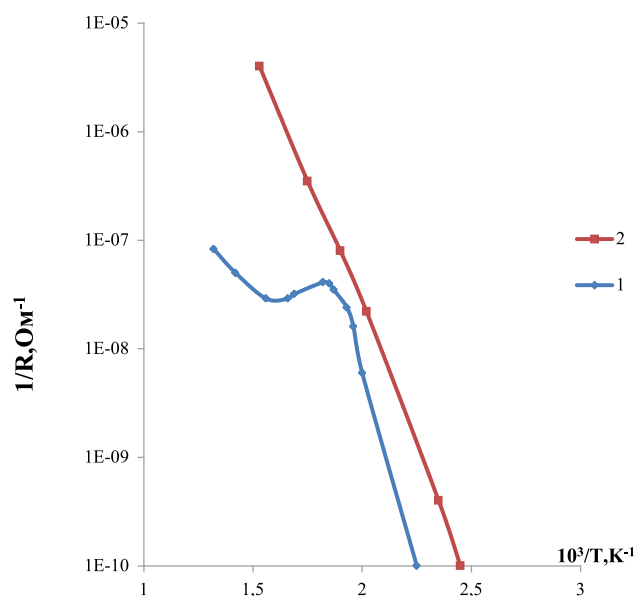


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости стекла 6Ва4. 1 – скорость нагрева 0,075 °С/мин, 2 – скорость нагрева 3 °С/мин

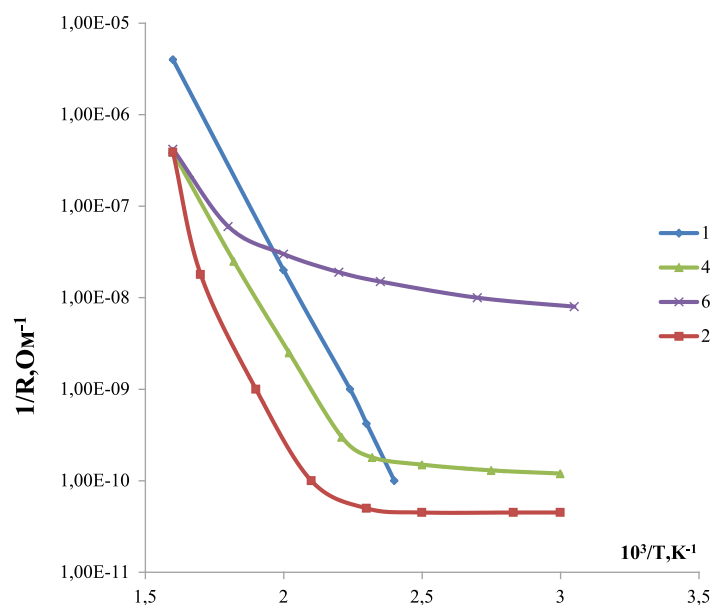


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости микроканальных пластин. 1 – стекло 6Ва4; 2 – невосстановленная МКП; образец № 4; образец № 6

Установлено, что температурные зависимости проводимости обладают гистерезисом, т.е. кривые охлаждения не повторяют кривые нагрева при постоянстве скоростей нагрева и охлаждения. На рис. 4 дана одна из таких типичных зависимостей. Кривая охлаждения всегда идет ниже кривой нагрева. Обнаруженный эффект дал по-

вод к изучению релаксационных процессов по описанной выше методике.

Кривые релаксации стекла 6Ba4 и кинетика спада МКП показаны на рис. 5 с двумя фазами релаксации тока. В начальный момент идет быстрый спад термостимулированного тока со скоростью 12,5 мА/с, а затем спад идет медленней ~ 1 нА/с.

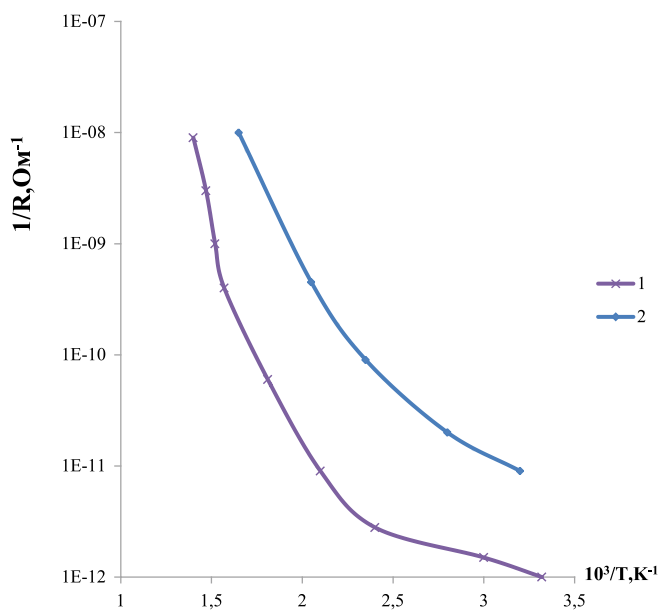


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости в одном цикле нагрева и охлаждения.
1 – кривая охлаждения, 2 – кривая нагрева

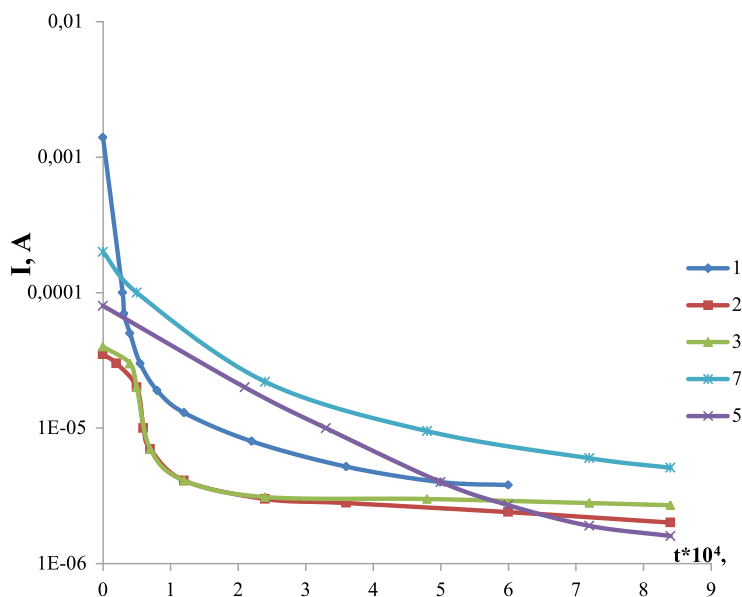


Рис. 5. Кривые кинетики спада термостимулированного тока. 1 – стекло 6Ba4;
2 – невосстановленная МКП; образец № 3; образец № 5; образец № 7

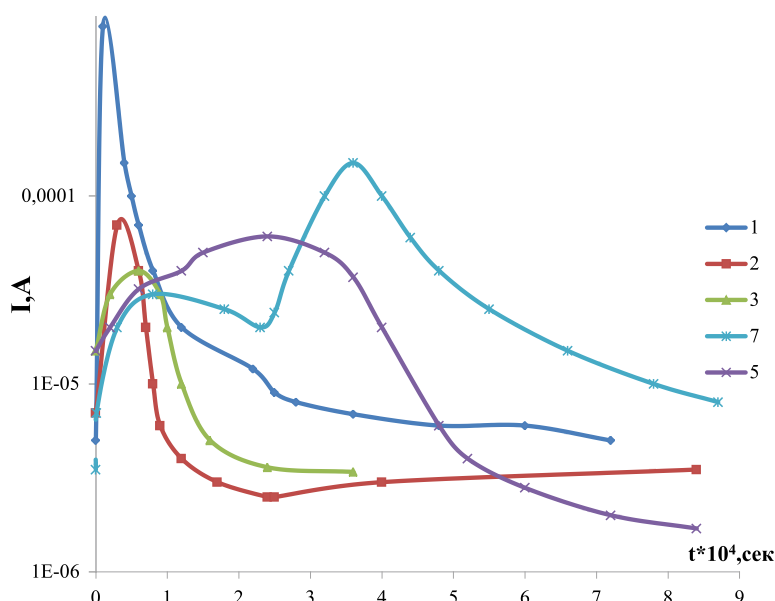


Рис. 6. Кривые кинетики спада термостимулированного тока при переполюсовке. 1 – стекло 6Ва4; 2 – невосстановленная МКП; образец № 3; образец № 5; образец № 7

Выделяется образец 5, для которого наблюдается линейная релаксация тока в течение суток. Для тех же образцов на рис. 6 представлены результаты спада термостимулированного тока деполяризации.

На всех кривых отмечается наличие пиков роста тока деполяризации, а для образца 5 их два. Обнаруженный рост тока деполяризации указывает однозначно на то, что в МКП присутствуют распределенные заряженные области. Другими словами, в МКП есть источники носителей заряда (доноры) и приемники (акцепторы).

Судя по кривым деполяризации, наибольшие токи при переключении знака напряжения наблюдаются в образцах с большим временем процесса восстановления (10 часов) в атмосфере водорода. Естественно предположить, что донорные и акцепторные центры также формируются с участием водорода.

Термоводородное восстановление затрагивает в основном подрешетку PbO [5], приводя к образованию металлических кластеров свинца [10] и окрашенных центров – заряженных вакансий кислорода.

Обнаруженное наличие эффекта «памяти» указывает на то, что всякий температурный нагрев формирует соответствующую картину электронного распределения с учетом фазового состава РЭС, представляющего собой более или менее организованное чередование кластеров свинца в диэлектрической сетке SiO₂ и не до конца восста-

новленной полупроводниковой фазы PbO. Переполюсовка, снижая высоту некоторых барьеров, дает возможность пространственному заряду, локализованному на границе «металл – диэлектрик», принять участие в проводимости, которой можно объяснить появление пиков на кривых 5, 7 (рис. 5).

Можно предположить, что перенос электронов в области 300–400К в мало восстановленных стеклах, где проводимость слабо зависит от температуры, происходит по туннельному механизму.

Вероятность туннелирования определяется известной формулой Гамова:

$$P = \exp \left(-2 \frac{\sqrt{m\epsilon l}}{\hbar} \right),$$

где m – масса электрона, l – ширина барьера, ϵ – высота барьера, т.е. достаточно иметь на расстоянии $\sim 10\text{\AA}$ донорно-акцепторную пару, и барьер высотой ~ 1 эВ становится практически прозрачным.

Затронутые проблемы нуждаются в дальнейшей разработке как физиков, так и химиков, т.к. изучение поведения кластерных структур и процессов их самоорганизации в твердых телах крайне важно для управления и прогнозирования поведения материалов, используемых в нанoeлектронике.

Список литературы

1. Болутенко А.И. Научные гипотезы. Физика стекла, гип. – 2012. – № 9.

2. Взаимосвязь процессов диффузии и электропроводности в натриево-силикатных стёклах / В.А. Жабров, В.В. Моисеев, В.Н. Сигаев. // Физ. и хим. стекла. – 1975. – Т. 1, № 5. – С. 475–479.
3. Взаимодействие свинцово-силикатных стекол с водородом при нагреве. II. Термостимулированные процессы в системе $\text{PbO-SiO}_2\text{-H}_2$ и кинетика восстановления свинцово-силикатных стекол / Новые методы обработки и получения материалов с заданными свойствами / О.М. Канунникова, О.Ю. Гончаров // Физика и химия обработки материалов 1967 года. – 15/04/2006. – № 2. – С. 74–77.
4. Исследование природы проводимости свинцово-силикатных стёкол / О.С. Ершов, М.М. Шульц, И.В. Мурин // Журн. прикл. химии. – 1973. – Т. 46, № 10. – С. 2319–2321.
5. Канунникова О.М., Гончаров О.Ю. Восстановление многокомпонентных силикатных стекол $\text{PbO-BaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в водороде при нагреве. // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т.10, № 4. – С. 482–488.
6. Кулов С.К., Савенко В.И., Щапова Ю.В., Самканашвили Д.Г., Уртаев А.К. Модификация поверхностных и приповерхностных нанопленок в каналах микроканальных пластин. Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». – 2011. – № 2.
7. Наряев В.Н., Пронкин А.А., Соколов И.А., Наряев А.В. Протонная проводимость в силикатных стеклах. Научное издание // изв. СПбГИ (ТУ). – 2007. – № 2. – С. 33–37.
8. Природа проводимости стёкол системы PbO-SiO_2 / И.А. Соколов, И.В. Мурин, Х.-Д. Виёмхедер, А.А. Пронкин // Физ. и хим. стекла. – 1998. – Т. 24, № 2. – С. 158–167.
9. Савенко В.И. Изменение характеристик микроканальных пластин под влиянием фотонного и электронного облучения. / РАН. Владикавказский научный центр. Труды молодых ученых. – Владикавказ, 2008. – № 3.
10. Шомахов З.В. Влияние структурных превращений на электрофизические свойства стекол электронной техники С87-2, С78-4, С78-5 // дисс. на соискание степени к.ф.-м.н. С. 132.
11. Protonic conduction in PbO-SiO_2 glasses, a quantitative estimation. Abe Y. / Hosono H., Hikichi Y., Hench L.L. // J. Mater. Sci. Lett. – 1990. – V. 9. – P. 1443–1444.