

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. О. Г. Ашхотов¹, *, И. Б. Ашхотова¹, Т. Т. Магкоев²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, КБР, 360004 Россия

²Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,
ул. Ватутина, 44–46, Владикавказ, РСО-Алания, 362025 Россия

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Исследовано изменение резистивных характеристик свинцовосиликатных стекол после обработки в щелочных и кислотных растворах. Установлено, что химическая обработка стекол и, соответственно, заготовок микроканальных пластин влияет на высокотемпературную ионную проводимость при неизменной энергии активации электропроводности. Показано, что обработка стекол в растворах NaOH и HF способна значительно изменить электрическое сопротивление.

Ключевые слова: свинцовосиликатные стекла, обработка, электропроводность, ионы, катионы, характеристики, поверхность

DOI: 10.31857/S013266512360005X, EDN: SQDODK

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что свинцовосиликатные стекла (ССС) используются как конструкционные материалы в микроканальных пластинах (МКП). Анализ литературы показал, что современные исследования в области изготовления специальных оптических стекол для микроканальных усилителей ориентированы на создание стекол, позволяющих решить задачу улучшения характеристик конечного прибора. Эта задача решается счет свойств реализуемых при изготовлении стекол, включая повышение химической устойчивости стекла микроканальной вставки и монолитного обрамления, снижения удельного электрического сопротивления (10^9 – 10^{12} Ом см), повышения температуры размягчения и улучшения согласованности по вязкости и термическому расширению [1]. Общим в данных разработках является обязательное наличие в составе стекол оксида свинца, который, благодаря специальной термоводородной обработке, поверхностно восстанавливается, в результате чего на стенках каналов формируется резистивно-эмиссионный слой с высоким коэффициентом вторичной эмиссии электронов. По этой причине свинцово-силикатные стекла остаются практически единственным конструкционным материалом, из которого изготавливаются (МКП), используемые во многих приборах вакуумной электронной техники [2].

В процессе производства МКП стекла подвергаются различным физическим и химическим воздействиям. Например, при обработке в кислотных и щелочных раство-

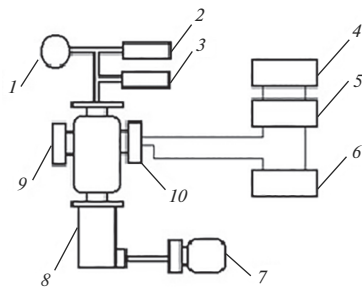


Рис. 1. Установка измерения резистивных свойств МКП и дисков ССС: 1 – манометр ОБВ1-100, 2 – термопарный манометр ПМТ-2, 3 – ионизационный манометр ПМИ-2, 4 – вольтметр В7-40/5, 5 – электрометрический усилитель У5-11, 6 – стабилизированный источник напряжения В1-13, 7 – форвакуумный насос ЗНВР-1Д, 8 – диффузионный насос НВД-0.15, 9 – смотровое окно вакуумной камеры, 10 – измерительная ячейка.

рах в стеклах происходят процессы, приводящие к изменению важных в практическом плане электрических и оптических параметров.

В литературе [1, 3, 4] имеется некоторая информация о вольтамперных характеристиках (ВАХ) МКП, зависимость сопротивления МКП от приложенного напряжения, полимеры сопротивления МКП и пр. Все исследования, описанные в литературе, проводились для заготовок или МКП в целом. Важными, на наш взгляд, были бы исследования резистивных характеристик не только полуфабрикатов и готовых приборов, но и стекол, используемых в конструкции.

Поэтому задачей настоящего исследования явилось изучение резистивных свойств стекол, составляющих МКП. В работе нами изучены электрические свойства свинцово-силикатных стекол *C87-2* (массовое содержание, %: 40.2SiO₂, 41.0PbO, 7.0Na₂O, 7.0BaO, 3.5Al₂O₃, 1.0Bi₂O₃, 0.3As₂O₃) и *C78-4* (массовое содержание, %: 36.8SiO₂, 54.0PbO, 3.0BaO, 2.0Al₂O₃, 1.0Bi₂O₃, 1.7K₂O, 0.5Na₂O) после воздействия используемыми в технологии производства МКП кислотным (0.05 н HF) и щелочным (1.39 н NaOH) растворами [5]. Помимо этого, был изучен образец МКП, при изготовлении которого использовались указанные растворы. Образцы для исследований были предоставлены производителем МКП – ВТЦ БАСПИК (г. Владикавказ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа резистивных свойств МКП и дисков ССС после указанных воздействий нами была собрана установка (рис. 1), состоящая из вакуумной камеры, на которой смонтированы смотровое окно (9) и ячейка для измерения сопротивления образцов МКП или ССС (10). Измерительная ячейка размещена в печи, выполненной из кварцевой трубы с резистивным нагревом (для контроля температуры хромель-алюмелевая термопара), и представляет собой два электрода (нержавеющая сталь Х18Н10Т) в виде колец с геометрическими параметрами, соответствующими обрамлению МКП. Electrodes ячейки с помощью экранированных тоководов подключены к стабилизированному источнику напряжения (6) (В1-13, напряжение U до 1000 В). Для измерения тока в цепи использовался электрометрический усилитель (5) (У5-11, ток I до 10^{-12} А, погрешность – не более 2.5%) и вольтметр (4) (В7-40/5).

Выбор метода измерения сопротивления, а также используемые электрические величины, выбирались с учетом требуемой информации, особенностей исследуемого материала, возможности обеспечения электрических контактов, геометрической формы образца, метрологических характеристик метода измерения. Сопротивление образцов определялось как отношение приложенного постоянного напряжения (750 В) к протекающей в цепи силе тока. При каждом измерении производилась выдержка в течение времени, достаточного для стабилизации тока в цепи. Перед измерениями ячейка обрабатывалась 95% этиловым спиртом, а непосредственно перед каждым опытом контролировались токи утечки. Все приборы установки, а также экранирующая оплетка токоведущих проводов, были надежно заземлены.

Для получения необходимого вакуума в установке использовались форвакуумный насос (7) (ЗНВР-1Д) и диффузионный насос (8) (НВД-0.15), обеспечивающих предельное разрежение 1×10^{-3} Па. В высоковакуумном модуле предусмотрена защита рабочей камеры от паров масла. Давление в камере измерялось с помощью нескольких манометров: на начальной стадии откачки – механический манометр (1) (ОБВ1-100), средний вакуум – термопарный манометр (2) (ПМТ-2), а высокий вакуум – ионизационный манометр (3) (ПМИ-2).

Исследуемые образцы после химической обработки промывались по следующей схеме. После травления в щелочи проводилась пятикратная промывка образцов в горячей (343–353 К) дистиллированной воде + обработка в 1.59 н растворе азотной кислоты + пятикратная промывка в дистиллированной воде (293 К). После травления в HF выполнялась пятикратная промывка в дистиллированной воде (293 К).

Опыты показали, что стекла С87-2 и С78-4 в NaOH и HF травятся с примерно одинаковой скоростью. По потере массы образцов после воздействия растворами HF, NaOH была рассчитана глубина травления, которая составила 30 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из [6] следует, что рабочее электрическое напряжение МКП обычно составляет 700–1000 В. При этом неизбежен разогрев МКП и, как следствие, рост ее проводимости. Падение сопротивления влечет увеличение тока проводимости и мощности рассеяния, вследствие чего сопротивление продолжает уменьшаться и, в итоге, разогрев пластины может принять катастрофический характер. Сказанное подтверждается данными по сопротивлению МКП, полученными в высоковакуумных (10^{-3} Па) условиях, когда измерялась температура МКП при напряжении 1000 В (рис. 2а). Как видно из рис. 2а, время процесса стабилизации, т.е. прихода системы в равновесное состояние, при остаточном давлении в камере 2×10^{-3} Па составило около 3 ч. Увеличение температуры образцов (более 473 К) значительно снижает сопротивление МКП в сотни раз (рис. 2б).

Для решения проблемы саморазогрева МКП в рабочем режиме требуется анализ высокотемпературной проводимости конструкционных стекол МКП в зависимости от химической обработки. Для этого нами исследовались диски стекол С87-2 и С78-4, прошедшие, как принято в технологии производства МКП, 30 мин обработку при комнатной температуре в 1.39 н растворе NaOH и в 0.05 н растворе HF.

На рис. 3 представлены вольтамперные характеристики этих стекол, полученные в вакууме при комнатной температуре после обработки в указанных растворах. Как видно, в обоих случаях ВАХ практически совпадает. Различие начинает проявляться при температурах от 473–523 К и выше.

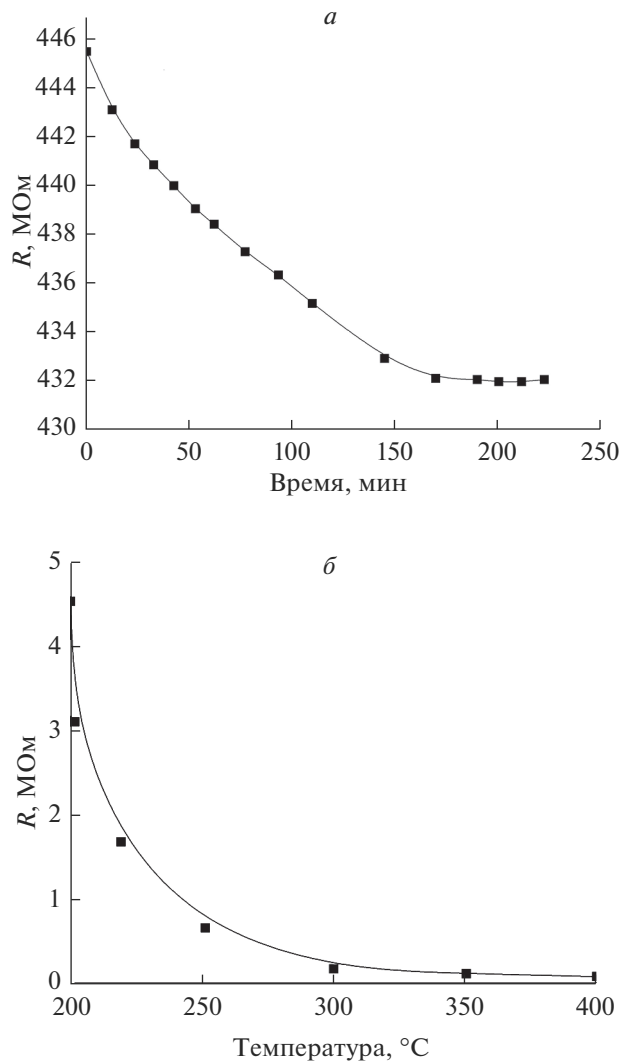


Рис. 2. Сопротивление МКП, изготовленной по технологии ВТЦ Баспик (г. Владикавказ) [1]: при саморазогреве (а), в зависимости от температуры (б).

На рис. 4 приведены данные по температурной зависимости сопротивления дисков стекол С87-2 (рис. 4а) и С78-4 (рис. 4б). Видно, что оба раствора – кислотный и щелочной, повышают проводимость стекол, но NaOH влияет на сопротивление сильнее. По полученным данным были построены полимеры изменения электропроводности $\ln(1/R)$ в зависимости от обратной температуры (рис. 5). Анализ угловых коэффициентов рассчитанных прямых показал равенство энергий активации электропроводности (E_a) для всех дисков, которая составила порядка 0.7–0.8 эВ.

Интерпретировать полученные результаты можно следующим образом. Известно, что полная электропроводность стекол складывается из объемной и поверхностной

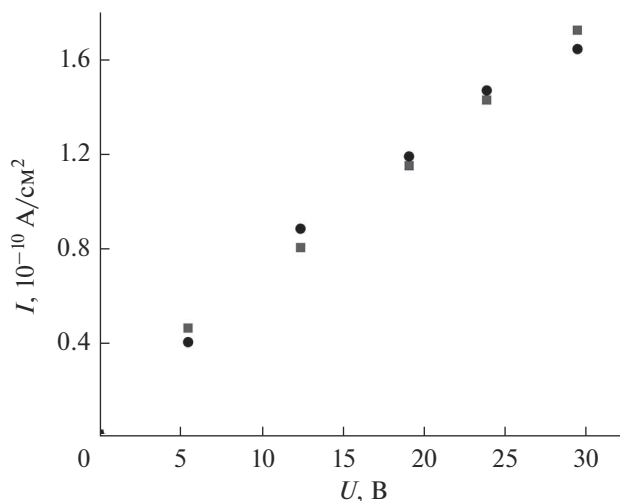


Рис. 3. ВАХ стекол C87-2 (●) и C78-4 (■).

проводимости. Объемную электропроводность стекол определяет их химический состав, поэтому ее невозможно изменить, не изменяя химический состав. Напротив, поверхностная проводимость изменяется не только в зависимости от химического состава стекла, но от температуры и состава поверхностного слоя, на который, в свою очередь, оказывает влияние окружающая среда. В нашем случае такой средой являются кислотный или щелочной растворы, с которыми контактировали образцы. Значительным свойством этих растворов является способность взаимодействовать с диоксидом кремния SiO_2 , входящего в состав стекол. Можно предположить, что разрушение кремниевого каркаса стекла приводит к выходу в растворы подвижных щелочных и щелочноземельных ионов. В пользу этого говорят данные [7], где авторы, анализируя отработанные травящие растворы HF (10^{-3} – 10^{-1} моль/л), показали, что для свинцовосиликатных стекол помимо растворения кремния наблюдалось и выщелачивание свинца. Очевидно, что помимо растворения компонентов стекол будет наблюдаться и обратный процесс адсорбции растворенных частиц на поверхность. В результате на поверхности стекол формируется слой, содержащий помимо прочего катионы щелочных и щелочноземельных элементов.

По механизму переноса тока в силикатных стеклах преобладает ионная проводимость, а именно катионная, причем носителями заряда являются главным образом ионы щелочных металлов в силу малого размера и единичного заряда. Из объемного состава изученных стекол следует, что концентрация катионов натрия в образцах C87-2 составляет 7.0 мас. %, а в C78-4 — 0.5 мас. %. Из других однозарядных частиц представлен только калий и только в C78-4, но его доля в стекле составляет 1.7 мас. %. В меньшей степени свой вклад в перенос заряда вносят ионы щелочноземельных металлов. Для наших образцов это ионы бария (C87-2 7.0%, C78-4 3.0%). Катионы с большими зарядами менее подвижны и сильнее связаны с ионами кислорода. По этим причинам катионы натрия и бария определяют величину электропроводности свинцовосиликатных стекол, что отражено на рис. 4. Источником катионов является объем стекол и поверхностный слой, причем значительное различие носителей заряда в объемных

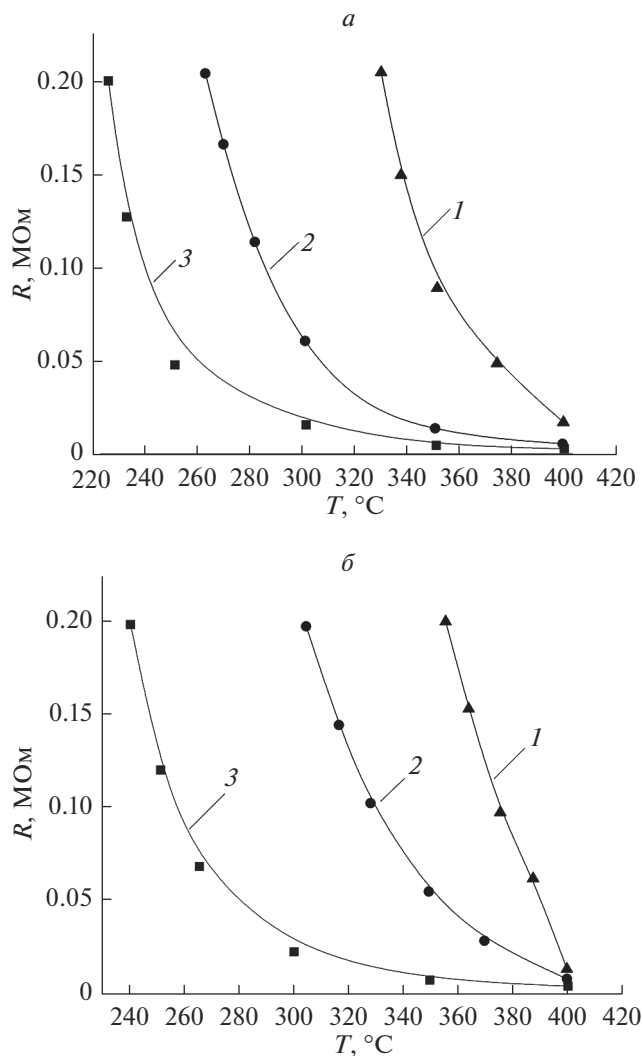


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол: (а) С87-2 (1 – до обработки, 2 – после обработки в HF, 3 – после обработки в NaOH), (б) С78-4 (1 – до обработки, 2 – после обработки в HF, 3 – после обработки в NaOH).

концентрациях нивелируется адсорбционными процессами щелочных ионов из растворов на поверхность образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют утверждать, что химическая обработка свинцово-силикатных стекол С87-2 и С78-4 и, соответственно, заготовок МКП влияет на высокотемпературную ионную проводимость при неизменной энергии активации электропроводности. Постоянство энергии активации говорит о неизменности механизма

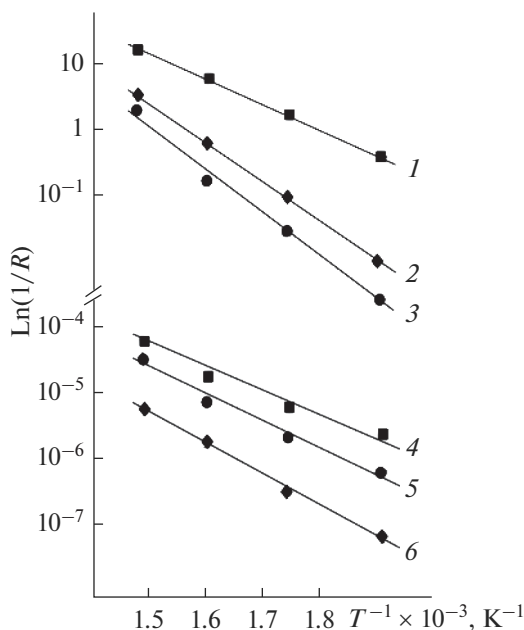


Рис. 5. Зависимость $\ln(1/R) = f(1/T)$ для стекол C78-4 (1 — после NaOH, 2 — после HF, 3 — исходн.) и C87-2 (4 — после NaOH, 5 — после HF, 6 — исходн.).

проводимости и типа носителей заряда независимо от типа химической обработки. Обработка в 1.39 н растворе NaOH и 0.05 н растворе HF способна изменить электрическое сопротивление стекол C87-2 и C78-4 при температуре 573 К на два порядка. Этому способствует растворение щелочных и щелочноземельных компонент стекол в изученных растворах и обратный переход подвижных, в основном, однозарядных ионов из раствора в поверхностные слои стекол.

Работа выполнена в рамках госзадания СОГУ FEFN-2021_0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. Владикавказ. СКГТУ. 2005 г.
2. Арчегова О.Р., Ерёмкина А.Ф., Эсенов Р.С. Донорно-акцепторная проводимость в свинцово-силикатных стеклах // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 7-1. С. 15–20.
3. Алкацева Т.Д. Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: дис. ... канд. техн. наук. Владикавказ, 1999. 236 с.
4. Хатухов А.А., Ашхотов О.Г. Измерение сопротивления каналов микроканальных пластин с минимизацией токов утечки // Прикладная физика. 2003. № 4. С. 123–125.
5. Ашхотова И.Б. Влияние физико-химических операций на процесс формирования исполнительной поверхности микроканальных пластин: дис. канд. техн. наук. Владикавказ, СКГТУ, 2003. 167 с.
6. Хатухов А.А. Закономерности формирования резистивных свойств микроканальных пластин: дис. ... канд. техн. наук. Владикавказ, СКГТУ, 2003. 137 с.
7. Толмачев В.А., Окатов М.А., Пальчевский В.В., Константинова Г.В., Абакумова Р.А. Взаимодействие свинцовосиликатного стекла с разбавленными растворами плавиковой кислоты // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 107–110.