

Определение степени восстанавливаемости PbO в свинцово-силикатных стеклах

© А.Ф. Ерёмкина, О.Р. Арчегова, Р.С. Эсенов, А.Т. Накусов

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, физико-технический факультет, 362025 Владикавказ, Россия
e-mail: ramazan62442@gmail.com

(Поступило в Редакцию 16 октября 2017 г. В окончательной редакции 20 декабря 2017 г.)

Приведены результаты исследований рентгеновских измерений и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа для микроканальных пластин (МКП). Результаты дифрактограмм позволили оценить количество восстановленного свинца в МКП, подтверждая присутствие как металлической фазы свинца, так и полупроводниковой PbO_x с переменным содержанием кислорода.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46188.2525

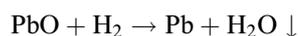
Введение

Исследование оптимизации процессов в производстве микроканальных пластин (МКП) связано с изучением фундаментальных основ явлений, сопровождающих формирование резистивного слоя, ответственного за параметры МКП. В настоящей работе нами были выбраны для исследования два особо значимых процесса — спекание и восстановление как наиболее ответственные за эмиссионно-проводящие параметры МКП.

Несмотря на то что измерения электропроводности проводятся уже достаточно долго [1–4], до сегодняшнего дня нет определенного мнения о механизмах переноса заряда в свинцово-силикатных стеклах. Это связано с тем, что стекла, и особенно прошедшие термоводородное восстановление, представляют собой сложную композиционную структуру, очень чувствительную к режимам обработки.

Есть однозначное понимание того, что свинец является активным участником вышеназванных процессов. Поэтому неоднократно проводились исследования качественного и количественного анализа содержания свинца в свинцово-силикатной матрице [5,6], сформированной в процессе термоводородного восстановления с последующим отжигом МКП.

Предполагается, что часть свинца удаляется с поверхности и либо мигрирует внутрь, либо испаряется. Другая часть восстанавливается [7] по реакции



до металлического свинца. Но, учитывая, что свинец обладает переменной валентностью и может в благоприятных условиях, помимо окиси свинца, существовать в виде закиси и перекиси свинца, процесс термоводородного восстановления приводит к образованию не только металлических кластеров свинца, но и кислородных вакансий.

В связи с этим нами была поставлена задача: определить точное содержание свинца в МКП после термоводородного восстановления. Для достижения этой

цели нами были выбраны два метода исследования: рентгеновский дифрактометрический метод и рентгено-спектральный флуоресцентный метод.

Основные характеристики исследуемых образцов

Для рентгеновских измерений нами были выбраны блоки, состоящие из многожильных световодов, изготовленных из одной и той же партии одножильных световодов, сформированных из оболочки стекла 6Ba4(C87-2) и стержня (жилы) стекла A230(C78-5).

Химический состав стекол приведен в табл. 1.

Температурные режимы спекания и восстановления исследуемых образцов МКП приведены в табл. 2.

Вакуумный отжиг восстановленных образцов проводился в широком интервале температур 390–450°C.

Таблица 1. Химический состав стекол

Вещество	Содержание, wt.%
Стекло оболочки 6Ba4(C87-2)	
SiO ₂	40.2
PbO	41
Na ₂ O	7
BaO	9.7
Al ₂ O ₃	3.5
Bi ₂ O ₃	1
As ₂ O ₃	0.3
Стекло стержня A230(C78-5)	
SiO ₂	2.2
B ₂ O ₃	57.2
K ₂ O	8.2
BaO	19
CaO	3
Al ₂ O ₃	8.8
MgO	0.5

Таблица 2. Температурные режимы спекания и восстановления исследуемых образцов МКП

№ образца	Температура восстановления, °С	Время восстановления, h	Температура спекания, °С
1	425	11	600
2	425	11	620
3	425	11	630
4	Невосстановленная МКП	—	620
5	420	7.5	620
6	450	7.5	620
7	490	7.5	620

Для указанных в работе образцов температура отжига составляла 390–450°С.

Измерение образцов

Образец в виде тонкой МКП толщиной 400 μm, изготовленный по технологии, описанной в работах [8–10], укреплялся в держателе предметного столика рентгеновского дифрактометра фирмы Shimadzu XRD-7000.

Пластины устанавливались таким образом, чтобы рентгеновские лучи попадали в межканальное пространство МКП, каналы которых, согласно технологии [11], располагались под углом к поверхности МКП. Диаметр пучка составлял ~ 4 μm. В качестве источника характеристического излучения использовалась рентгеновская трубка с медным антикатодом. Ускоряющее напряжение составляло — 40 kV. CuK_β-излучение отсекалось K_β-фильтром. Время экспозиции составляло 3h.

Дифрактометрические измерения проводились на образцах под номерами 1–3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ выполнялся на спектрометре S4 Explorer фирмы Burker Analytical x-Ray Systems.

Пластины под номерами 4–7 помещались поочередно в прободержатель спектрометра. Для каждого образца измерения повторялись трижды. Оценка содержания свинца осуществлялась так называемым бесстандартным методом с обработкой результатов измерения в программе Eval (Evaluation Editor) с дальнейшей статистической обработкой в Microsoft Excel, позволяющей провести расчет площади пика каждой измеренной линии.

Результаты измерения и их обсуждение

Полученные дифрактограммы образцов 1–3 показаны на рис. 1. Аморфная фаза стекла на всех дифрактограммах дает размытый фон во всем интервале углов Θ, на котором выделяется несколько оформленных пиков.

Для идентификации обнаруженных пиков нами были построены штрих-диаграммы химических соединений, присутствующих как в стеклах оболочки, так и в стеклах жилы (рис. 2–6).

Сравнение штрих-диаграмм и приведенных выше дифрактограмм позволило оценить количество восстановленного свинца.

В табл. 3 приведены рассчитанные по дифрактограммам интенсивности дифракционных пиков металлического свинца.

Судя по приведенным результатам, наибольшее количество свинца восстановилось в образце под номером 2. На дифрактограммах, помимо основного пика 2Θ = 31.6°, наблюдаются размытые пики с 2Θ = 31.5, 44.3, 52.5 и 62.3°, принадлежащие другим компонентам, т.е. уширение основного пика может быть обусловлено не только восстановленным металлическим свинцом, но и его окислами PbO и PbO₂, а также наличием окислов бария, алюминия и кремния. Присутствие менее интенсивных пиков в области углов 36.5, 52.5 и 62.3° подтверждает предположение, что в МКП, восстановленных в указанных режимах, присутствуют как металлическая фаза свинца, так и полупроводниковая PbO_x с переменным содержанием кислорода.

Размер области когерентного рассеяния D (область кристалличности) можно оценить по формуле Шеррера

$$\Delta_1(2\theta) = \lambda / D \cos \theta_0, \quad (1)$$

где Δ₁(2θ) — полуширина рефлекса, λ — длина волны используемого излучения, θ₀ — угол рассеяния.

Наличие напряжений в образце также проявляется в сдвиге и уширении дифракционных максимумов

$$\Delta_2(2\theta) = \eta \operatorname{tg} \theta_0,$$

где η — тензор напряжений, Δ₂(2θ) — полуширина рефлекса, λ — длина волны используемого излучения, θ₀ — угол рассеяния.

Полное уширение рефлексов равно сумме уширений

$$\Delta(2\theta) = \Delta_1(2\theta) + \Delta_2(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta_0} + \eta \operatorname{tg} \theta_0. \quad (2)$$

Полагая λ = 1.54056 · 10⁻¹⁰ m, θ₀ = 15.851°, η = 1.2 · 10⁻⁸, можно оценить размер кристаллитов D. Он составляет ~ 10 nm. Возникновение нанокластеров свинца после процессов термоводородного восстановления меняет и оптические свойства стекол. Они становятся непрозрачными в видимой области спектра, окрашиваясь в темно-коричневый цвет.

Таблица 3. Интенсивность дифракционных пиков металлического свинца

Образец	Температура спекания, °С	Площадь пика, а.у.	Высота пика, а.у.
1	600	1800	450
2	620	2250	500
3	630	1570	350

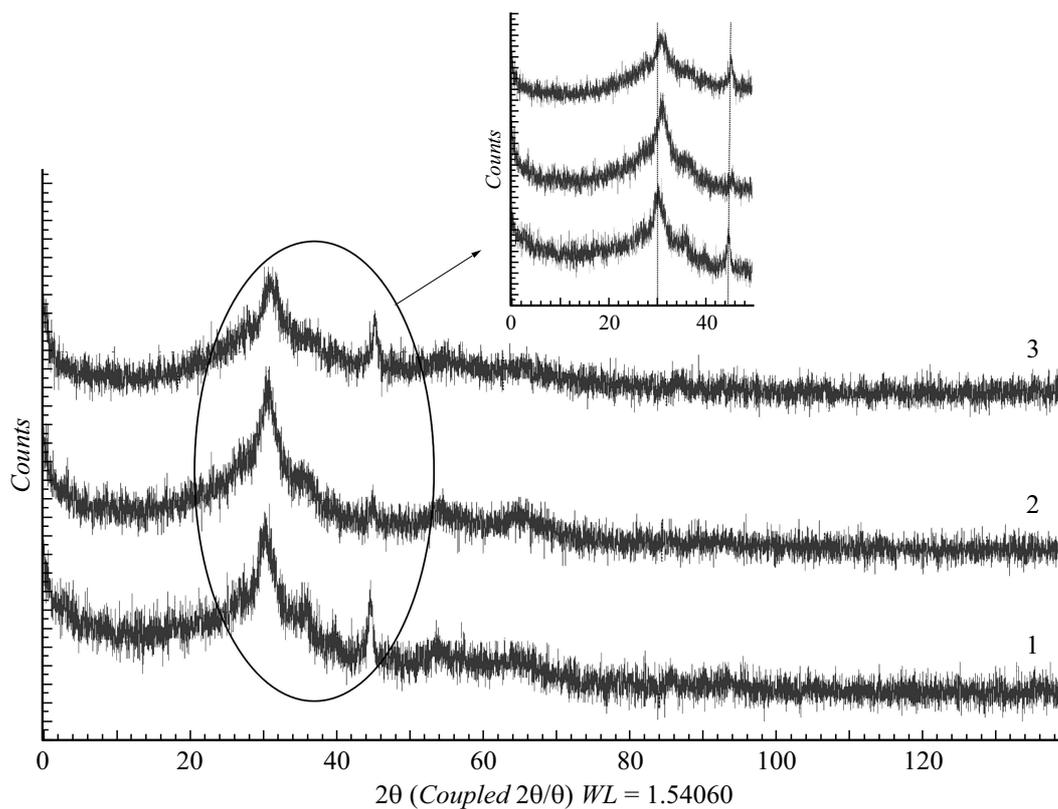


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1–3.

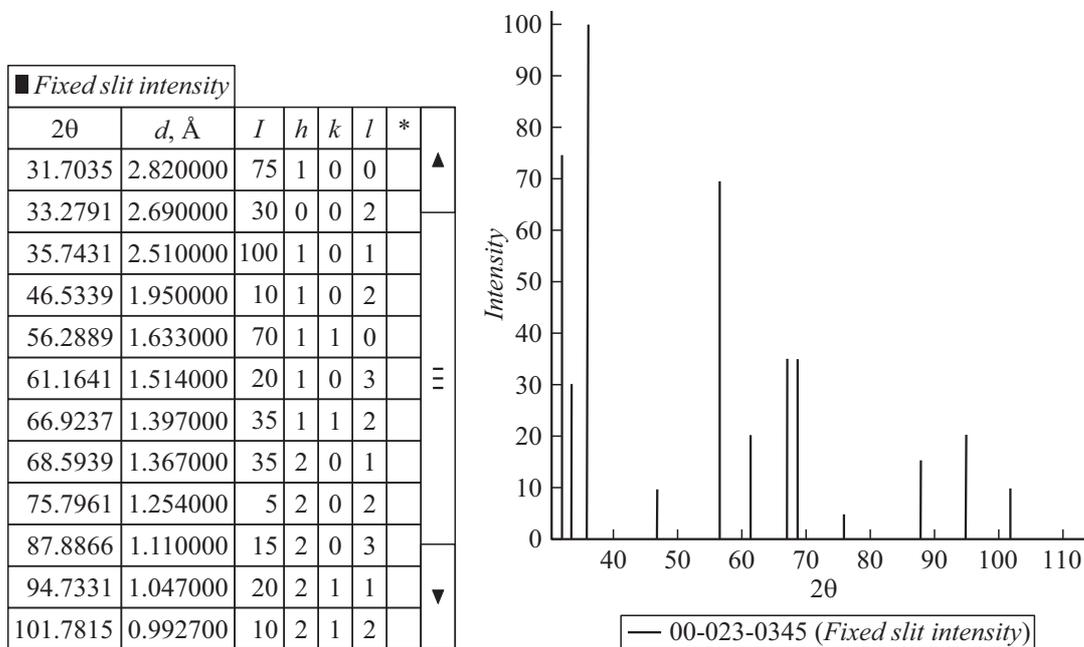


Рис. 2. Штрих-диаграммы характерных пиков Pb.

Сравнивая штрих-диаграммы объемных материалов и экспериментальные дифрактограммы, можно обнаружить пик в области 44.3°, не принадлежащий ни к одному из приведенных веществ. Возможно он обус-

ловлен дополнительными размерно-зависимыми особенностями нанокластерных структур. Естественно, высказанное предположение нуждается в дополнительной проверке.

■ Fixed slit intensity						
2θ	d, Å	I	h	k	l	*
17.6600	5.018000	5	0	0	1	
28.6333	3.115000	100	1	0	1	
31.8309	2.809000	62	1	1	0	
36.7431	2.510000	18	0	0	2	
42.6267	2.124000	1	1	0	2	
45.5937	1.988000	8	2	0	0	
48.5950	1.872000	37	1	1	2	
54.7573	1.675000	24	2	1	1	
59.2608	1.558000	6	2	0	2	
59.9382	1.542000	11	1	0	3	
64.7775	1.438000	2	1	1	3	
66.4930	1.405000	5	2	2	0	
73.8605	1.282000	2	3	0	1	
75.6541	1.256000	3	3	1	0	
77.5477	1.226000	4	2	2	2	
78.3801	1.219000	5	3	1	1	
80.0516	1.197700	<1	1	0	4	
84.4478	1.146200	2	1	1	4	
86.5956	1.123200	2	3	1	2	
91.3424	1.076800	3	3	2	1	
93.1033	1.061000	2	2	0	4	
95.7447	1.038600	<1	3	0	3	
97.3888	1.025400	<1	2	1	4	
104.5589	0.973800	1	1	0	5	
108.9925	0.946200	1	4	1	1	
110.6736	0.936500	3	3	3	0	
113.7040	0.920000	3	3	2	3	

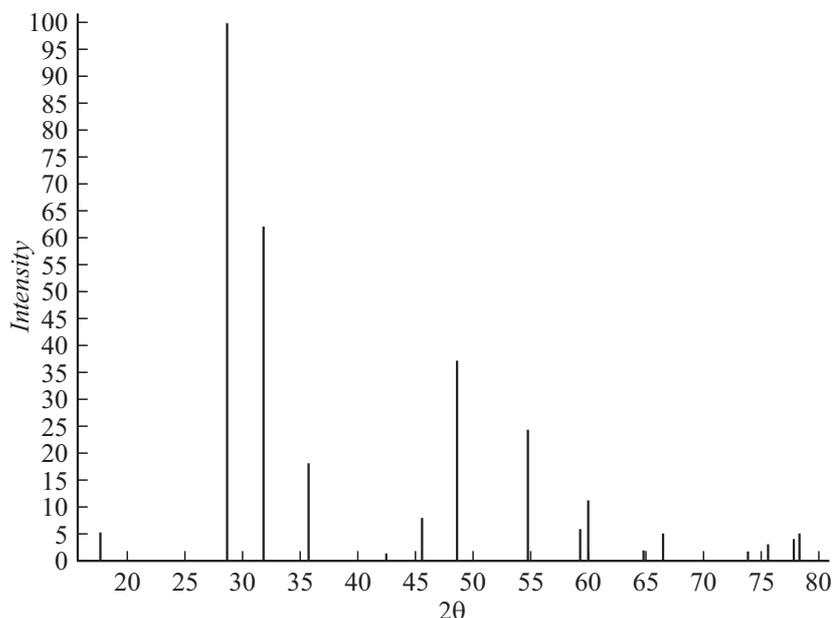


Рис. 3. Штрих-диаграммы характерных пиков PbO.

■ Fixed slit intensity						
2θ	d, Å	I	h	k	l	*
25.4275	3.500000	100	1	1	0	▲
31.9711	2.797000	88	1	0	1	
36.1904	2.480000	21	2	0	0	
36.8517	2.437000	2	1	1	1	
40.6619	2.217000	1	2	1	0	
49.0442	1.855900	52	2	1	1	▬
52.1193	1.753400	12	2	2	0	
54.0892	1.694100	6	0	0	2	
58.8868	1.567000	9	3	1	0	
60.6630	1.525300	12	1	1	2	
62.4631	1.485600	10	3	0	1	▼
66.8371	1.398600	6	2	0	2	

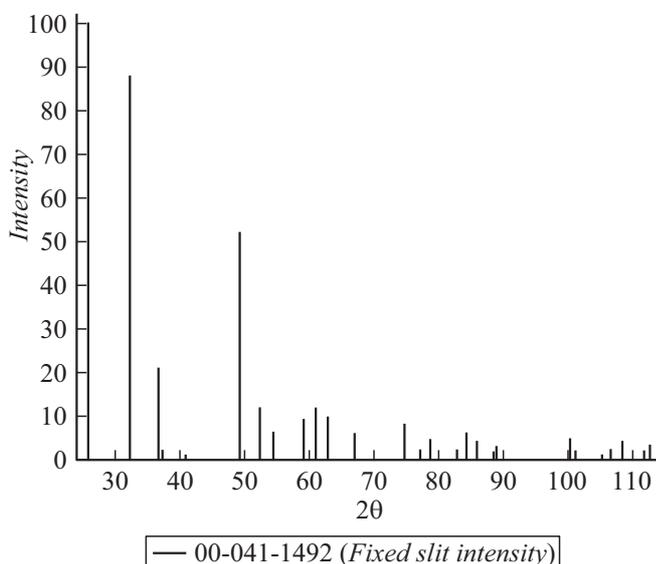


Рис. 4. Штрих-диаграммы характерных пиков PbO₂.

Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа отражены в табл. 4.

Из таблицы видно, что проведенный количественный анализ на содержание свинца убедительно показывает, что изменение элементного свинца в процессе восстановления в отмеченном интервале температур составля-

ет 0.5%, в то время как сопротивление МКП изменяется на 3–5 порядков.

Таким образом, проведенные исследования доказывают, что свинец, являясь активным участником структурной перестройки резистивно-эмиссионного слоя, не изменяясь количественно, приводит к возникновению

■ Fixed slit intensity						
2θ	$d, \text{Å}$	I	h	k	l	*
27.8572	3.200000	100	1	1	1	
32.5326	2.750000	88	2	0	0	
46.5339	1.950000	75	2	2	0	
55.2942	1.660000	50	3	1	1	
57.9533	1.590000	25	2	2	2	
67.8592	1.380000	10	4	0	0	
74.6766	1.270000	20	3	3	1	
77.5471	1.230000	25	4	2	0	
85.9476	1.130000	15	4	2	2	
93.2174	1.060000	5	5	1	1	
103.6265	0.980000	5	4	4	0	
111.8404	0.930000	10	5	3	1	
113.7040	0.920000	5	5	0	0	

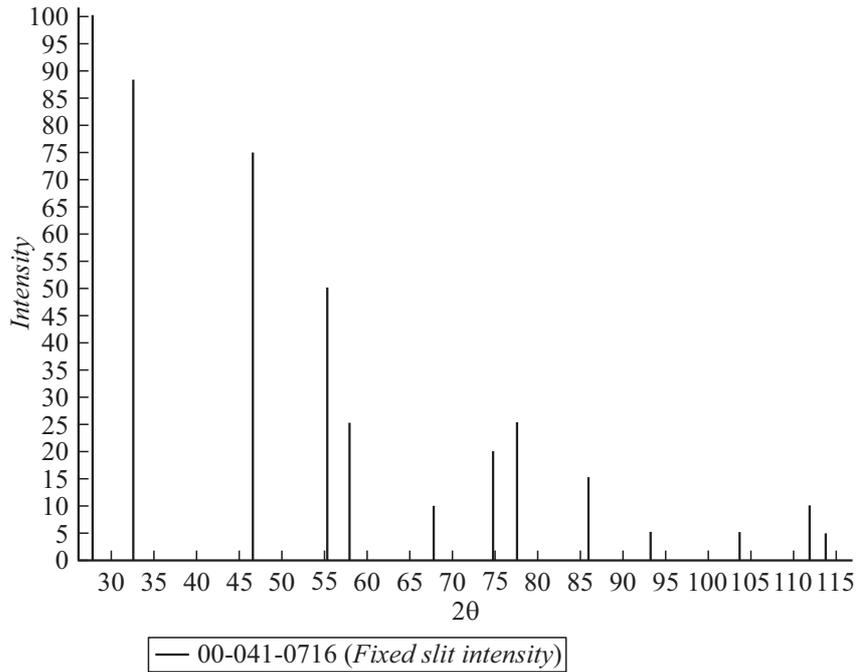


Рис. 5. Штрих-диаграммы характерных пиков BaO.

■ Fixed slit intensity						
2θ	$d, \text{Å}$	I	h	k	l	*
26.1884	3.400000	100	1	2	0	
30.9161	2.890000	40	2	1	1	
33.4069	2.680000	40	2	2	0	
35.3070	2.540000	50	1	1	2	
37.2797	2.410000	20	1	3	0	
39.6722	2.270000	40	2	0	2	
41.1858	2.190000	60	1	2	2	
42.8227	2.110000	40	2	3	0	
46.0341	1.970000	20	3	2	1	
48.6503	1.870000	20	4	0	0	
49.7851	1.830000	20	3	1	2	
54.2312	1.690000	60	3	2	2	
57.9533	1.590000	20	0	4	2	
59.1772	1.560000	20	1	4	2	
60.8969	1.520000	60	3	4	0	
64.6766	1.440000	60	4	2	2	
67.3055	1.390000	20	5	2	0	
70.7827	1.330000	60	1	4	3	
74.6766	1.270000	40	2	5	2	
76.0818	1.250000	40	6	0	0	

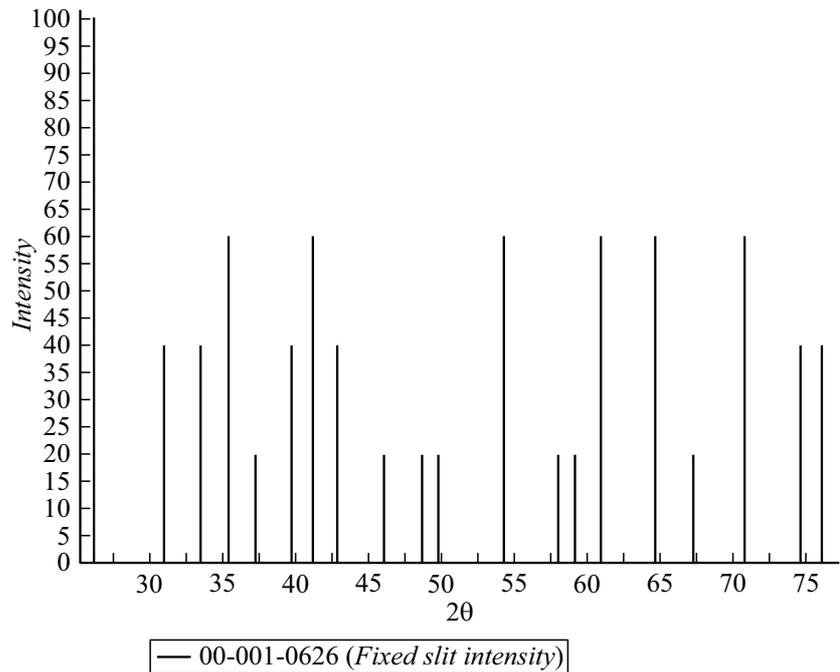


Рис. 6. Штрих-диаграммы характерных пиков $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

таких механизмов переноса заряда, при которых движение электронов, невозможное в исходных стеклах, становится возможным.

Можно предположить, что образовавшиеся кластеры свинца являются поставщиками электронов, а возникшие вакансии в свинцово-силикатной сетке дают возможность их дрейфу.

При малых содержаниях PbO свинец в силикатной сетке выступает как модификатор, и, уходя при восстановлении из занимаемых узлов, оставляет положительно заряженные вакансии кислорода, весьма привлекательные для электронов. Другими словами, регулируя условия восстановления, можно управлять концентрацией лимитирующего проводимость компонента.

Таблица 4. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Образец	Содержание Pb, at. %	Режимы восстановления	
		Температура, °C	Время, h
4 Невосстановленная МКП	10.57 ± 0.04	—	—
5	10.48 ± 0.04	420	7.5
6	10.26 ± 0.04	450	7.5
7	9.99 ± 0.01	490	7.5

- [8] Пат. РФ № 2291124. Микроканальная пластина / В.Н. Полухин, Б.В. Татаринцев, В.А. Пономарева, В.Н. Иванов, Н.Г. Беликова. 10.01.2007.
- [9] *Тютиков А.М., Саттаров Д.К., Кравчук Г.С.* // Электронная техника. Сер. 4. 1978. № 4. С. 33–42.
- [10] *Hill G.E.* // Adv. Electr. & Electr. Phys. 1976. Vol. 40A. P. 152–165.
- [11] Пат. РФ № 2198957. Способ изготовления микроканальной пластины / С.К. Кулов, Ю.Л. Пергаменцев, С.А. Кесаев, Э.А. Платов. 20.02.2003. Бюл. № 5.
- [12] *Шахмин А.Л., Мурашов С.В.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 5. С. 62–66.

Заключение

Постоянство содержания свинца в рассмотренных технологических режимах свидетельствует о том, что свинец не единственный активный элемент, участвующий в формировании энергетического спектра электронов в свинцово-силикатных стеклах.

В работе [12] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в зону проводимости электроны поставляются за счет активного кислорода.

Сформированная структура, состоящая из нанокластеров свинца, диэлектрической прослойки кварцевых тетраэдров SiO₂, недовосстановленного PbO_x и полупроводниковых областей, представляет собой наноразмерные гетеропереходы, электрические параметры которых определяются предысторией их образования.

Именно гетерокластерные структуры образуют резистивно-эмиссионный слой, электропроводимость которого определяется возникающими возможными механизмами, среди которых туннельный механизм при комнатных температурах может оказаться доминирующим.

Список литературы

- [1] *Арчгова О.Р., Ерёмкина А.Ф., Эсенев Р.С.* // Современные наукоемкие технологии. Ч. 1. 2016. № 7. С. 15–21.
- [2] *Жабров В.А., Моисеев В.В., Сигаев В.Н.* // ФХС. 1975. Т. 1. № 5. С. 475–479.
- [3] *Ершов О.С., Шульц М.М., Мушин И.В.* // ЖПХ. 1973. Т. 46. № 10. С. 2319–2321.
- [4] *Нараев В.Н., Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев А.В.* // Известия Санкт-Петербургского гос. технол. ин-та (технического университета). 2007. № 2 (28). С. 33–37.
- [5] *Канунникова О.М., Гончаров О.Ю.* // ЖПС. 2009. Т. 76. № 2. С. 209–217.
- [6] Автореф. канд. дис. Канунникова О.М. Атомное строение и физико-химические превращения в тонких слоях свинцово-силикатных стекол при внешних воздействиях: Ижевск, 2009. 292 с.
- [7] *Канунникова О.М., Гончаров О.Ю.* // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10. № 4. С. 482–488.