

15.1

Определение толщины поляризованной области стекла

© А.И. Дергачев¹, В.В. Журихина^{2,3,¶}, А.А. Липовский^{2,3}¹ ООО „ТЕСКАН“, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: zhurihina_vv@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2020 г.

Принято к публикации 20 ноября 2020 г.

Показано, что рассеяние электронов вблизи границы поляризованной в воздушной атмосфере и неполяризованной областей стекла дает возможность определения толщины поляризованной области по изображению, получаемому с помощью сканирующего электронного микроскопа. Продемонстрировано хорошее согласие толщин, определенных по изображениям электронного микроскопа и с помощью энергодисперсионного анализа.

Ключевые слова: стекла, поляризация, энергодисперсионный анализ, электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50670.18614

Многокомпонентные силикатные стекла, содержащие как способные к перемещению ионы-модификаторы [1], так и неподвижный сеткообразователь (кремний), позволяют модифицировать их приповерхностную область посредством термической поляризации. При поляризации таких стекол за счет ухода под действием электрического поля щелочных ионов в глубь стекла изменяется состав [2] и структура [3] поляризованной прианодной области, ее показатель преломления [4], объем [5], также у стекла появляется способность генерировать вторую оптическую гармонику за счет снятия электрическим полем центральной симметрии материала [6]. Эти изменения представляют интерес для создания элементов и структур для фотоники [7,8]. Толщину поляризованной области, частично или полностью обедненной щелочными ионами, определяют по концентрационным профилям этих ионов. В работе впервые показано, что размер поляризованной области может быть определен по полученному с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображению скола образца.

В исследованиях использовались пластинки промышленного натриево-кальциево-силикатного стекла, состав которого представлен в таблице. Толщина пластинок составляла 1 мм.

Эксперименты по поляризации проводились в воздухе 1) с использованием коронного разряда при температуре 300°C при постоянном напряжении 3500 V, длительность поляризации составляла 3.5 h; 2) с использованием прижатого к стеклу стеклоуглеродного анода при напряжениях 700 или 1100 V и температуре 300°C. Во втором случае выбирались различные длительности поляризации. В процессе поляризации контролировались ток и электрический заряд, прошедший через образец. После поляризации с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN LYRA3 системой энергодис-

персионного элементного микроанализа (ЭДС) Oxford Instruments Aztec Live Automated измерялся концентрационный профиль прианодной области образца. Энергия электронов в луче составляла 8 keV. ЭДС-измерения нечувствительны к водороду, проникающему в стекло в процессе поляризации в виде ионов гидрония H_3O^+ [9], которые образуются в результате разложения на аноде атмосферных водяных паров [10]. Вхождение водорода в стекло было косвенно подтверждено различием профилей концентрации кремния в субанодной области образца, построенных согласно количеству отсчетов импульсов и рассчитанных исходя из состава стекла за вычетом щелочных ионов (см. таблицу). Это заключение также подтверждается тем, что область несовпадения концентрационных профилей кремния соответствовала области, в которой отсутствовал натрий, что непрямым образом указывает на наличие в этой области замещающего натрий водорода [11]. По этой причине в работе использовались концентрационные профили, построенные по количеству отсчетов импульсов.

Измеренный в отчетах импульсов концентрационный профиль натрия в одном из исследованных образцов представлен на рис. 1,а, а на рис. 1,б приведено

Состав исследуемого стекла

| Оксид | Содержание, wt.% |
|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 72.2 |
| Al ₂ O ₃ | 1.2 |
| Na ₂ O | 14.3 |
| K ₂ O | 1.2 |
| MgO | 4.3 |
| CaO | 6.4 |
| Другие | 0.33 |

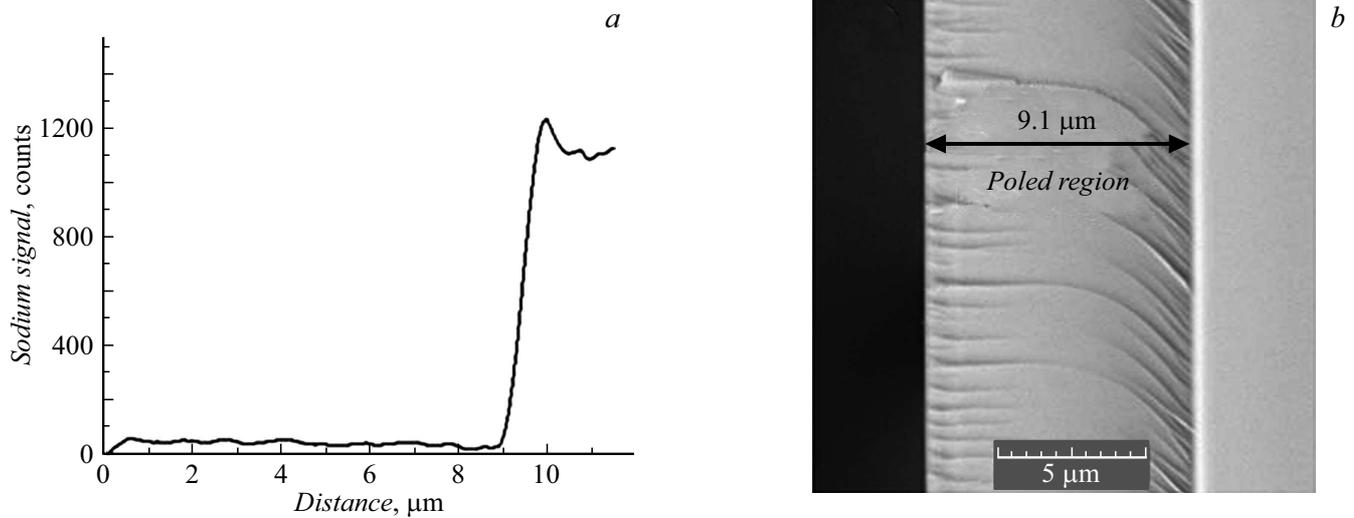


Рис. 1. Профиль концентрации натрия в отсчетах импульсов (a) и СЭМ-изображение скола (b) образца, поляризованного в коронном разряде при напряжении 3.5 kV и температуре 300°C в течение 3.5 h.

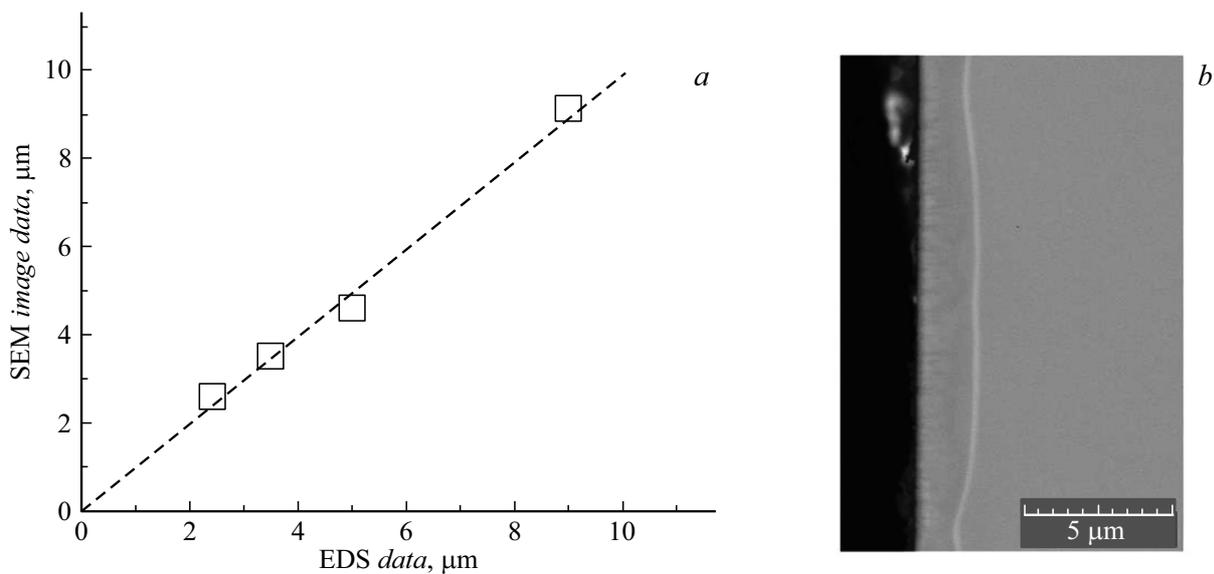


Рис. 2. a — сравнение толщины области изменения концентрации натрия, определенной по ЭДС-профилям и СЭМ-изображениям; b — СЭМ-изображение торца образца стекла, поляризованного с использованием неравномерно прижатого электрода.

СЭМ-изображение скола прианодной области этого образца. Видно, что граница области изменения концентрации натрия соответствует хорошо заметной светлой линии на СЭМ-изображении. Предположительно наличие светлой линии связано с рассеянием электронов областью отрицательного пространственного заряда на интерфейсе содержащих натрия и водород/гидроний областей стекла. Как показывает моделирование [12], формирование этого отрицательного заряда определяется существенным, более чем на три порядка [9], различием подвижностей ионов натрия и водорода/гидрония в силикатных стеклах. Причиной сколов, заметных вблизи поверхности этого сильно поляризованного образца,

являются высокие механические напряжения, связанные с изменением локального состава стекла [13].

Сравнение толщин области обеднения стекла натрием, определенных на основе ЭДС-профилей и СЭМ-изображений, иллюстрируется рис. 2, a. Близкие значения толщин, полученных при использовании двух подходов, доказывают возможность определения толщины поляризованной области непосредственно по СЭМ-изображениям. На рис. 2, b представлено СЭМ-изображение торца образца стекла, поляризованного при неравномерном контакте анодного электрода с поверхностью стекла. Неоднородность толщины поляризованной области хорошо заметна. Таким образом,

СЭМ-изображения могут быть использованы для оценки равномерности поляризации по сечению образца.

Финансирование работы

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования (проект FSRM-2020-001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Mehrer, in *Diffusion foundations* (Trans Tech Publ., Ltd., 2016), vol. 6, p. 59. DOI: 10.4028/www.scientific.net/df.6.59
- [2] C.M. Lepienski, J.A. Giacometti, G.F. Leal Ferreira, F.L. Freire, Jr, C.A. Achete, J. Non-Cryst. Solids, **159** (3), 204 (1993). DOI: 10.1016/0022-3093(93)90224-L
- [3] A.V. Redkov, V.G. Melehin, A.A. Lipovskii, J. Phys. Chem. C, **119** (30), 17298 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04513
- [4] R. Oven, Appl. Opt., **55**(32), 9123 (2016). DOI: 10.1364/ao.55.009123
- [5] П.Н. Брунков, В.Г. Мелехин, В.В. Гончаров, А.А. Липовский, М.И. Петров, Письма в ЖТФ, **34** (23), 73 (2008).
- [6] G. Poirier, M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, L. Karam, T. Cardinal, E. Fargin, J. Phys. Chem. C, **123** (43), 26528 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08221
- [7] G. Yang, J. Cao, Y. Qi, X. He, C. Peng, Y. Lu, F. Tang, K. Tang, B. Liu, H. Chen, G. Chen, Y. Gao, D. Chen, Opt. Mater., **101**, 109766 (2020). DOI:10.1016/j.optmat.2020.109766
- [8] В.В. Русан, Д.К. Таганцев, А.А. Липовский, К. Пайвасаари, Физика и химия стекла, **36** (4), 642 (2010).
- [9] R.H. Doremus, Appl. Phys. Lett., **87** (23), 232904 (2005). DOI: 10.1063/1.2140090
- [10] S. Sakata, T. Okada, J. Aerosol Sci., **25** (5), 879 (1994). DOI: 10.1016/0021-8502(94)90054-X
- [11] J. Luo, H. He, N.J. Podraza, L. Qian, C.G. Pantano, S.H. Kim, J. Am. Ceram. Soc., **99** (4), 1221 (2016). DOI: 10.1111/jace.14081
- [12] M.I. Petrov, Ya.A. Lepen'kin, A.A. Lipovskii, J. Appl. Phys., **112** (4), 043101 (2012). DOI: 10.1063/1.4742975
- [13] H.T. He, J.W. Luo, L.M. Qian, C.G. Pantano, S.H. Kim, J. Am. Ceram. Soc., **99** (4), 1231 (2016). DOI: 10.1111/jace.14080.