Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. СПИВАК, А. И. КРОХИНА и Л. В. ЛАЗАРЕВА

О ТРАВЯЩЕМ РАЗРУШЕНИИ СТЕКОЛ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 V 1955)

Целью настоящей работы было исследование поверхности стекол после воздействия на них при низких давлениях потока положительных ионов неона и воздуха.

Проведенное ранее ([1-3]) изучение явлений, происходящих при ионной бомбардировке металлов, показало наличие трех стадий разрушения поверхности: 1) очистка от поверхностных пленок, 2) ионное травление, аналогичное химическому, и 3) формирование микрокристаллов, возникающих в результате процессов испарения, обратного осаждения и миграции атомов по поверхности металла. Было также выяснено ([3]), что ионное травление выявляет границы зерен и в тех случаях, когда протравить металл химическим путем не удается. В многокомпонентных системах (стали) при помощи ионного травления обнаруживается ([3]) также микроструктура внутри самих зерен металла. Ионное травление металлов обладает важным отличием от химического и в том, что оно не создает на поверхности дополнительных пленок, которые, как известно, затрудняют использование электронно-микроскопического метода отпечатков ([4]).

Разрушение стекла ионной бомбардировкой производилось нами в газовом разряде в двухэлектродной трубке. Металлический катод, имевший отверстия, в большей или меньшей степени покрывал изучаемое стекло. Как поверхность металла, так и места, свободные от него, подвергались ионной бомбардировке. Потенциал поверхности стекла мог отличаться от потенциала металла. Эта разница была тем больше, чем бóльшие промежутки были свободны от металлического покрытия. Были испробованы два способа покрытия стекла: 1) медная сетка в 200 меш и 2) никелевые полоски размером в 1—2 мм с расстоянием между ними 1—2 мм. Питание трубки осуществлялось при помощи выпрямителя (5000 в, 20 ма). Подложкой несплошного металлического покрытия служили технические стекла: силикатные и боратные. Стекла перед помещением в трубку подвергались механической шлифовке и полировке. В случае покрытия медной сеткой плотность разрядного тока, протекавшего в течение 12 часов, была 0,5—1,5 ма/см² при напряжении 2800 в и давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. На всех сортах стекол наблюдалось рельефное отображение сетки (гравировка ионной бомбардировкой), причем ячейкам сетки соответствовали на стекле впадины (рис. 1). Это разрушение не вызвано нагревом стекла от металлического покрытия, ибо: 1) разрушение было наиболее эффективно в просветах сетки, 2) картина разрушения оказалась близкой к картине химического травления.

Ввиду малой поверхности участка стекла под сеткой, подвергавшейся ионной бомбардировке, исследование фигур разрушения было затруднено. В дальнейшем мы перешли ко второму способу подачи потенциала на стекло. Исследование рельефа поверхности при слабых режимах велось при помощи электронного микроскопа, а в других случаях применением обычного микроскопа.

На рис. 2 *а* представлена электронно-микроскопическая фотография начальной стадии разрушения боратного стекла ионной бомбардировкой. Ее сравнение с фигурами химического травления (рис. 2 *б*), также при слабом режиме, обнаруживает большое сходство между ними. Фигуры химического травления, характеризующиеся лучевой формой с углом 120°, описаны В. И. Шелюбским ([5]), который рассматривал их как некоторое отражение тетраэдрического строения кремнеземного скелета стекла.

Вопросы структуры стекол, а также связи между структурой стекла и фигурами химического травления ([5-13]) являются важными проблемами современного учения о стеклообразном состоянии.

При помощи электронного микроскопа нами обнаружено, что при длительном химическом воздействии эти фигуры травления имеют уже замкнутый характер (рис. 2 *б*). При сильных режимах химического и ионного воздействия также обнаруживается большое сходство между обеими формами воздействия на поверхность стекла (рис. 3). Нами было установлено, что такие сильные режимы травления стекла, как вызываемые 5% плавиковой кислотой в течение 3 суток или ионной бомбардировкой (плотность тока 5—7 ма/см^2, напряжение 2800 в, давление 10^{-2} мм рт. ст., время 30—40 часов), приводили к травлению, имеющему уже ячеистый характер (рис. 4). Интересно отметить, что при ионном воздействии фигуры травления (ячейки) имели меньший разброс по величине, чем при химическом травлении.

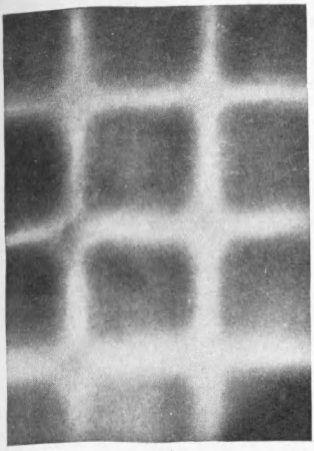
Таким образом, в данной работе показано, что в определенном интервале режимов ионной бомбардировки происходит травящее разрушение поверхности стекол, аналогичное процессу химического травления. При воздействии ионами при ускоряющем напряжении приблизительно в 4000—5000 в и плотности тока 5—10 ма/см^2 происходило интенсивное разрушение стекла. При травлении стекла ионной бомбардировкой вблизи порога разрушения плотность тока сказывается, повидимому, в меньшей степени по сравнению с напряжением, определяющим скорость ионов. Так, например, сохраняя постоянной плотность тока 2,5 ма/см^2 и меняя напряжение от 500 до 5000 в, при напряжении в 3500 в, мы обнаружили значительное разрушение (при горении разряда в течение 12 часов), а при напряжении 500 в поверхность стекла сохранялась зеркальной даже при воздействии в течение около 50 часов. Таким образом, так же как и в случае катодного распыления металлов, имеется критический порог разрушения и распыления стекла. Интересно отметить, что ионная бомбардировка как металлов ([3]), так и стекла (диэлектрика) вызывает разрушение, носящее в определенных условиях универсальный характер. Таким образом, помимо очистки поверхности стекла в газовом разряде ([14]), возможно, как показано нами, и его разрушение, имеющее в определенной стадии травящий характер.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Спивак, И. Н. Прилежаева, Э. А. Груз, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, № 4, 409 (1951). [2] Г. В. Спивак, Т. Н. Кибардина, Тр. совещ. по катодной электронике, Изд. АН УССР, 106 (1952). [3] И. Н. Прилежаева, Г. В. Спивак, М. И. Малкина, ЖТФ, **24**, 11, 209 (1954). [4] Электронная микроскопия под ред. А. А. Лебедева, гл. 10, М., ГТТИ, 1954. [5] В. И. Шелюбский, Стекло и керамика, **11**, № 10, 19 (1954). [6] А. А. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. физ., № 3, 381 (1937). [7] I. M. Stevels, Philips Techn. Rundschau, № 11, 350 (1952). [8] А. А. Аппен, Усп. хим., **21**, 4, 469 (1952). [9] И. В. Боровиков, ДАН, **76**, 6, 867 (1951); Природа, № 10, 53 (1951). [10] И. И. Китайгородский, Стекло и стекловарение, М. (1950). [11] В. В. Тарасов, Я. С. Савицкая, ЖФХ, **76**, № 5, 144 (1953). [12] Н. А. Шишаков, Вопросы структуры силикатных стекол, Изд. АН СССР (1954). [13] В. Вайнштейн, Б. Маркин, Р. Мюллер, ЖФХ, **7**, 3 402 (1936). [14] В. В. Карасев, Г. И. Измайлова, ЖТФ, **24**, 5, 871 (1954).



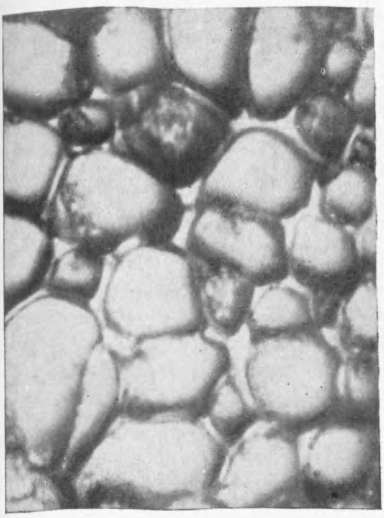
1



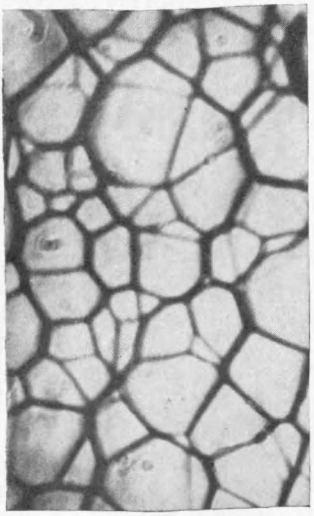
2а



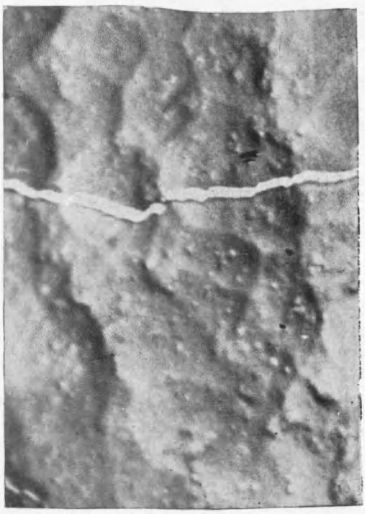
2б



3а



3б



4

Рис. 1. Отображение сетки на стекле с помощью ионной бомбардировки. × 200

Рис. 2. *а* — электронная микрофотография травленного ионами боратного стекла при $V = 2800$ в, $I = 5$ ма/см², $P = 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $t = 12$ час. × 8200; *б* — электронная микрофотография химически травленного боратного стекла 5% HF, $t = 45$ мин. × 4200

Рис. 3. *а* — фигуры ионного травления силикатного стекла при $V = 2800$ в, $I = 5$ ма/см², $P = 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $t = 36$ час. × 600; *б* — фигуры химического травления боратного стекла 5% HF $t = 72$ часа. × 600

Рис. 4. Электронная микрофотография травленного ионами боратного стекла при $V = 2800$ в, $I = 5$ ма/см², $P = 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $t = 22$ часа. × 10600