

DK 666.113.2.62/33/28: 666.1.039.2: 542.949.4: 546.32: 546.33: 543.423: 539.124.164: 543.51: 537.534.7

## ESCA- und SIMS-Untersuchungen an ionenausgetauschten Glasoberflächen

Von Manfred Hähnert, Wolfgang Müller, K. Richter, Berlin, und Bernd Rauschenbach, Dresden

(Mitteilung aus dem Zentralinstitut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie, Berlin, und dem Zentralinstitut für Kernforschung, Rossendorf, Akademie der Wissenschaften der DDR)

(Eingegangen am 20. Oktober 1980)

Oberflächennahe Konzentrationsprofile werden an einem K/Na-ionenausgetauschten Natrium-Alumosilicatglas mit Hilfe von ESCA und SIMS untersucht. Ausgehend von der Charakterisierung unterschiedlich präparierter Probenoberflächen wird der Nachweis des  $\text{Ca}^{2+}$ -Einbaus in die Glasoberfläche aus Spureng-

halten der  $\text{KNO}_3$ -Schmelzen erbracht. Die nach dem Ionenaustausch ablaufenden Segregationsprozesse werden nach Langzeitlagerungen gemessen. Alkalianreicherungen an der Oberfläche sind mit Hilfe von Segregationsenthalpieunterschieden zwischen Oberfläche und Volumen interpretierbar.

### ESCA and SIMS investigations of ion-exchanged glass surfaces

Concentration profiles near the surface of a K/Na ion-exchanged sodium aluminosilicate glass were investigated by ESCA and SIMS. Starting from the characterization of differently prepared sample surfaces, the incorporation into the glass surface of  $\text{Ca}^{2+}$  present as an impurity in the  $\text{KNO}_3$  melt was demon-

strated. The segregation developing after ion exchange was measured after storing for a long time. Alkali enrichment at the surface can be interpreted in terms of the difference in enthalpy of segregation between the surface and the bulk.

### Etude, par les méthodes ESCA et SIMS, de surfaces de verre traitées par échange d'ions

Des profils de concentration proches de la surface ont été étudiés par ces méthodes sur un verre d'aluminosilicate de sodium ayant été traité par échange d'ions K/Na. La caractérisation de surfaces d'échantillons traitées différemment, a permis d'apporter la preuve de l'insertion, dans la structure de la surface du verre, de

$\text{Ca}^{2+}$  provenant de traces contenues dans les fontes de  $\text{KNO}_3$ . Les processus de ségrégation qui se déroulent après l'échange d'ions sont étudiés après de longues durées. Les enrichissements en alcalins à la surface peuvent être interprétés à l'aide de différences d'enthalpie de ségrégation entre la surface et la masse.

## 1. Problemstellung

Die Bindung der Alkaliionen im Glasnetzwerk ist relativ locker, so daß diese bereits bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur des Glases gut beweglich sind. Diese Tatsache wird zur Modifizierung der Eigenschaften der Gläser benutzt, die wesentlich durch den Oberflächenzustand bestimmt werden. Neben der Erzeugung oberflächlicher Brechungsindexgradienten (optische Wellenleitung, integrierte Optik) und Anfärbereaktionen kommt der Verfestigung von Glaserzeugnissen durch einen  $\text{Na}_{\text{Glas}}^+ + \text{K}_{\text{Salzschmelze}}^+ \rightleftharpoons \text{K}_{\text{Glas}}^+ + \text{Na}_{\text{Salzschmelze}}^+$ -Ionenaustausch bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C ( $\eta_{\text{Glas}} > 10^{16,5}$  Pa s) besondere Bedeutung zu. Das sich ausbildende  $\text{K}^+$ -Konzentrationsprofil bzw. das damit in erster Näherung identische Druckspannungsprofil [1] bestimmt die Festigkeit entscheidend. Während die Ermittlung der oft über 25 bis 100  $\mu\text{m}$  breiten Konzentrationsprofile kein analytisches Problem darstellt (radiochemisch, flammenfotometrisch nach vorheriger Schichtenteilung), ist die Bestimmung der Profilform im Bereich der Suboberfläche nur mit extrem oberflächenempfindlichen Verfahren möglich.

Dabei ist der gleichzeitige Einsatz zur Separation von methodeninherenten Fehlerquellen, der zu einer höheren Sicherheit bei der Analyse führt, empfehlenswert. Je nach den Anregungsbedingungen und dem zu untersuchenden Material beträgt die Informationstiefe bei der hier eingesetzten Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) etwa 10 Monolagen (bei einer Nachweisgrenze von etwa 1000 ppm) und bei der empfindlicheren Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) 1 bis 2 Monolagen bzw. 1 ppm.

## 2. Experimentelles

Untersucht wurde ein Glas der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %): 18,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 7,4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 74,1  $\text{SiO}_2$  ( $T_g = 525$  °C). Das Glas wurde im 2-l-Pt-Tiegel unter induktiver Beheizung bei 1550 °C erschmolzen. Durch mechanisches Rühren wurde eine gute Probenhomogenität gewährleistet.

Mit Hilfe eines handelsüblichen Elektronenspektrometers der Firma KRATOS (Typ ES 200 B) wurden Bindungsenergien und Intensitäten von Linien aller beobachteten Atome bestimmt. Zur

Tabelle 1. Relative Intensitäten des Ausgangsglases nach unterschiedlicher Vorbehandlung (Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung)

Behandlung	relative Intensität der gemessenen Linie		
	Na 1s	Na K LL	Ca 2p
poliert	4,2	3,6	Linien geringer Intensität
geschnitten <sup>1)</sup>	3,5	3,7	
mit NaNO <sub>3</sub> -Schmelze	2,3	2,2	1,0

<sup>1)</sup> Diese Probe ist stärker kontaminiert (C 1s), die Na 1s-Intensität deshalb vermindert.

Anregung wurde nichtmonochromatisierte Mg  $K_{\alpha}$ - bzw. Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung verwendet. Die Intensitäten wurden durch manuelle numerische Integration ermittelt. Die Berechnung der Atomkonzentrationen aus den gemessenen (relativen) Intensitäten wird durch starke Kontamination der Proben durch kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen erschwert. Es werden deshalb durchgängig nur die auf die Si 2p-Linie normierten (relativen) Linienintensitäten angeführt. Die Bindungsenergien zeigten für die untersuchten Proben keine signifikanten Unterschiede.

Die angegebenen Konzentrationsprofile wurden durch eine quasistatische SIMS ermittelt. Hierbei wurde das Oberflächenuntersuchungssystem von Riber, das mit einem Quadrupolmassenspektrometer QS 156 ausgerüstet ist, eingesetzt. Argonionen mit einer Energie von 3 keV werden unter einem Einfallswinkel von 65° auf die Probe gelenkt. Die Stromdichteverteilung der Primärionen ist glockenförmig und hat eine Halbwertsbreite von etwa 3 mm. Für die maximale Stromdichte von 0,6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  wurde elektronenmikroskopisch eine Abbaugeschwindigkeit von 0,1 bis 0,3 nm/min bestimmt. Die sich ausbildende Aufladung der Glasoberfläche wird durch einen zusätzlichen Elektronenbeschuß so kompensiert, daß die am Spektrometereingang gemessenen  $^{28}\text{Si}^+$ -Intensitäten einen Maximalwert annehmen. Das Vakuumsystem wurde nicht ausgeheizt, um eine thermische Behandlung der Proben zu vermeiden. Während der Messung stieg der Druck von  $10^{-7}$  bis maximal  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Charakterisierung des Ausgangsglases

Um den Einfluß von Probenvorbehandlungen einschätzen zu können, wurden zunächst ESCA-Spektren von polierten, von unter organischen Flüssigkeiten geschnittenen und nachfolgend mit Aceton und destilliertem Wasser kurzzeitig

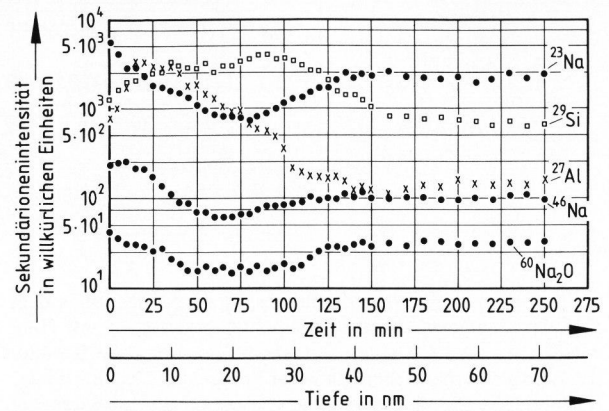


Bild 1. Konzentrationsprofile verschiedener Elemente in der Oberflächenschicht eines Natrium-Alumosilicatglases ohne Ionenaustauschbehandlung.

gereinigten sowie von geschnittenen, gereinigten und nachfolgend in geschmolzenem NaNO<sub>3</sub> (1 h bei 380 °C) behandelten Proben aufgenommen.

Vergleiche der relativen Intensitäten zeigen, daß eine annähernde Übereinstimmung zwischen polierten und geschnittenen Proben vorliegt. Die erwarteten und an anderen Gläsern bereits mehrfach experimentell gefundenen Unterschiede [2] wurden nicht beobachtet.

Die NaNO<sub>3</sub>-behandelten Proben hingegen weisen deutlich niedrigere Natriumintensitäten auf. Gleichzeitig erhöht sich die Intensität der Calciumlinien. Bedingt durch die Spurengehalte der NaNO<sub>3</sub>-Schmelze ergibt sich also eine selektive Anreicherung in den oberflächennahen Bereichen als Folge einer Ionenaustauschreaktion  $2 \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$  (Tabelle 1). Bild 1 zeigt die mit Hilfe von SIMS gemessenen typischen Profile der Hauptbestandteile von Gläsern des ternären Systems Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Charakteristisch ist die deutliche Anreicherung des Natriums in den oberflächennahen Bereichen. Unterhalb der Oberfläche treten in etwas unterschiedlichen Tiefen Silicium- und Aluminiumbarrieren auf, die im Zusammenhang mit den Korrosionsmodellen der Gläser nach Hench [3] diskutiert werden können [4]. In einer Tiefe von etwa 40 nm haben sich konstante Konzentrationsverhältnisse eingestellt. Derartige Konzentrationsverteilungen haben ihre Ursache in Wechselwirkungen zwischen den Glasoberflächen und den Umgebungsmedien sowie in der Spezifität der Oberfläche selbst (Segregation).

Segregationen im Sinne einer Anreicherung an der Oberfläche treten dann ein, wenn negative freie Segregationsenthalpien vorliegen. Ihre Intensität ist durch die Enthalpiedifferenz zwischen dem Zustand eines Atoms im Volumen und seinem Zustand an der Oberfläche gegeben. Dieser Unterschied ist modellmäßig durch die Relaxation der durch den Einbau eines Fremdatoms hervorgerufenen elastischen Spannungen oder das Vorliegen unterschiedlicher Subli-

mationsenthalpien der beteiligten Elemente beschrieben [5]. Das Segregationsgleichgewicht ist durch die

$$\left[ \frac{x_s}{1 - x_s} = x_v \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_s}{RT}\right) = x_v \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_s}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \right], \tag{1}$$

wobei  $x_s$  den Anteil der segregierten Atome an der Oberfläche,  $x_v$  den Anteil dieser Atomsorte im Volumen, jeweils bezogen auf die Anzahl der Matrixatome und  $\Delta S_s$ ,  $\Delta H_s$ ,  $\Delta G_s$  die Entropie, Enthalpie bzw. freie Enthalpie der Segregation bedeuten.

Hiernach ist die Oberflächenkonzentration  $x_s$  eine Funktion von  $x_v$ ,  $T$  und  $\Delta G$ . Es wurde gezeigt, daß die Oberflächenkonzentration für niedrige Temperaturen, hohe Volumenkonzentration und große freie Segregationsenthalpien gegen 1 strebt [6].

### 3.2. Ionenaustausch und dessen Blockierung

Werden die Gläser in  $KNO_3$ -Schmelzen behandelt, findet bis zu einem Austauschgrad von 90 bis 97 % ein Ersatz der  $Na^+$ -Ionen durch  $K^+$ -Ionen statt. Mit Hilfe von SIMS-Profilanalysen können auch hier eine periphere Alkaliüberhöhung und – gegenüber Bild 1 – nur geringfügig modifizierte Silicium- und Aluminium-Barrieren beobachtet werden [7]. Tabelle 2 enthält die mit ESCA ermittelten relativen Intensitäten unterschiedlich behandelter Proben. Neben dem erwarteten Auftreten von Kaliumlinien nach der Behandlung in Schmelzen von  $KNO_3$  (p.a.-Qualität) ist auch hier bereits ein Calciumeinbau festzustellen (siehe Abschnitt 3.1.). Dieser wird stärker, wenn das verwendete  $KNO_3$  mit  $0,05 Ca^{2+}$

Tabelle 2. Relative Intensitäten nach unterschiedlicher Vorbehandlung (Mg  $K_\alpha$ -Strahlung, Lagerzeit 5 Monate)

Behandlung	relative Intensität der gemessenen Linie			
	Na K LL	K 2p	Ca 2p	
2 h, 380 °C	} mit $KNO_3$ -Schmelze	0,5	1,7	0,7
1 h, 480 °C		0,4	1,5	0,7
1 h, 500 °C		0,5	2,0	0,9
1 h, 480 °C		} mit $KNO_3$ -+ $Ca^{2+}$ -Schmelze	1,1	0,1

Tabelle 3. Relative Intensitäten bei verschiedenen Lagerzeiten nach dem Ionenaustausch (2 h, 380 °C)

Zeit	relative Intensität der gemessenen Linie				
	K 2s	K 2p	Na K LL	Ca 2p	Al 2s
24 h	0,6	1,3	0,2	0,5	0,15
5 Monate <sup>2)</sup>	0,7	–	0,5	0,7	0,2
15 Monate	–	6,6	0,9	3,2	0,2

<sup>2)</sup> mit Mg  $K_\alpha$ -Anregung, alle anderen Werte mit Al  $K_\alpha$ .

Langmuir-McLeansche Segregationsgleichung [6] gegeben:

(Stoffmengengehalt in %) dotiert wird. Die Gläser zeigen eine hohe Selektivität gegenüber Calcium. Diese Tatsache ist für den technischen Prozeß der Glasverfestigung von großer Bedeutung, da der Calciumeinbau den beabsichtigten festigkeitssteigernden K/Na-Austauschprozeß verhindert (Erniedrigung der K 2p-Intensität). Mit Hilfe von SIMS zeigt sich eine Reduzierung des Austauschgrades K/Na auf etwa 1 % in Tiefen von > etwa 50 nm [7]. Das  $Ca^{2+}$ -Profil klingt je nach den Behandlungsparametern nach 30 bis 100 nm ab. Hieraus wurden Interdiffusionskoeffizienten von  $\bar{D}_{Ca/Na} = 10^{-16} cm^2/s$  (490 °C) ermittelt [8]. Die Ursachen für das Auftreten derartiger Blockierungsreaktionen sind heute sowohl mit Hilfe eines modifizierten Diffusionsmodells [9] als auch mit Hilfe einer auf divalente Kationen erweiterten thermodynamischen Selektivitätstheorie erklärbar [10 und 11].

### 3.3. Alterungsprozesse

ESCA- und SIMS-Untersuchungen an chemisch vorgespannten (ionenausgetauschten) Gläsern zeigten nach Langzeitlagerung starke Veränderungen in den Oberflächenzusammensetzungen. Tabelle 3 enthält die mit Hilfe von ESCA gemessenen relativen Intensitäten zu verschiedenen Zeiten nach der  $KNO_3$ -Behandlung. Mit zunehmender Lagerungszeit steigt die Konzentration der netzwerk wandelnden Ionen des Glases stark an. Hingegen bleiben die Aluminiumgehalte bezogen auf Silicium konstant.

Bild 2 zeigt das entsprechende SIMS-Profil. Es ist ersichtlich, daß besonders eine Diffusion zur Ober-

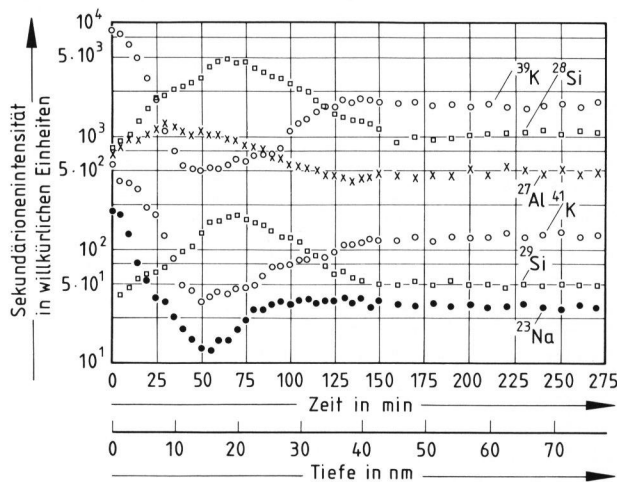


Bild 2. Konzentrationsprofile verschiedener Elemente in der Oberflächenschicht eines Natrium-Alumosilicatglases 15 Monate nach der Ionenaustauschbehandlung.

fläche aus Zonen einer Tiefe von 20 bis 40 nm erfolgt. Oberhalb  $\approx 40$  nm stellen sich weitgehend konstante Konzentrationen ein. Die Gesamtprofiltiefe von  $K^+$  infolge der Ionenaustauschbehandlung liegt bei den gewählten Behandlungsbedingungen für dieses Glas bei 18 bis 20  $\mu\text{m}$  ( $\bar{D}_{K/Na} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei 380 °C).

Der experimentell beobachtete Alterungsprozeß bei Gläsern, deren Oberflächen stark mit Alkaliionen angereichert sind, ist mit Gleichung (1) interpretierbar. Die auftretende Diffusion der Ionen kann mit dem bekannten Potentialmodell beschrieben werden. Hierbei diffundiert ein Ion von Potentialmulde zu Potentialmulde, wobei eine Potentialschwelle der Höhe  $Q$  (Aktivierungsenergie der Diffusion) überwunden werden muß. Im Oberflächenbereich wird die Potentialmulde um die Segregationsenthalpie  $\Delta H_s$  vertieft [6]. Daraus resultiert eine um die Segregationsenthalpie stärkere Bindung der immigrierenden Ionen an der Oberfläche, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Rückdiffusion eines Ions in das Volumen um den Boltzmann-Faktor  $\exp(\Delta H_s/RT)$  erniedrigt wird. Dieses Nichtgleichgewicht ist durch die Kinetik der Segregation beschreibbar [5]. Sind die Segregationsenthalpien deutlich unterschiedlich, tritt durch die relativ starke Diffusion zur Oberfläche eine Verarmung in den oberflächennahen Schichten auf. Dies kann experimentell bestätigt werden (siehe Bild 2). Durch Anwendung des Fickschen Gesetzes auf die Diffusion aus einem unendlichen Halbraum läßt sich hierfür eine Lösung angeben [12]:

$$x_s = x_v \left[ 1 + \frac{2}{a} \left( \frac{D t}{\pi} \right)^{1/2} \right],$$

wobei  $a$  die Dicke einer Monolage (vergleichbar mit dem Durchmesser der diffundierenden Ionen) bedeutet. Diese Lösung gilt, bis der Gleichgewichtszustand (siehe Gleichung (1)) erreicht ist.

Es ist nicht auszuschließen, daß die Segregationsprozesse auch durch den makroskopischen Spannungszustand in den ionenausgetauschten Oberflächenschichten zusätzlich beeinflusst werden. Infolge des unterschiedlichen Raumbedarfs der Kaliumionen gegenüber dem der Natriumionen werden Drücke bis zu 0,5 GPa aufgebaut.

#### 4. Schlußbemerkungen

Der gleichzeitige Einsatz von ESCA und SIMS stellt eine günstige Möglichkeit zur Charakterisierung von Suboberflächen der Silicatgläser dar. Da zahlreiche Eigenschaften des Glases durch die unmittelbare Oberflächenzusammensetzung bestimmt werden, ist eine Kenntnis auch der dynamischen Veränderungsprozesse im Oberflächenbereich von besonderer Bedeutung. Diese Veränderungen sind bei ionenausgetauschten vorgespannten Gläsern besonders groß. Bei der Diskussion der Langzeitstabilität vorgespannter Zonen können derartige Befunde nicht unberücksichtigt bleiben.

Die Autoren danken Herrn Dr. G. Blasek, VEB Hochvakuum Dresden, für Unterstützung bei der Durchführung und Herrn Prof. F. Storbeck, Technische Universität Dresden, für die Ermöglichung der SIMS-Messungen. Frau B. Schikora gilt der Dank für die experimentelle Durchführung der ESCA-Messungen.

#### 5. Literatur

- [1] Schaeffer, H. A. und Heinze, R.: Spannungsaufbau beim Ionenaustausch von Gläsern. Glastechn. Ber. **47** (1974) S. 199–208.
- [2] Fukuyo, H.; Oura, N.; Kitajima, N. u. a.: The refractive-index distribution normal to the polished surface of fused quartz measured by ellipsometry. J. appl. Phys. **50** (1979) S. 3653–3657.
- [3] Hench, L. L. und Clark, D. E.: Physical chemistry of glass surfaces. J. Non-Crystalline Solids **28** (1978) S. 83–105. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R2395.]
- [4] Rauschenbach, B. und Blasek, G.: Investigations of near region of surface of soda-lime-silica glass and lithium-silica glass with secondary ion mass spectrometry. Appl. Phys. **22** (1980) S. 233–236.
- [5] Williams, F. L. und Nason, D.: Binary alloy surface compositions form bulk alloy thermodynamic data. Surface Sci. **45** (1974) S. 377–408.
- [6] Hofmann, S. und Erlewein, J.: A model of the kinetics and equilibria of surface segregation in the monolayer regime. Surface Sci. **77** (1978) S. 591–602.
- [7] Blasek, G. und Rauschenbach, B.: Beitrag zur Blockierung von Ionenaustauschprozessen in Glasoberflächen. Teil 1. Silikattechn. (In Vorb.)
- [8] Rauschenbach, B. und Blasek, G.: Determination of very low diffusion coefficients in glass with means of secondary-ion mass spectrometry. phys. stat. sol. (a) **53** (1979) S. K11–K13. [Ref. Glastechn. Ber. **53** (1980) 80R1808.]
- [9] Müller, W.; Hähnert, M. und Wihsmann, F. G.: Der Einfluß von geringen Konzentrationen zweiwertiger Kationen in der Kaliumnitratschmelze auf den K/Na-Austausch an Natriumalumosilikatgläsern. In: XI. Internat. Glaskongreß, Prag 1977. Sammelbd. 3. Prag: CVTS-Dům techn. 1977. S. 229–239.
- [10] Garrels, R. M.; Sato, M.; Thompson, M. E. u. a.: Glass electrodes sensitive to divalent cations. Science **135** (1962) S. 1045–1048.
- [11] Rauschenbach, B. und Richter, E.: Beitrag zur Blockierung von Ionenaustauschprozessen an Glasoberflächen. Teil 2. Silikattechn. (In Vorb.)
- [12] Hofmann, S. und Erlewein, J.: Determination of the diffusion coefficient of foreign atoms in metals via surface segregation. Scripta Met. **10** (1976) S. 857–860. 82R0001