

На правах рукописи



Вилкова Елена Юрьевна

**Физико-химические основы
химико-механического полирования
CVD-ZnSe с использованием смол на основе канифоли**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии высококичистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

Тимофеев Олег Владимирович

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН

Жабрев Валентин Александрович
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химии силикатов им. И.В.
Гребенщикова Российской академии
наук

Доктор химических наук

Моисеев Александр Николаевич
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химии высококичистых
веществ им. Г.Г. Десятых Российской
академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Н.Новгород

Защита диссертации состоится " ___ " _____ 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, кор. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.
Автореферат разослан " ___ " _____ 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Материалы для современных оптических систем, работающих в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн, должны иметь высокие значения прочности, твердости, коэффициента пропускания, широкую область прозрачности от 0,5 до 22 мкм, оптическую однородность, эрозионную и термическую стойкость [1].

Перспективным материалом, нашедшим широкое применение для изготовления оптических элементов, работающих в видимом и ИК-диапазоне длин волн и удовлетворяющим большинству из выше перечисленных требований, является поликристаллический CVD - селенид цинка. Его лучевая прочность в импульсном режиме достигает 480 МВт/см² на длине волны 10,6 мкм. При этом к качеству поверхности оптического элемента предъявляются достаточно жесткие требования: чистота поверхности не должна быть хуже 2-3 класса, отклонение по геометрии не должно превышать 1 интерференционного кольца. Необходимым условием получения таких поверхностей является минимизация размеров и количества оптических дефектов [2]. Получение бездефектных высококачественных поверхностей оптических элементов из CVD-ZnSe, способных пропускать мощное лазерное излучение является актуальной научной и прикладной задачей. Согласно литературным данным получение бездефектных поверхностей оптических элементов возможно при использовании комбинации методов химического и механического полирования [3].

Работы по получению и обработке халькогенидов цинка были начаты в 70–80-х годах прошлого века. Основные публикации о химической и химико-механической обработке поверхности селенида цинка относятся к этому промежутку времени [4 – 10]. В имеющихся работах акцентировалось внимание на составах химически активных компонентов (ХАК) использующихся для химического травления соединений типа $A^{II}B^{VI}$. В большинстве данных работ использовались монокристаллические материалы, а для селенида цинка в качестве ХАК применяли селективный травитель. В этих работах сообщено о получении полированных поверхностей халькогенидов цинка на уровне 4–5 класса чистоты.

Разработка методики получения поверхностей селенида цинка более высокого класса чистоты химико-механическим полированием невозможна без знания механизма явлений, протекающих в процессе обработки поверхности. В опубликованных работах нет сведений о механизмах полирования селенида цинка, используя которые можно было бы совершенствовать технологию обработки. В литературе описаны механизмы полирования стеклообразных материалов, и они не могут полностью соответствовать процессу обработки поликристаллического селенида цинка.

В настоящее время интерес к данным материалам не ослабел, есть отдельные публикации, в которых рассматриваются вопросы полирующего травления [11, 12], а также вопросы автоматизации процесса полирования [13-15]. Это связано с тем, что селенид цинка имеет статус стратегического оптического материала. За рубежом существуют технологии и производство поликристаллического CVD селенида цинка. Однако сведения о технологиях изготовления оптических элементов из него с высоким качеством поверхности являются закрытой информацией.

По этой причине изучение химических, механических и химико-механических процессов, происходящих при полировании селенида цинка, представляет научный и практический интерес. Полученные экспериментальные данные в совокупности с имеющимися теоретическими представлениями о механизмах процесса полирования позволят разработать методику высококачественной обработки оптических элементов на основе поликристаллического селенида цинка.

Цель работы

С учетом вышеизложенного целью настоящей работы являлось изучение механизма химико-механического полирования поликристаллического CVD селенида цинка и разработка методики обработки поверхности оптических элементов из ZnSe до уровня 2-3 класса чистоты.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить механизмы взаимодействия химических реагентов и абразивных материалов с поверхностью селенида цинка;
- исследовать влияние природы и концентрации химически активного компонента на скорость травления и морфологию поверхности;
- изучить влияние физико-химических свойств обрабатываемых материалов (микropорошки, полировальные смолы) на параметры процесса и качество полирования с учетом особенностей обрабатываемых поверхностей CVD-селенида цинка;
- выбрать оптимальные параметры процесса (время обработки, давление, температура, скорости вращения и качания инструмента) при химико-механическом полировании поверхности оптических элементов;
- исследовать влияние химически-активного компонента на скорость съема и качество поверхности CVD-селенида цинка в процессе его химико-механической обработки.

Научная новизна

В диссертации впервые проведено комплексное исследование процессов механического и химико-механического полирования поликристаллического CVD-селенида цинка.

Определена скорость растворения полированной поверхности поликристаллического CVD-ZnSe в растворах HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и смеси

$\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ и ее зависимость от температуры и концентрации реагентов. Предложен состав активного компонента для проведения процесса химико-механического полирования. Определена оптимальная концентрация химически-активного компонента. Уточнены механизмы взаимодействия обрабатываемых материалов с поверхностью селенида цинка.

Изучено влияние физико-химических свойств обрабатываемых материалов (микropорошки, смолы полировальные) на качество полирования с учетом особенностей обрабатываемых поверхностей селенида цинка. Исследовано влияние температуры, давления и скоростей обработки на качество поверхности и скорость съема в процессе механического полирования. На основании проведенных исследований выбраны материалы и оптимизированы условия высококачественной обработки оптических элементов на основе селенида цинка.

Впервые разработана компьютерная методика контроля качества полированных поверхностей, включающая в себя получение увеличенной картины поверхности методом оптической микроскопии и компьютерное распознавание типа, размеров дефектов и количественное определение их содержания.

Практическая значимость работы

Совокупность результатов исследований реализованы как методика механического и химико-механического полирования поликристаллического CVD селенида цинка, позволяющая получать поверхности высокого оптического качества – до 3 класса чистоты включительно.

Разработаны составы и способ приготовления полировальных смол на основе канифоли для проведения процессов механического и химико-механического полирования селенида цинка.

Создана методика контроля качества полированных поверхностей, обеспечивающая количественную оценку типа и содержания поверхностных дефектов, как на этапах процесса полирования, так и на стадии выходного контроля оптических элементов.

На защиту выносятся:

- результаты исследований взаимодействия поверхности CVD-селенида цинка с химически активными компонентами (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и смесь $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$) и влияния их концентраций и состава на процесс травления и химико-механического полирования;
- результаты экспериментального исследования влияния условий и свойств обрабатываемых материалов в процессе механической обработки CVD-ZnSe на скорость съема материала и качество оптических поверхностей;
- методика химико-механического полирования CVD-ZnSe, позволяющая получать поверхности оптических элементов до 3 класса чистоты.

Апробация работы

Основные результаты работы опубликованы в 11 статьях в научных журналах из перечня ВАК и в 25 тезисах на региональных, всероссийских и международных конференциях:

- V, VI, VII и VIII Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2008г., 2009г., 2010г., 2011г.);
- I Всероссийский конгресс молодых ученых (г. Санкт-Петербург 2012 г.)
- 13 и 14 конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2007 г. и 2011 г.);
- 19 и 20 Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения (г. Москва, 2008 г. и 2010 г.);
- XIII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины (г. Нижний Новгород, 2008 г.);
- 11 и 12 конференция молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода. (г. Нижний Новгород, 2008 г., 2009 г.);
- городской семинар по химии высокочистых веществ (г. Нижний Новгород, 2007 г., 2009 г., 2010г., 2012г.).

Личный вклад

В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных лично автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной части выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы

Работа изложена на 127 страницах, содержит 13 таблиц и 47 рисунков. Диссертация состоит из 4 глав, списка цитируемой литературы (108 источников). Первая глава является обзорной, главы 2 и 3 содержат описание экспериментов и их результаты, глава 4 – обсуждение результатов.

Соответствие темы диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертационной работы соответствует: п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.4 – «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях» паспорта специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит общую характеристику работы. Обсуждается актуальность решаемой в настоящей работе проблемы, сформулированы цель и направления исследований, научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе содержится сравнительный обзор литературы по способам обработки оптических кристаллических материалов. Сделан акцент на результатах исследований, касающихся составов рабочей поверхности полировальника и абразивов, используемых для обработки кристаллов, и их влияние на качество получаемых поверхностей.

Вторая глава посвящена разработке методики механического полирования поликристаллического селенида цинка с использованием в качестве материала полировальника смол на основе канифоли. Описана методика оценки качества поверхности оптических элементов на основе селенида цинка, с использованием компьютерных технологий, которая позволила осуществлять контроль качества поверхности, как на этапах процесса полирования, так и готовых оптических элементов¹.

Разработка методики, основанной на распознавании образов, позволила дать объективную оценку оптических дефектов, определить их количество и точные размеры. Правильность методики была подтверждена экспериментальным путем. Для этого методом механического полирования были получены поверхности, имеющие различную чистоту. Класс чистоты был определён по методике, описанной в ГОСТ 11141-84, и соответствовал 7, 5 и 3 классам чистоты. Поверхности были сфотографированы и фотографии обработаны при помощи методики «компьютерного зрения». Имело место полное соответствие полученных результатов компьютерной и визуальной обработки фотографий.

На рис. 1 показаны функции распределения царапин и точек на поверхности образцов селенида цинка в зависимости от класса чистоты поверхности. Кривая (а) соответствует поверхности 7 класса чистоты, (б) – поверхности 5 класса чистоты, (в) – поверхности 3 класса чистоты. Из рисунка видно, что на поверхности, отвечающей 3 классу чистоты (рис. в) содержится минимальное количество точек и царапин, причём размеры их также минимальны. На поверхностях отвечающих 5 и 7 классам чистоты (рис. 1 а, б) количество дефектов резко возрастает, размеры их также увеличиваются. Сравнение полученных результатов с визуальной оценкой поверхностей при помощи оптического микроскопа МБС-9 показало их полное соответствие.

В результате проведённых исследований разработана методика распознавания на изображениях полированной поверхности селенида цинка вида имеющихся дефектов и определения их количественных характеристик. Создана компьютерная программа для оценки качества полированных поверхностей в соответствии с ГОСТ 11141-84. Разработаны алгоритмы и

¹ Разработка методики выполнена совместно с к.х.н. Колесниковым А.Н.

программное обеспечение для получения детальных количественных характеристик дефектов поверхности, в том числе их функций распределения по размерам.

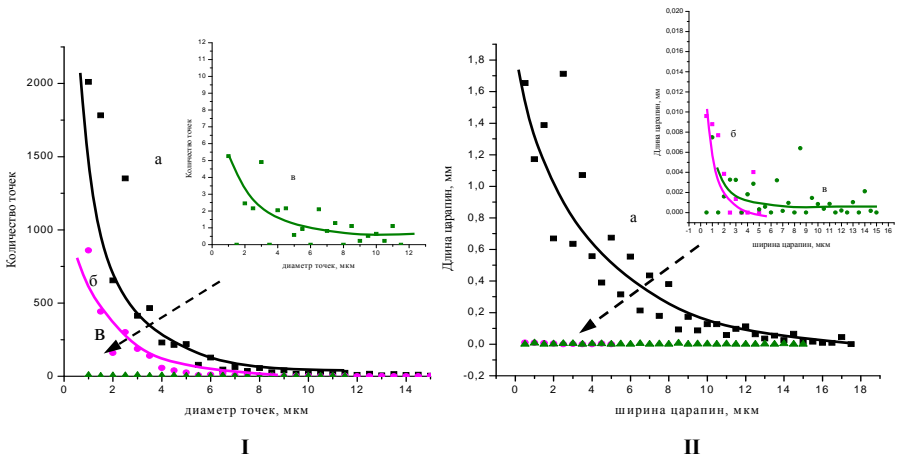


Рис. 1. Функции распределения точек (I) и царапин (II) на поверхности образцов селенида цинка в зависимости от класса чистоты поверхности: а – для поверхности 7 класса чистоты, б – для поверхности 5 класса, в – для поверхности 3 класса.

Приведены результаты исследования влияния условий механического полирования (давление, температура, скорости вращения и качания обрабатывающего инструмента) на скорость съема и качество оптических поверхностей селенида цинка.

Для оценки степени влияния температуры на процесс полирования селенида цинка нами была получена зависимость скорости съема от температуры в зоне обработки, которая представлена на рис. 2.

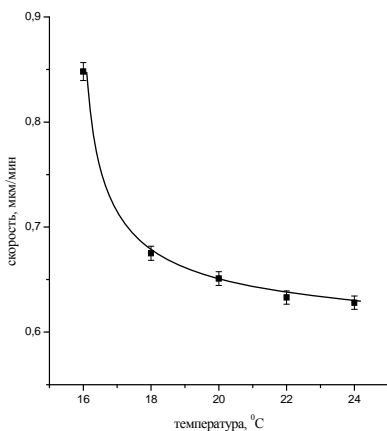


Рис.2. Зависимость скорости съема от температуры в зоне обработки в процессе механического полирования селенида цинка.

Из рисунка видно, что увеличение температуры на 2 градуса, в области температур 16-18°C, приводит к уменьшению скорости съёма более чем на 20%. Данный эффект связан с тем, что смола имеет определённую температуру размягчения и увеличение температуры в зоне обработки уменьшает хрупкость смолы, она становится пластичной. Зерна абразива, закрепленные в поверхности полировальника и отвечающие за процесс обработки, под действием обрабатываемой поверхности, при увеличении температуры глубже внедряются в смолу. Это приводит к уменьшению эффективного размера зерна абразива и, как следствие, к уменьшению скорости съёма. Чистота поверхности также существенно зависит от температуры в зоне полирования. Соответствующие данные были полученные при помощи методики компьютерного зрения. Установлено, что увеличение температуры обработки с 16 до 20°C приводит к снижению количества точек и царапин на 1 мм² полированной поверхности и к повышению ее оптического качества. Дальнейшее увеличение температуры выше 20°C приводит к увеличению точечных дефектов и суммарной длины царапин, т.е. к ухудшению чистоты поверхности.

Проведены эксперименты по исследованию влияния давления на скорость съёма и качество поверхности в процессе механической обработки селенида цинка. На основании результатов экспериментов были рассчитаны скорости съёма селенида цинка в процессе механического полирования при различных давлениях. Полученная зависимость скорости съёма от давления, оказываемого на обрабатываемую поверхность, приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что скорость съёма увеличивается не монотонно с увеличением давления, а претерпевает некоторое скачкообразное изменение. Возможно, это связано с различными механизмами взаимного воздействия обрабатываемой поверхности и абразивных зёрен в том или ином диапазоне давлений.

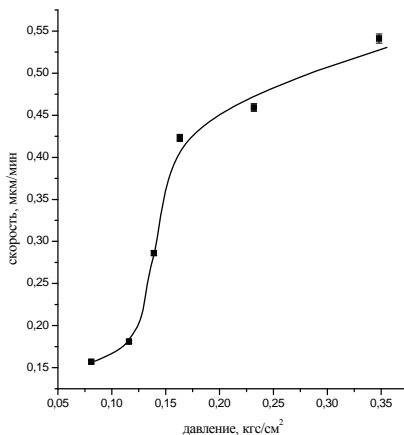


Рис.3. Зависимость скорости съёма от прижимного давления в процессе механической обработки селенида цинка с использованием микропорошка АСМ 2/1.

В работе [16] показано, что между смоляным полировальником и обрабатываемой поверхностью в процессе полирования находится слой воды, названный аномальным. Аномальный слой – это слой между поверхностью полировальника и поверхностью обрабатываемой детали, который возникает в процессе обработки. В состав данного слоя входят жидкость полировальной суспензии и абразивные зерна. Автором [16] экспериментально была определена толщина данного слоя. Показано, что его толщина зависит от давления, и уменьшается от 1,2 мкм до 0,4 мкм при увеличении давления от 0 до 100-140 г/см². Наблюдаемое возрастание скорости съёма при увеличении давления на образец в интервале от 0,08 до 0,14 кгс/см² (рис. 3) может быть связано с уменьшением толщины аномального слоя и, как следствие, с увеличением эффективного размера зерна абразива, закрепленного в поверхности полировальника.

При дальнейшем увеличении давления, в диапазоне от 0,14 до 0,35 кгс/см², будет происходить смена механизма воздействия абразивных зёрен на поверхность. При этом достижение минимального значения аномального слоя будет приводить к тому, что преобладающим механизмом будет резание поверхности абразивными зёрнами и её сглаживание. Это объясняет не такое резкое возрастание скорости съёма при дальнейшем увеличении давления. Кроме того, дальнейшее увеличение давления будет приводить к выкрашиванию материала с обрабатываемой поверхности и, как следствие, ухудшению её оптического качества.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов определён диапазон прижимных давлений (0,17-0,24кгс/см²) для получения поверхностей, соответствующих 4 классу чистоты в процессе механического полирования.

Изучены зависимости скорости съёма от скорости вращения и скорости качания прижимного инструмента в процессе механического полирования селенида цинка. Диапазон изменения скорости вращения 5,5-23 об/мин, скорости качания 22-140 кач/мин. Полученные результаты представлены на рис. 4.

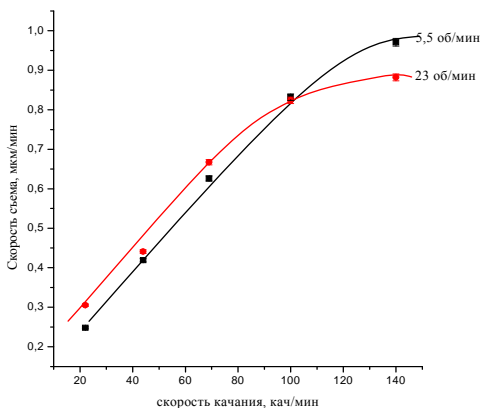


Рис.4. Зависимость изменения скорости съёма в процессе полирования от скорости качания инструмента при различных скоростях вращения полировальника.

Из рисунка видно, что увеличение скорости относительного перемещения полировальника и блока приводит к увеличению скорости обработки, как для вращения 5,5 об/мин, так и для вращения 23 об/мин, соответственно. Если рассматривать абсолютное увеличение скорости перемещения полировальника, то можно видеть некоторый предел, выше которого происходит снижение скорости съема. Как известно из литературы, температура в зоне трения пропорциональна скорости относительного перемещения и усилию прижима трущихся пар. Поэтому согласно представлениям о пластическом течении следовало ожидать увеличения производительности полирования с увеличением скорости перемещения инструмента. Как показывают экспериментальные данные, при достижении определенной критической скорости производительность процесса падает, причем тем раньше, чем ниже точка плавления материала. Однако это применимо при обработке пластичных материалов, в случае же обработки селенида цинка раньше наступает пластическая деформация полировальника, которая приводит к уменьшению эффективного размера зерна абразива и как следствие уменьшению скорости съема.

Таким образом, увеличение скорости движения полировальника приводит к возрастанию количества удаляемого материала с поверхности образцов, увеличению скорости съема и уменьшению времени обработки. Однако качество поверхности и её геометрия при этом улучшается только до определённого предела.

Также приведены результаты исследований влияния характеристик полировальных смол¹, состава и свойств полировальных суспензий на процесс механического полирования селенида цинка. Рассмотрено их влияние на изменение качества обрабатываемой поверхности. Рекомендованы характеристики полировальных смол и составы химически активного компонента для проведения ХМП поликристаллического селенида цинка.

Были проведены эксперименты по оценке влияния материала полировальника и теплофизических характеристик смол на процесс обработки и качество поверхности халькогенидов цинка. Характеристики смол представлены в табл. 1. В качестве материала полировальника использовались пеко-канифольные смолы, а также новые смолы «Оптика канифольная» на основе модифицированной живичной канифоли [17]. В качестве модификаторов канифоли использовали гликоли, акриловую кислоту и т. д., а в качестве добавок – разнообразные пластифицирующие вещества.

Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что с увеличением температуры размягчения и, соответственно, чисел твердости (которые были определены методом пенетрации) полировальной смолы увеличивается масса сполIROвываемого материала. Показано, что в процессе обработки скорость съема зависит от температуры размягчения полировальной смолы, и увеличение этой температуры на 10°C приводит к увеличению скорости съема в процессе полирования более чем на

¹ Разработка составов смол выполнены с участием к.х.н. Кушнир С.Р. и д.т.н. Радбиль Б.А.

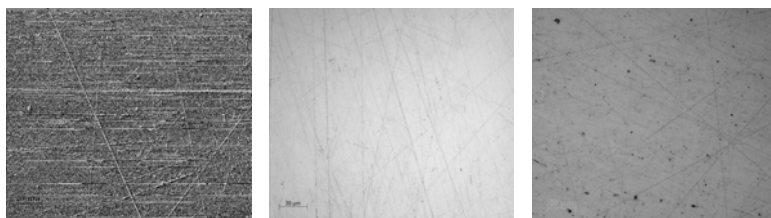
70 %. Наибольший съём наблюдался на смоле, температура размягчения которой составляла 73,5°C, и величина его составила 0,47 мкм/мин. Таким образом, увеличение температуры размягчения смолы позволяет сократить время обработки и до определенного момента улучшает качество обрабатываемой поверхности.

Таблица 1. Характеристики полировальных смол и экспериментальные величины скорости съема селенида цинка в процессе полирования.

№ образца	Температура размягчения по КИШ*, °С.	Числа твердости, °С.	Логарифм вязкости при 25°С	Скорость съема, мкм/мин
Канифольные смолы				
4«Б4»	67	31	9,1	0,16±0,03
4«Б5»	56	24	8,2	0,17±0,03
4«Б6»	59	25	8,3	0,27±0,09
4«Б7»	70	---	---	0,34±0,06
4«Б8»	73,5	---	---	0,47±0,03
4«Б11»	64	29	8,8	0,3±0,1

* КИШ – температура размягчения смолы определялась по методу кольца и шара.

На рис. 5 приведены фотографии поверхностей селенида цинка обработанных на микропорошке АСМ 1/0 с использованием полировочных смол на основе канифоли имеющих различную температуру размягчения. Из рисунка видно, что происходит улучшение качества поверхности при увеличении температуры размягчения смолы с 56 до 64°C, о чем можно судить по наличию и количеству точек и царапин на поверхности образцов. Дальнейшее увеличение температуры от 64 до 73,5°C приводит к ухудшению качества поверхности.



а

б

в

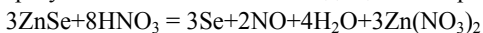
Рис. 5. Фотографии поверхностей селенида цинка, обработанных на микропорошке АСМ 1/0 с использованием полировочных смол на основе канифоли имеющих различную температуру размягчения:

а)- смола 4«Б8» Тр=73,5°C, б)- смола 4«Б11» Тр=64°C; в) смола 4«Б6» Тр=56°C.

С точки зрения теоретических представлений о механизмах полирования [18], полученные результаты можно трактовать следующим образом. У слишком мягких смол способность удерживать полировальное зерно низка и под действием давления зёрна глубоко внедряются в поверхность полировальника. На таких смолах скорость съёма мала, но при конечном полировании с их помощью можно получить очень чистую поверхность. У смол с более высокой температурой размягчения повышается способность удерживать зерно, т.к. твёрдость у них выше. Зерно меньше вдавливается в поверхность под действием давления, что объясняет увеличение скорости съёма. Однако увеличение температуры размягчения, твёрдости и, как следствие, увеличение скорости съёма не приводит к улучшению качества поверхности.

В **третьей главе** приведены результаты исследования кинетики взаимодействия селенида цинка с растворами: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и смеси $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$. Проведены исследования зависимостей скорости травления от состава ХАК и его концентрации в интервале температур 20-90°C.

Установлено, что действие растворов HNO_3 с концентрациями до 0,5 моль/л не приводило к заметному растворению образцов селенида цинка в течение всего эксперимента. При концентрации 1-2 моль/л поверхность образцов покрывалась красноватой пленкой элементарного селена, образующегося в результате окисления селенида цинка по реакции:



Пленка селена тормозила дальнейшее протекание химической реакции, что подтверждается и характером кинетических кривых, представленных на рис. 6. При концентрации азотной кислоты более 2 моль/л пленка продуктов на поверхности пластин не образуется, и взаимодействие идет по следующей реакции:



В смеси $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ травление происходило с постоянно убывающей скоростью, при этом раствор окрашивался в темно-красный цвет, на поверхности образцовывался налет буроватого цвета, а взаимодействие протекало по реакции:



Зависимость скорости растворения образцов ZnSe от времени травления в смеси представлена на рис. 7.

Совокупные сведения по взаимодействию полированной поверхности селенида цинка с различными травителями представлены в таблице 2. Ошибка определения скорости травления составила 10 %.

Из таблицы видно, что наиболее высокой скоростью растворения была в растворах HNO_3 . Концентрацию кислоты изменяли в диапазоне 1-2 моль/л, причем с увеличением концентрации до 2 моль/л, скорость растворения также увеличивалась и достигала значения $1 \cdot 10^{-1}$ мг/см². Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к резкому селективному растравливанию

полированной поверхности. В растворах малых концентраций HCl и H_2SO_4 селенид цинка устойчив, а заметное изменение массы образцов наблюдалось при концентрациях $[\text{HCl}] > 5$ моль/л (скорость травления составила $1 \cdot 10^{-3}$ мг/ч \cdot см 2), и $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 10$ моль/л (скорость травления составила $4 \cdot 10^{-4}$ мг/ч \cdot см 2). Скорость растворения селенида цинка в смеси состава (100мг KMnO_4 , 10мл 99% раствора H_2SO_4 , 50 мл H_2O) имела промежуточное значение ($2 \cdot 10^{-2}$ мг/ч \cdot см 2).

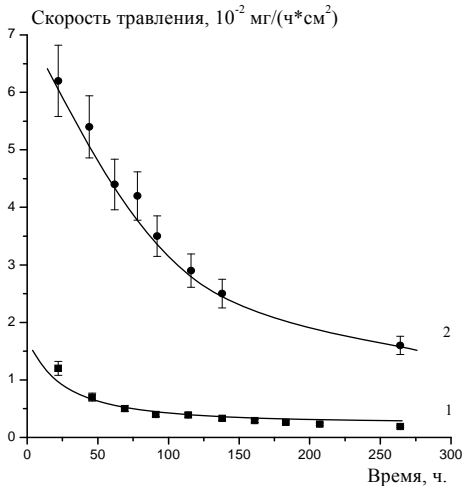


Рис. 6. Зависимость скорости травления образцов ZnSe от времени обработки в растворах азотной кислоты: 1- с концентрацией 1 моль/л; 2- с концентрацией 1,5 моль/л.

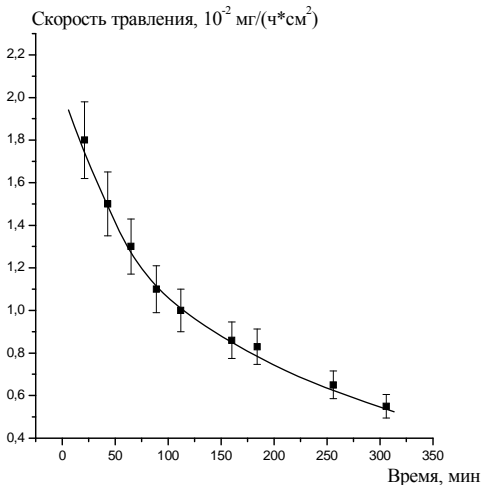


Рис. 7. Зависимость скорости травления образцов ZnSe в смеси $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Проведенные исследования показали, что подходящими травящими растворами являются растворы HNO_3 с концентрацией 1-2 моль/л и смесь $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. В данных растворах скорость травления селенида цинка сопоставима со скоростью съема в процессе полирования. Кроме того, выбранные растворы взаимодействуют с селенидом цинка уже при малых концентрациях, а в продуктах реакции не образуется вредных веществ.

Таблица 2. Скорость взаимодействия полированной поверхности образцов селенида цинка с травящими растворами при температуре 20°C.

Состав травящего раствора	Концентрация (моль/л)	Скорость растворения (мг/ч·см ²)
H_2SO_4	13	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
	18	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
HCl	6	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
	10	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
HNO_3	1	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
	1,5	$(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$
	2	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
KMnO_4 H_2O H_2SO_4	100 мг 50 мл 100 мл	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$

Исследование кинетических закономерностей взаимодействия селенида цинка с данными растворами показало, что процесс травления поликристаллического селенида цинка в растворе азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л протекает в переходной области с энергией активации 51 ± 16 кДж/моль, а в растворе азотной кислоты с концентрацией 2 моль/л – в кинетической области с энергией активации 75 ± 10 кДж/моль. Для раствора $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ определено, что в области температур 60°C происходит смена механизма травления. В интервале 20-60°C взаимодействие протекает на границе переходной и диффузионной областей с энергией активации 38 ± 5 кДж/моль, а в интервале от 60 до 90°C – в диффузионной области с энергией активации 14 ± 3 кДж/моль.

Были проведены сравнительные эксперименты по определению скорости съема в процессе механического и химико-механического полирования селенида цинка с использованием в качестве химически-активного компонента растворов азотной кислоты различных концентраций. В качестве материала полировальника использовалась канифольная смола. В результате были рассчитаны скорости полирования селенида цинка (табл. 3).

Видно, что с увеличением концентрации кислоты происходит увеличение массы стравливаемого материала с поверхности образцов. Применение раствора азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л увеличивает скорость съема более чем на 30%, а раствора с концентрацией 5 моль/л - почти в два

раза. При данных режимах обработки применение раствора азотной кислоты с концентрацией 5 моль/л не приводит к ухудшению геометрии, однако существенно ухудшает качество оптической поверхности.

Таблица 3. Зависимость скорости съема от типа и концентрации химически-активного компонента в процессе химико-механического полирования селенида цинка с использованием пеко-канифольной смолы.

Состав химически - активного компонента	Скорость съема на начальном этапе, 10^{-2} (г/ч см^2)	Скорость съема на конечном этапе, 10^{-2} (г/ч см^2)
1М HNO_3	1,33±0,19	1,24±0,18
2М HNO_3	2,04±0,31	1,42±0,21
5М HNO_3	2,83±0,42	1,66±0,25
Дистиллированная вода	1,13±0,16	0,82±0,12

В четвертой главе проведено обсуждение полученных результатов. Выявлены особенности механического полирования поликристаллического селенида цинка. Проведена оптимизация условий химико-механического полирования для разработки методики получения высококачественных поверхностей оптических элементов на основе селенида цинка. Сделаны предположения о механизмах взаимодействия поверхности селенида цинка с химически активными компонентами в процессе его травления и химико-механического полирования.

Проведенные эксперименты показали, что в случае селенида цинка процесс полирования нельзя рассматривать как тонкое шлифование поверхности. Этому были получены экспериментальные подтверждения. С использованием метода атомно-силовой микроскопии сделаны микрофотографии рельефа шлифованных и полированных поверхностей селенида цинка, обработанных микропорошками с различной величиной зерна (рис. 8 и 9). Из рисунков видно, что морфология сравниваемых поверхностей существенно отличается. Установлено, что после шлифования поверхность селенида цинка имеет достаточно развитый рельеф и значительную шероховатость, причем даже при минимальном размере зерна абразива - 5 мкм шероховатость поверхности составляет - 167,0 нм. Такой рельеф поверхности может быть получен в процессе перекачивания зерен абразива между двумя трущимися поверхностями. Основной механизм удаления материала при этом будет скалывание в результате ударного воздействия зерен абразива.

Механизм образования полированных поверхностей будет иметь совсем другой характер. Об этом свидетельствуют, во-первых, шероховатость поверхности, а во-вторых, морфология полученных поверхностей, оценить которую можно по микрофотографиям (рис. 9). Видно, что при величине зерна полировального микропорошка 5 мкм поверхность покрыта сплошной сеткой мелких царапин. Основным механизмом при этом будет резание поверхности

закрепленными в полировальнике зернами абразива. При величине зерна 1 мкм появляются гладкие участки поверхности (рис. 9б). Это говорит о том, что начинает действовать механизм сглаживания поверхности под действием полировальной смолы.

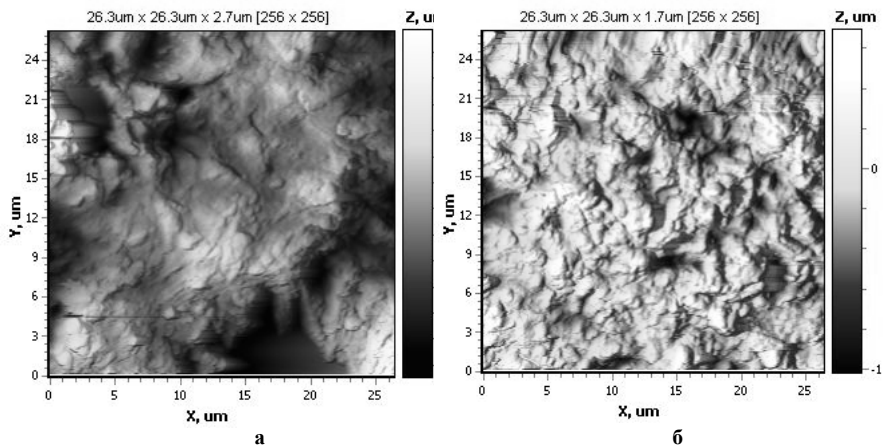


Рис.8. Изображения рельефа шлифованных поверхностей селенида цинка, обработанных на микропорошках электрокорунда с различной величиной зерна, полученные методом СЗМ: а – 20 мкм; б – 3 мкм.

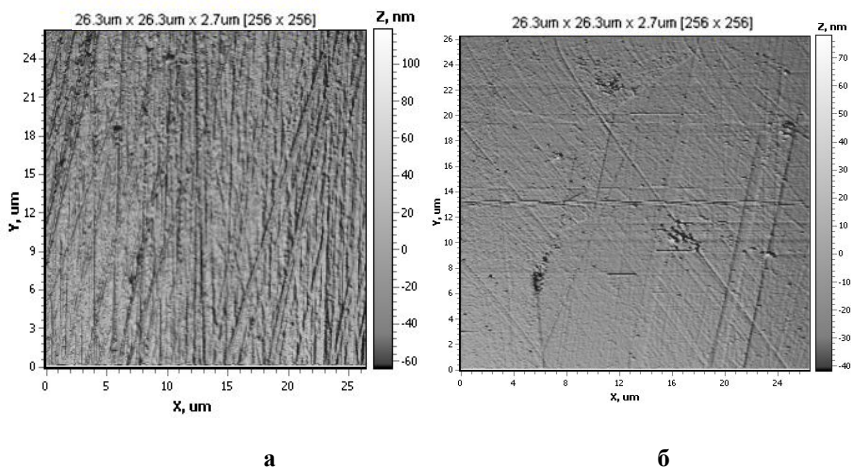


Рис.9. Изображения рельефа полированных поверхностей селенида цинка, обработанных на микропорошках с различной величиной зерна, полученные методом СЗМ: а – 5 мкм; б – 1 мкм.

В подтверждение гипотезы о механизме полирования говорит и тот факт, что скорость полирования зависит как от величины зерна абразивной суспензии, так и от скорости вращения и скорости качания полировальника.

Результаты по исследованию влияния давления на процесс обработки селенида цинка показали, что в зоне контакта обрабатываемой поверхности со смоляным полировальником существует аномальный слой, величина которого зависит от приложенного давления. Чем выше давление на обрабатываемую деталь, тем меньше величина аномального слоя и, следовательно, тем выше эффективный размер зерна абразива полировальной суспензии. При полировании за счет резания поверхности возрастает скорость съема и улучшается качество поверхности. Однако существует некоторый предел давления, выше которого начинает уменьшаться скорость съема и ухудшаться чистота и геометрия поверхности. Он соответствует давлению – $0,24 \text{ кгс/см}^2$. Нами определен диапазон оптимальных давлений для проведения химико-механического полирования селенида цинка $0,17-0,24 \text{ кгс/см}^2$.

В литературе [18] отмечается, что для стеклообразных материалов при достаточно больших значениях давления на обрабатываемую поверхность начинает преобладать механизм пластических деформаций и сглаживания поверхности. В случае селенида цинка этот механизм не вносит решающего вклада в процесс обработки. Это связано с тем, что для обработки мы использовали мягкие полировальные смолы, логарифм вязкости которых при 25°C изменяется в пределах $8,6-8,9$ (температура размягчения смолы $63-65^\circ\text{C}$). Для обработки стеклообразных материалов применяют твердые полировальные смолы, логарифм вязкости которых при 25°C изменяется в пределах $8,0-10,7$ (температура размягчения смол более 70°C). Поэтому, в случае ZnSe раньше начинается пластическая деформация полировальной подложки.

Температура в зоне обработки является одним из параметров влияющих на процесс полирования. Проведенные нами исследования показали, что, незначительные температурные колебания приводят к изменению скорости съема и чистоты поверхности вследствие изменения пластичности смолы. Это объясняется тем, что при температуре в зоне обработки ниже 18°C зерна абразива не закрепляются в материале полировальника, а перекатываются между ним и обрабатываемой поверхностью. За счет этого происходит скалывание материала, начинает преобладать механизм абразивного изнашивания и скорость съема резко возрастает. И, наоборот, при температуре в зоне обработки выше 22°C , за счет размягчения смолы зерна абразива вдавливаются в полировальник, вследствие этого уменьшается эффективный размер зерна абразива, скорость съема существенно уменьшается и вступает в силу механизм сглаживания поверхности.

Поэтому для получения высококачественных поверхностей необходима оптимизация условий полирования. В результате проведенных исследований выбраны оптимальные условия и материалы для процесса химико-механического полирования селенида цинка: удельное давление от $0,17-0,24 \text{ кгс/см}^2$, скорость вращения полировальника $5,5 \text{ об/мин}$ и скорость качания блока до 100 кач/мин , температура в зоне обработки $20 \pm 1^\circ\text{C}$, время

полирования не менее 75 минут, температура размягчения полировальной смолы $64 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Необходимым условием создания методики химико-механического полирования является подбор химически активных компонентов, позволяющих получать высокое качество поверхности и сократить время обработки. Для этого необходимо, чтобы скорость травления была сопоставима со скоростью полирования. При скорости травления выше скорости полирования будет наблюдаться растрескивание поверхности образцов селенида цинка, что ухудшит качество оптического элемента. При скорости полирования больше скорости травления будет преобладать процесс механического полирования и добавление травителя теряет свою эффективность.

Полученные нами результаты показали, что наиболее перспективными растворами для проведения ХМП являются растворы HNO_3 концентрации 1-2 моль/л и смесь KMnO_4 - H_2SO_4 - H_2O . Это связано с тем, что скорость травления в данных растворах сопоставима со скоростью съема в процессе полирования селенида цинка. Необходимо отметить, что смесь KMnO_4 - H_2SO_4 - H_2O менее удобна, т.к. она со временем теряет химическую активность, вследствие протекания химической реакции между перманганатом калия и серной кислотой.

Из сопоставления скоростей механического и химико-механического полирования, а также с учетом скорости химического травления видно, что скорость ХМП существенно выше суммы скоростей механического полирования и химического травления. Согласно теории физико-химической механики П.А. Ребиндера [19], любые твердые тела могут быть механически активированы, при этом они становятся химически более активными. Поэтому можно предположить, что в процессе ХМП кроме протекания химической реакции и механической обработки имеет место механическая активация обрабатываемой поверхности. При этом скорость съема возрастает в несколько раз, что и наблюдается в нашем случае. Таким образом, механизм ХМП будет включать в себя 3 составляющих: механическую активацию поверхности, непосредственно химическое взаимодействие и механическое полирование, в результате которого удаляются продукты химической реакции.

Оценка качества поверхности с помощью методики «компьютерного зрения» показала, что в результате химико-механического полирования при выбранных условиях с использованием в качестве ХАК - раствора азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л получены полированные поверхности селенида цинка, отвечающие 3 классу чистоты, согласно ГОСТ 11141-84, с отклонением по плоскости не более одного интерференционного кольца и местной ошибкой, не превышающей 0,1 интерференционного кольца.

Выводы

1. Исследована кинетика взаимодействия селенида цинка с растворами азотной кислоты и смесью KMnO_4 - H_2SO_4 - H_2O . Процесс травления селенида цинка в одномолярном растворе азотной кислоты протекает в переходной области с энергией активации 51 ± 16 кДж/моль, а в растворе азотной кислоты с

концентрацией 2 моль/л – в кинетической области с энергией активации 75 ± 10 кДж/моль. Для раствора $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ установлено, что в интервале 20-60°C взаимодействие протекает на границе переходной и диффузионной областей с энергией активации 38 ± 5 кДж/моль, а в интервале от 60 до 90°C – в диффузионной области с энергией активации 14 ± 3 кДж/моль.

2. Разработаны физико-химические основы процесса химико-механического полирования оптических элементов на основе селенида цинка, с использованием полировальных смол на основе канифоли. Определены оптимальные параметры процесса высококачественной механической обработки селенида цинка: удельное давление от 0,17-0,24 кгс/см², скорость вращения полировальника 5,5 об/мин и скорость качания блока до 100 кач/мин, температура в зоне обработки $20 \pm 1^\circ\text{C}$, температура размягчения полировальной смолы составляет $64 \pm 1^\circ\text{C}$.

3. Исследовано шлифование и механическое полирование CVD-ZnSe и зависимость скорости съема от условий процесса. Показано, что механизм шлифования определяется «абразивным изнашиванием», при котором свободные зерна абразива путем ударного воздействия выкрашивают материал обрабатываемой поверхности, а механизм полирования - «микрорезанием» поверхности закрепленными зернами абразива.

4. Проведены исследования процесса ХМП селенида цинка с растворами неорганических кислот. Установлено, что оптимальным химически активным компонентом является азотная кислота с концентрацией 1 – 2 моль/л, при этом скорость травления не превышала 0,1 (мг/ч·см²). Показано, что применение раствора азотной кислоты концентрацией с 1 моль/л увеличивает скорость съема более чем на 30%, а увеличение концентрации до 5 моль/л увеличивает скорость съема почти в 2,5 раза.

5. На основании результатов исследования разработана методика химико-механического полирования селенида цинка, получаемого CVD-методом, и определены механизмы получения высококачественных поверхностей. С использованием методики химико-механического полирования изготовлена опытная партия оптических элементов на основе селенида цинка диаметром до 100 мм с качеством поверхности, отвечающим 3 классу чистоты, согласно ГОСТ 11141-84, с отклонением по плоскости не более одного интерференционного кольца и местной ошибкой, не превышающей 0,1 интерференционного кольца.

6. Разработана компьютерная методика оценки качества полированных поверхностей, основанная на распознавании образов, которая позволяет проводить объективную количественную оценку поверхностных дефектов в процессе полирования оптических элементов и регламентировать чистоту поверхности согласно принятой классификации.

Список цитируемой литературы

1. Воронкова Е. М., Гречушников Б.Н., Дистнер Г. И. и др. Оптические материалы для ИК-техники. М.: Наука, 1965. С. 336.
2. Перспективные материалы для окон CO₂-лазеров // Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. Монокристаллы. 1978. С. 52.
3. Гавришук Е.М., Тимофеев О.В., Потелов В.В., Сеник Б.Н., Влияние условий полирования на качество обработки оптических поверхностей элементов из селенида цинка для изделий, работающих в ИК-диапазоне// Прикладная физика. 2005. № 5. С. 107 – 111.
4. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Механическая и химико-механическая обработка полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 12. С. 1498–1503.
5. Gezci S., Woods J. Dislocation etch pits in zinc selenide // J. of Mater. Sci. 1972. Vol. 7. P. 603–608.
6. Strehlow W.H., Chemical polishing of II–VI compounds // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 7. P. 2928–2932.
7. Куклева З.А., Кожухова В.Т., Тихомиров Г.П., Влияние обработки на качество поверхности кристаллов селенида цинка // ОМП. 1982. № 5. С. 35–38.
8. Сотников В.Т., Жук В.А. Профили распределения примесных элементов в нарушенном слое полированного селенида цинка // ОМП. 1985. № 11. С. 32–35.
9. Tamura H. Chemical Etching of ZnSe Crystals // J. Electronic Materials. 1994. Vol. 23. № 8. P. 835–838.
10. Говорова Р.А., Лукашенко В.И., Чернышов А.А., Исследование нарушений, возникающих при механической обработке монокристалла ZnSe, Сб. ст. «Физика и химия кристаллов». Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1977. С. 55–58.
11. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1451–1455.
12. Hong K., Kim B.J., Kim M.D., Park G.S., Lee J.H., Park H.S., Yoon S.Y., Kim T.I. Determination of defect types of ZnSe-based epilayers by etch-pit configurations // Journal of crystal growth. 1997. 181. P. 343–350.
13. Тананин А.И. Теория механической обработки материалов и управление качеством продукции // Интеллектуальные системы в производстве. 2008. № 1. С. 174–181.
14. Маляренко А.Д. Влияние температуры технологической среды на точность формообразования и производительность полирования оптических поверхностей // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 1. С. 87–90.
15. Маляренко А.Д. Автоматизированный выбор режимов обработки при полировании оптических поверхностей // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 1. С. 83–87.
16. Винокуров В.М. Исследование процессов полировки стекла. – М.: Машиностроение, 1967. 196с.
17. Радбиль Б.А., Кушнир С.Р. Реологические свойства канифоли. В кн.: Совершенствование производства канифольно-скипидарных продуктов: Сб. трудов ЦНИИЛХИ. – Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1986. С. 19–25.
18. Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.Л. Физико-химические процессы полирования оптического стекла. – М.,1985. С. 224.
19. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. – М.: Знание, 1958. 64 с.

Основные результаты работы изложены в публикациях:

1. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В., Радбиль Б.А., Кушнир С.Р. Полирование ZnSe с использованием смол на основе канифоли. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 775–780.

2. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В., Боровских У.П., Тихонова Е.Л. Травление CVD – селенида цинка растворами неорганических кислот. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 6. С. 659–664.

3. Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю., Шихов В.А., Радбиль Б.А., Кушнир С.Р. Исследование процесса полирования поликристаллических халькогенидов цинка с использованием смол на основе канифоли // Прикладная физика. 2007. № 5. С. 98-102.

4. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В., Радбиль Б.А., Кушнир С.Р. Исследование процесса полирования CVD-ZnSe с использованием полировальных смол на основе канифоли. // Оптический журнал. 2008. № 9. С. 83-89.

5. Вилкова Е.Ю., Клепикова У.П., Тимофеев О.В. Исследование влияния физико-химических характеристик полировальных смол на процесс полирования халькогенидов цинка // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО, Вып. 49 «Оптотехника, оптические материалы». – СПб., 2008. С. 28-34.

6. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Колесников А.Н., Тимофеев О.В. Компьютерное изучение полированных поверхностей поликристаллических халькогенидов цинка // Прикладная физика. 2009. № 2. С. 115-120.

7. Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю. Влияние травления и химико-механического полирования на качество поверхности поликристаллического ZnSe // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 297-301.

8. Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю., Механическое полирование ZnSe с использованием смол на основе канифоли // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 301-307.

9. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Колесников А.Н., Тимофеев О.В. Исследование полированных поверхностей халькогенидов цинка путём компьютерного распознавания дефектов на микрофотографиях // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 1. С. 87-94.

10. Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю. Исследование процесса химико-механического полирования селенида цинка с использованием водных растворов неорганических кислот и оснований // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 89–93.

11. Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В. Травление и полирование ZnSe с использованием неорганических кислот // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 5. С. 530-536.

12. Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В. Исследование влияния размера зерна полировальной суспензии на качество оптических поверхностей поликристаллических халькогенидов цинка. Сб. тез. 6 Всероссийской межвузовской конференции молодых учёных. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. С. 80–86.

13. Вилкова Е.Ю. Физико-химические основы процесса получения высококачественных поверхностей оптических элементов на основе селенида цинка, I Конгресс молодых ученых, Санкт-Петербург, 10-13 апреля 2012, г. Вып. 2. С. 30.

14. Вилкова Е.Ю., Клепикова У.П., Тимофеев О.В. Исследование влияния физико-химических характеристик полировальных смол на процесс полирования халькогенидов цинка. Сб. тез. 5 Всероссийской межвузовской конференции молодых учёных. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. С. 58.

Подписано в печать 29.08.2013 г.
Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1. Заказ № 714. Тираж 100 экз.

Отпечатано в РИУ Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского
603000, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37