

УДК 681.3: 681.7.023.7

Исследование процесса химико-механического полирования селенида цинка с использованием водных растворов неорганических кислот и оснований

О. В. Тимофеев, Е. Ю. Вилкова

Исследован процесс химико-механического полирования селенида цинка с использованием в качестве химически-активного компонента водных растворов неорганических кислот и оснований различных концентраций. На основании полученных результатов разработана методика химико-механического полирования поликристаллического селенида цинка.

PACS: 81.05.-t

Ключевые слова: полирование, селенид цинка, водный раствор, кислота.

Введение

Благодаря своим высоким оптическим и механическим характеристикам CVD-селенид цинка в настоящее время является одним из наиболее широко используемых материалов в различных областях научной и практической деятельности. Основная задача при изготовлении оптических элементов из селенида цинка — получение свободной от дефектов полированной поверхности. Такая поверхность может быть получена при комбинации методов механического и химического полирования.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния небольших добавок водных растворов неорганических кислот и оснований в зону полирования на качество оптических элементов из селенида цинка в процессе химико-механического полирования (ХМП).

Эксперименты и результаты

Проведены исследования взаимодействия полированной поверхности селенида цинка с растворами неорганических кислот и оснований различных концентраций. Это было необходимо для выбора оптимального состава химически активного компонента, который позволил бы интенсифицировать процесс изготовления оптических элементов и получить поверхность высокого качества

с малым содержанием дефектов и минимальными погрешностями формы при химико-механическом полировании.

Процесс травления проводился следующим образом. Образцы помещали в реакционные сосуды и заливали рабочими растворами, в качестве которых использовали растворы соляной, серной, азотной и хлорной кислот, смесь этих кислот и гидроксид натрия. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду и вещества марок ХЧ и ОСЧ.

Скорость растворения селенида цинка определяли гравиметрически путем периодического взвешивания образцов на аналитических весах (с точностью 0,0001 г).

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны скорости взаимодействия поверхности образцов селенида цинка с различными травящими агентами. Полученные результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что наиболее эффективно селенид цинка взаимодействует с растворами азотной кислоты, причем даже при низких концентрациях последней. Действие растворов хлорной кислоты, даже концентрированных, не приводило к изменению массы образцов селенида цинка (в пределах ошибки взвешивания). Однако использование смеси хлорной и азотной кислот увеличивало скорость растворения селенида цинка. При концентрации азотной кислоты более 10 моль/л происходило резкое увеличение скорости травления, наблюдалась бурная химическая реакция. Необходимо отметить, что увеличение концентрации растворов кислот приводило к увеличению скорости травления, а при использовании щелочных растворов наблюдалась обратная зависимость. Причем скорость травления в растворах щелочи низких концентраций была достаточно высокой (см. табл. 1).

Тимофеев Олег Владимирович, старший научный сотрудник.
Вилкова Елена Юрьевна, младший научный сотрудник.
Институт химии высокочистых веществ РАН.
Россия, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.
Тел. (831) 462-96-34. E-mail: timofeev@ihps.nnov.ru

Статья поступила в редакцию 15 октября 2009 г.

© Тимофеев О. В., Вилкова Е. Ю., 2010

Таблица 1

Скорость взаимодействия полированной поверхности образцов селенида цинка с травящими растворами

Состав травящего раствора	Концентрация, моль/л	Скорость травления, мг/(ч·см ²)
HNO ₃	1	0,013
	2	0,066
	5	0,71
	10	413,4
	15,75	2178,1
H ₂ SO ₄	13	0,0004
	18	0,0013
HCl	6	0,004
	10	0,010
KMnO ₄ —H ₂ O—H ₂ SO ₄	—	0,018
HNO ₃ : HClO ₄ (1:1)	2	0,060
NaOH	2,5	0,380
	5	0,205
	7	0,125
	10	0,122

Фотографии поверхностей, обработанных в растворах различных концентраций, приведены на рис. 1. Видно, что в слабых растворах травление поверхности происходит более равномерно, тогда

как при увеличении концентрации растворов начинает преобладать селективное травление.

На основании полученных результатов были выбраны составы травящих растворов для проведения процесса химико-механического полирования, в них целесообразно включить следующие компоненты: азотную и хлорную кислоты и гидроксид натрия. Наиболее перспективными для ХМП с использованием пеко-канифольных смол и смол на основе канифоли являются растворы кислот низких концентраций.

Обработке подвергали высокочистый поликристаллический селенид цинка, полученный методом химического осаждения из газовой фазы [1]. Образцы были вырезаны из пластины одного синтеза и предварительно обработаны одинаковым образом. Обработка образцов осуществлялась по блочно. Блок представлял собой дюралевую планшайбу диаметром 70 мм, на которую были наклеены восемь образцов селенида цинка. Для блокировки образцов использовались наклейные смолы на основе канифоли [2].

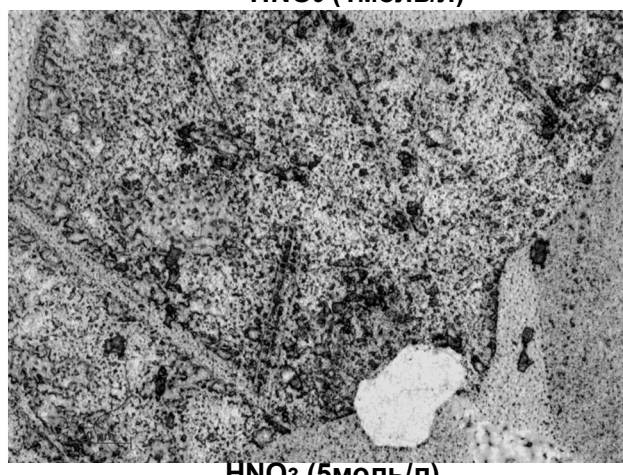
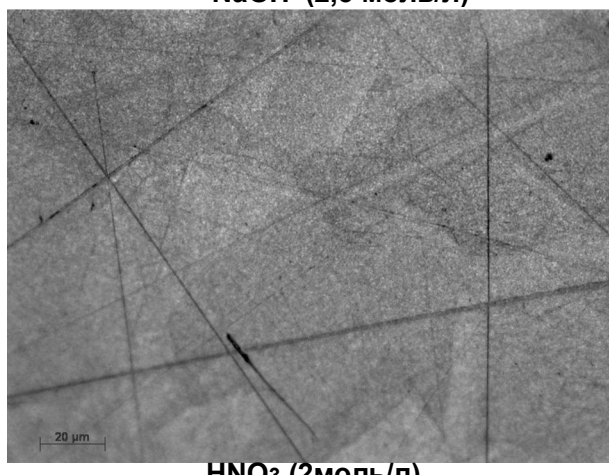
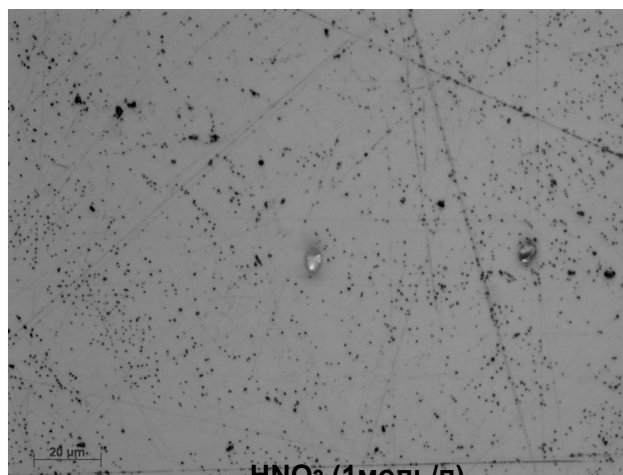
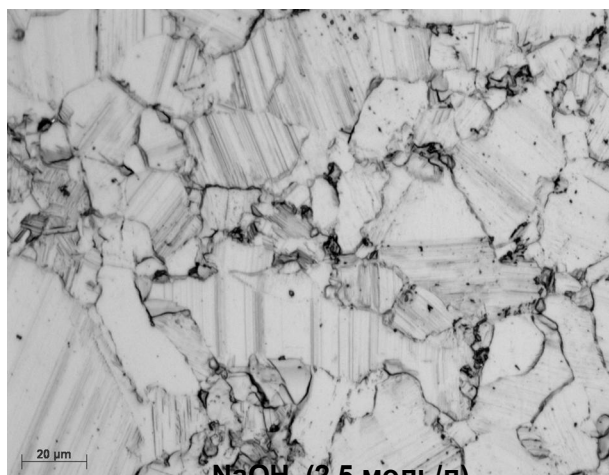


Рис. 1. Фотографии поверхностей селенида цинка, обработанных в травящих растворах различных концентраций

Далее образцы полировали на станке 4ПД–200 с использованием следующих материалов: материал полировальника — пеко-канифольная смола ПС-10-29 °С (твердость, определенная методом пенетрации, 29 °С, температура размягчения $T_p = 64–65$ °С, логарифмическая вязкость $\lg \eta_s = 8,81$), полирующие абразивы — алмазные микропорошки АСМ 2/1 и АСМ 1/0. В качестве смазочно-охлаждающей жидкости при химико-механическом полировании добавляли небольшое количество водных растворов неорганических кислот и оснований марок ХЧ и ОСЧ различных концентраций. Полирование проводилось следующим образом. Дюралевая планшайба с закрепленными образцами селенида цинка под определенным прижимным давлением совершала поступательно-вращательное движение относительно полировальной подложки из пеко-канифольной смолы, на которую наносились водная суспензия мелкодисперсного микропорошка и небольшое количество травящего раствора.

После проведения процесса полирования образцы тщательно промывались дистиллированной водой, ацетоном и гексаном марки ОСЧ для удаления шламов, остатков полировальной суспензии, а также следов полировочных и наклеечных смол с полированных поверхностей.

Необходимо отметить, что эксперименты проводились в одинаковых фиксированных условиях, которые были выбраны на основании ранее полученных результатов [3]. Величина съема материала контролировалась оптиметром (цена деления 1 мкм), контроль геометрии поверхности осуществлялся с помощью интерферометра KUGLER KUI–6 (на длине волны 0,633 мкм, с точностью до 0,1 интерференционного кольца). Качество обработанной поверхности оценивалось оптическим микроскопом "Ахiорplan-2" согласно ГОСТ 11141-84.

Были проведены эксперименты по полированию селенида цинка с добавлением небольших количеств растворов азотной кислоты с концентрациями 1, 2, 5 моль/л. В результате экспериментов была получена зависимость изменения массы образцов в процессе обработки от времени, которая представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что изменение массы увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты. Это связано с тем, что азотная кислота вступает в реакцию с поверхностным слоем селенида цинка, в результате чего он разрыхляется. Абразивные зерна быстрее удаляют этот слой, имеющий гораздо меньшую твердость, чем исходный материал. В связи с этим скорость полирования, представленная в табл. 2, будет выше, а следовательно, и величина съема материала будет увеличиваться. Из таблицы видно,

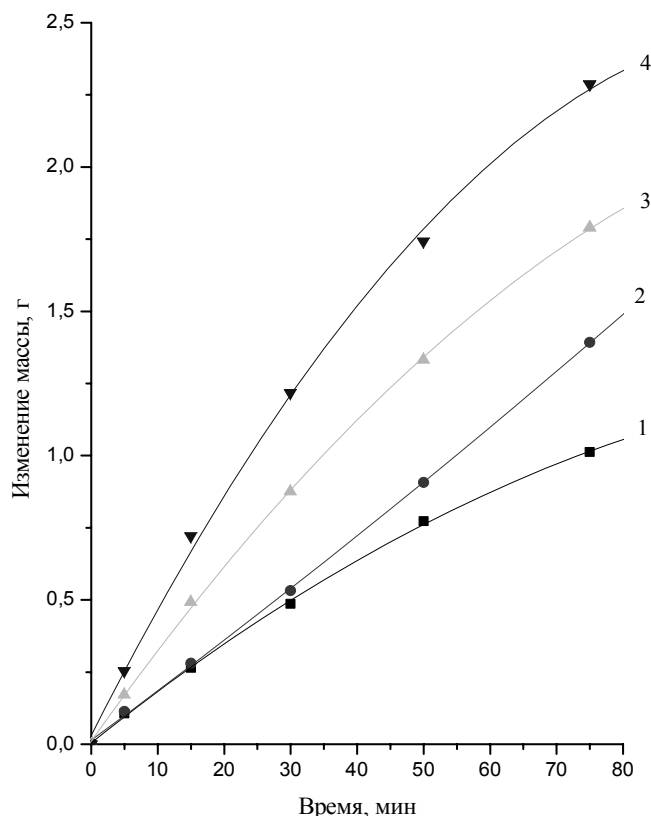


Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов ZnSe от времени полирования на пеко-канифольной смоле с использованием микропорошка АСМ 1/0 и небольших добавок в СОЖ:

- 1 — без добавки; 2 — 1 моль/л HNO₃;
- 3 — 2 моль/л HNO₃; 4 — 5 моль/л HNO₃

что при добавлении в зону полирования растворов азотной кислоты с концентрациями 1, 2 и 5 моль/л скорость съема увеличивается на 33, 55 и 88 %, соответственно, по сравнению с полированием без добавления кислоты. Причем необходимо отметить, что при данных режимах обработки применение раствора азотной кислоты с концентрацией до 10 моль/л не приводит к ухудшению качества и геометрии поверхности. Однако наилучшее качество поверхности получено при применении растворов с концентрацией 1—2 моль/л. Качество поверхности селенида цинка после химико-механического полирования соответствовало 4-му классу чистоты с минимальными отклонениями по геометрии.

Проведены сравнительные исследования скорости съема селенида цинка с применением небольших добавок 1-молярных растворов азотной и хлорной кислот, а также их смеси в объемном соотношении 1:1 с концентрацией 2 моль/л. Результаты приведены на рис. 3 в виде зависимости изменения массы образцов селенида цинка от времени. Из рисунка видно, что наибольшая скорость съема наблюдается при использовании смеси азотной и хлорной кислот. Оценка качества полученной поверхности показала, что применение

Таблица 2

Скорость съема в процессе полирования CVD-селенида цинка на пеко-канифольной смоле с использованием микропорошка АСМ 1/0 в зависимости от типа и концентрации используемой добавки в СОЖ

Состав химически-активного компонента	Скорость съема на начальном этапе, мг/(ч·см ²)	Скорость съема на конечном этапе, мг/(ч·см ²)	Средняя скорость съема, мг/(ч·см ²)
Дистиллированная вода	11,3	8,2	9,7
1 М HNO ₃	12,4	13,3	12,9
2 М HNO ₃	20,4	14,2	17,3
5 М HNO ₃	28,3	16,6	22,45
2М HNO ₃ :2М HClO ₄ (1:1 об.)	20,0	20,0	20,0

добавок в СОЖ хлорной кислоты и использование добавок смеси кислот позволило получить поверхность, отвечающую 3-му классу чистоты без ухудшения ее геометрии.

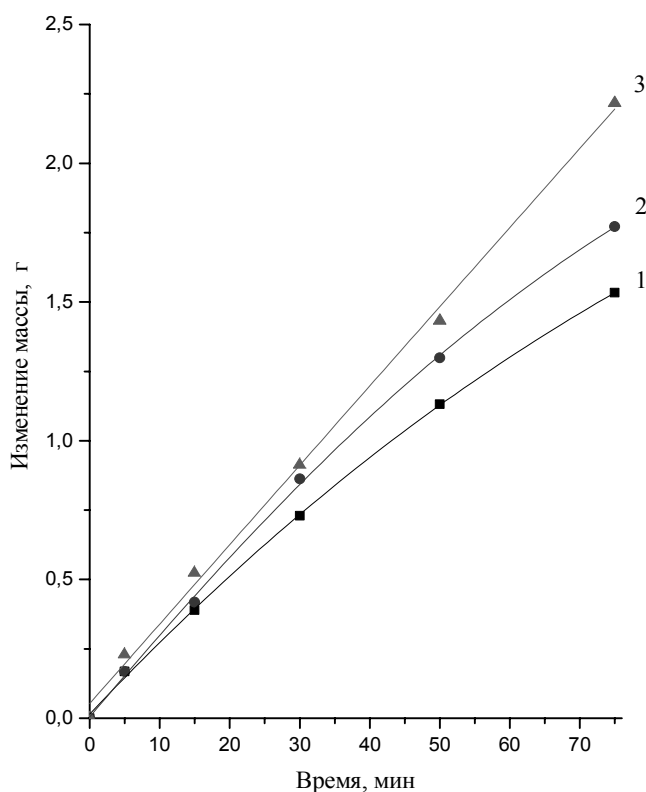


Рис. 3. Зависимость изменения массы образцов ZnSe от времени полирования на пеко-канифольной смоле с использованием микропорошка АСМ 1/0 и небольших добавок в СОЖ:

1 — 1 М раствора HNO₃; 2 — 1 М раствора HClO₄;
3 — смеси хлорной и азотной кислот с концентрацией 2 моль/л в объемном соотношении 1:1

Применение щелочных растворов эффективно лишь на пенополиуретановых полировальниках, так как смоляные полировальники теряют свои свойства за счет взаимодействия кислот, входящих в их состав, со щелочью. В результате экспериментов по полированию селенида цинка на пенополиуретановом полировальнике с добавлением небольших количеств щелочных растворов была получена зависимость изменения массы образцов от времени, которая представлена на рис. 4.

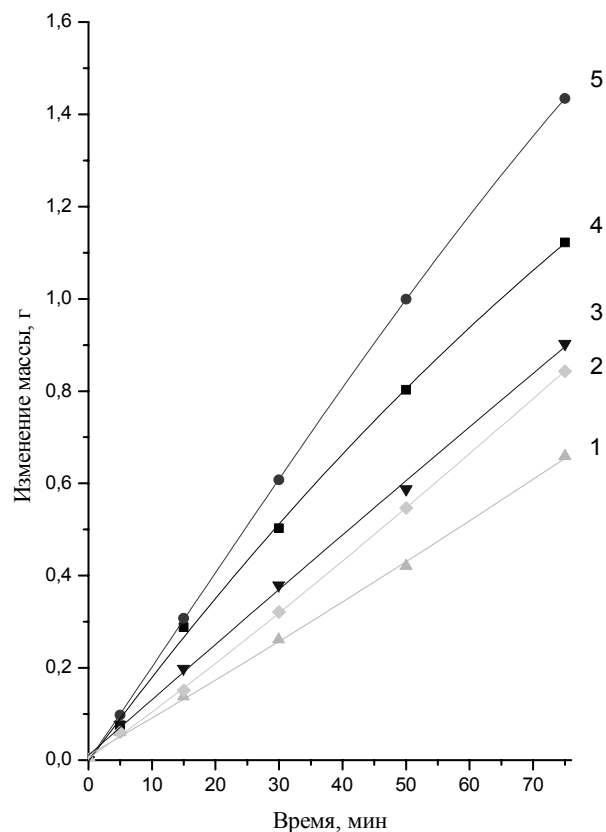


Рис. 4. Зависимость изменения массы ZnSe от времени полирования на пенополиуретановом полировальнике с использованием микропорошка АСМ 2/1 и небольших добавок в СОЖ:

1 — 5 М NaOH; 2 — 10 М NaOH; 3 — 7 М NaOH;
4 — без добавок; 5 — 2,5 М NaOH

Из рис. 4 видно, что наибольшая скорость съема наблюдалась при использовании раствора с концентрацией 2,5 моль/л, применение растворов щелочи с более высокими концентрациями (до 10 моль/л) привело к снижению скорости съема и ухудшению качества поверхности. Это связано с тем, что щелочные растворы высоких концентраций, по данным [4, 5], являются селективными травителями для поликристаллического селенида цинка. Поэтому добавление данных растворов в зону полирования приводит к растравливанию границ зерен и дефектов поверхности и как следствие к снижению скорости съема и ухудшению качества оптической поверхности. Наилучшее ка-

чество, достигнутое с применением пенополиуретанового полировальника, алмазного микропорошка АСМ 2/1 и растворов щелочи, соответствовало 5-му классу чистоты с небольшими отклонениями по геометрии. Дальнейшее улучшение качества поверхности возможно при использовании более мелкодисперсного абразива для полирования.

Выводы

1. Исследован процесс взаимодействия полированной и шлифованной поверхности селенида цинка с растворами неорганических кислот и оснований различных концентраций. Наиболее эффективными по скорости травления и качеству получаемой поверхности являются растворы азотной кислоты низких концентраций, а также смесь азотной и хлорной кислот.

2. Показано, что скорость съема в процессе химико-механического полирования зависит как от концентрации, так и от типа кислоты. Наилучшее качество поверхности получено при применении растворов с концентрацией на уровне 1—2 моль/л.

3. Разработана методика химико-механического полирования селенида цинка, позволяющая обрабатывать оптические элементы диаметром до 200 мм. В результате проведенных экспериментов была получена поверхность, отвечающая 3-му классу чистоты, с отклонением по плоскости от 0,5 до 1 интерференционного кольца ($0,5 \leq N \leq 1$),

местная ошибка не превышала 0,3 интерференционного кольца ($\Delta N \leq 0,3$) на детали диаметром более 100 мм (рис. 5).

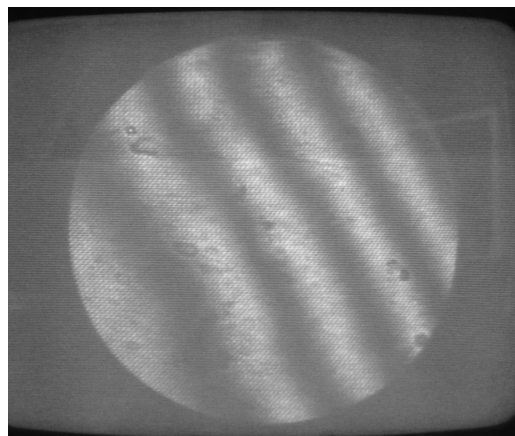


Рис. 5. Интерференционная картина на детали диаметром 100 мм

Литература

1. Девярых Г. Г., Коришунов И. А., Гаврищук Е. М. и др. // Высококачественные вещества. 1993. № 3. С. 16.
2. Гаврищук Е. М., Вилкова Е. Ю., Тимофеев О. В., Радебиль Б. А., Кушинир С. Р. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 775.
3. Гаврищук Е. М., Потелов В. В., Сенник Б. Н., Тимофеев О. В. // Прикладная физика. 2005. № 5. С. 107.
4. Fujita S., Mimoto H., Takebe H., Noguchi T. // Journal of Crystal Growth. 1979. V. 7. P. 326.
5. Hong S. K., Kim B. J., Kim M. D., Park G. S., Lee J. H., Park H. S., Yoon S. Y., Kim T. I. // Journal of Crystal Growth. 1997. V. 181. P. 343.

Investigation of the process of chemical-mechanical polishing of zinc selenide using the aqueous solutions of inorganic acids and bases

E. Ju. Vilkova, O.V. Timofeev

Institute of Chemistry of High-Purity Substances RAS, Nizhniy Novgorod, Russia

A process of chemical-mechanical polishing of zinc selenide is investigated using aqueous solutions of inorganic acids and bases of different concentrations as a chemically active component. On the basis of the obtained results a technique for chemical-mechanical polishing of polycrystalline zinc selenide is developed.

PACS: 81.05.-t

Keywords: polishing, zinc selenid, water solution, acid.

Bibliography — 5 references.

Received October 15, 2009