

УДК 542.92

Механохимический аспект технологии химико-механического полирования материалов

А. С. АРТЕМОВ

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991 (Россия)

E-mail: artpoliofan@mail.ru

Аннотация

На основе экспериментального изучения кинетики и механизма процессов, протекающих при химико-механическом полировании полупроводниковых, диэлектрических и металлических кристаллов, предложена интерпретация механохимического аспекта с точки зрения проявления эффекта П. А. Ребиндера. Показана возможность трибохимической активации химических реакций потоком жидкых золей кремнезема при совместном воздействии на поверхность химических и механических факторов. Установлено, что твердые частицы способствуют активации и локализации химических реакций на поверхности кристаллов в атомном масштабе и удалению продуктов химических реакций в наномасштабе. В результате образуется зеркальная гладкая поверхность материалов с субnanoшероховатым рельефом, не содержащая микро- и наноцарапин, ямок, участков травления и других микродефектов.

Ключевые слова: химико-механическое полирование, аморфные частицы SiO_2 , полировальники, монокристаллы, механохимическая активация

ВВЕДЕНИЕ

Химико-механическое полирование (ХМП) играет определяющую роль в технологии окончательной подготовки поверхности полупроводниковых и диэлектрических пластин (подложек) и других изделий для последующих процессов эпитаксии, окисления, диффузии, фотолитографии, напыления покрытий и др. Особый интерес представляют технологии ХМП материалов с использованием композиций на основе аморфных, нанометровых сферических частиц оксидов (золи SiO_2 и др.), диспергированных в жидкой среде, которая содержит травители. Механизм удаления материалов с поверхности при одновременном выравнивании рельефа является сложным и многофакторным. Специфика состоит в том, что по отдельности химические и механические факторы не дают положительных результатов по качеству и производительности получения полируемой поверхности. Остаются неисследованными химические, электрохимичес-

кие, гидродинамические и другие процессы, протекающие на границе фаз твердое – жидкость на полировальниках в условиях ХМП.

Цель данной работы – выявление и интерпретация механохимических процессов при ХМП различных кристаллов химически активными композициями на основе золей аморфных нанометровых частиц SiO_2 , происходящих на поверхности твердых тел, как в момент механического воздействия, так и в результате его [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим механохимический аспект ХМП материалов с двух точек зрения: 1) возможного наличия эффекта П. А. Ребиндера [2] и облегчения деформируемости кристаллов вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ), которая способствует уменьшению поверхностной энергии и изменению механических свойств; 2) возможного участ-

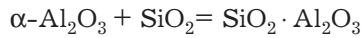
тия в ХМП механохимических процессов, в результате которых ускоряются химические реакции на поверхности при механическом воздействии [3–5].

Эффект Ребиндера

Особенность проявления эффекта Ребиндера состоит в том, что ПАВ оказывают значительное влияние при минимальных концентрациях в химически неактивных средах [2]. Обычно ПАВ представляют собой сложные органические вещества с длинными углеводородными цепочками: синтетические высшие кислоты и спирты жирного ряда, минеральные масла и др. В отличие от коррозионной химически активной среды, сама среда или растворы ПАВ не вызывают разрушения. Содержащая ПАВ среда облегчает воздействие механических факторов, уменьшая работу образования новых поверхностей. Механическое разрушение (резание, сверление, шлифование, абразивное полирование) облегчается в результате непрерывного образования микротрещин с ювенильной поверхностью, атомы которой хемосорбируют жидкие ПАВ в виде мономолекулярных слоев. Последние особенно значительно снижают сопротивление пластическому течению, микротвердость или прочность.

При ХМП полупроводниковых ковалентных кристаллов этот эффект не проявляется из-за относительно высоких скоростей съема (0.2–1.0 мкм/мин), который осуществляется не в инертных, а в агрессивных химических средах. Как следствие, на фоне высоких скоростей растворения материалов процессы адсорбции ПАВ медленные, эффект Ребиндера остается незамеченным и практически не влияет на интегральную скорость съема. В таких условиях с высокой скоростью удаляются приповерхностные слои, нарушенные в результате предыдущей механической обработки и не разупрочненные ПАВ. Экспериментально установлено, что ПАВ способствуют уменьшению микротвердости при кинетическом микроиндейтировании с низкими нагрузками (<1 Н) полупроводниковых кристаллов (GaAs и др.), которое моделирует процессы абразивной обработки, идущие достаточно медлен-

но по сравнению со скоростями ХМП. Поведение ионного кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при механической обработке в присутствии ПАВ отличается от поведения ковалентных кристаллов. Все составы, применяемые для ускорения или оптимизации механической обработки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно разделить на два типа: не вступающие в химическое взаимодействие с материалом и реагирующие с ним [6]. Составы первого типа содержат, как правило, олеиновую или стеариновую кислоту, полигекс, добавки для расширения возможностей их использования (полиэтиленгликоль, синтетанол, калиевое мыло и др.). В составы второго типа входят ультрадисперсные порошки SiO_2 и аллюмоорганокремнезема, как в сухом виде, так и в виде суспензий. По-видимому, в первом случае при полировании протекает твердофазная реакция, которая ускоряется в условиях высоких температур и давления:



во втором случае реализуется жидкофазная реакция:



Активные жидкие среды (вода, чистый этиленгликоль или с органическими добавками) оказывают различное влияние на скорость механического полирования сапфира [7]. В некоторых из них она возрастает в несколько раз по сравнению с опытами, где применялись алмазные пасты в воде без добавок. Скорость полирования в присутствии ПАВ изменяется обратно пропорционально вязкости разрушения, одновременно уменьшается микротвердость и возрастает микрохрупкость (по данным индентирования). Существенное влияние при этом оказывает процесс адсорбции воды, которая снижает энергию активации разрушения за счет воздействия на связи в решетке кристалла.

Таким образом, эффект Ребиндера при механической обработке поверхности сапфира проявляется в различной форме – повышении хрупкости или ее пластифицировании. Однако литературных данных о его проявлениях при ХМП сапфира нет. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что достигнутые высокие скорости съема (0.2–0.5 мкм/мин) при ХМП пластин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) щелочными композициями

аморфного кремнезема невозможно объяснить только адсорбционным понижением прочности. Как и в случае ХМП полупроводников, здесь преобладает химическое растворение в щелочи, которое интенсифицируется аморфными коллоидными частицами SiO_2 .

Влияние механохимических процессов

В основе механохимических процессов лежат явления, возникающие в твердых телах при воздействии высоких давлений, ударных нагрузок [1, 5]. В результате на поверхности и в объеме материалов образуются структурные и химические дефекты. Это принципиально отличает механохимические процессы от процессов измельчения, главный результат которых – образование новой поверхности. Но при ХМП не происходит измельчения обрабатываемого материала, и оно направлено на образование совершенной поверхности кристаллов, не содержащей линейных и других дефектов. В этой связи невозможно применить механическую твердофазную активацию ударным воздействием с целью выровнить рельеф твердых тел для высоких нанотехнологий. Корректный сравнительный анализ процессов, протекающих при ХМП материалов, с механохимическими процессами возможен только в случае, если речь идет о системе твердое – жидкость, а не твердое – газ или твердое – твердое.

И здесь просматривается аналогия с трибокоррозионными процессами, которые инициируются на поверхности металлов и полупроводников при различных механических воздействиях: растяжение, сжатие, изгиб, кручение, резание, царапанье, создание внутренних напряжений механическими импульсами, трение, ударное воздействие твердыми частицами (пескоструйная обработка), газами, жидкостями, кавитационными пузырьками и т. п. Целям ХМП наиболее полно удовлетворяет возбуждение потоком жидкости с высокими скоростями течения в несламинарных условиях. В последнем случае возбуждение многократно усиливается нанометровыми частицами, содержащимися в травителе. Специфика состоит в том, что эти частицы аморфные и сферические, поэтому де-

тализация элементарных актов их взаимодействия с поверхностью различных монокристаллов в динамических условиях требует более пристального внимания.

Следует отметить ряд выявленных особенностей ХМП. Так, твердые аморфные частицы оксидов (SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.) не оказывают ударного воздействия на поверхность, не вызывают пластическую деформацию (образование микро- и наноцарапин, дислокаций, поверхностных микро(nano)трещин). Химико-механическое полирование протекает в жидкой среде в атмосферных условиях, без приложения периодических вибрационных нагрузок. Процессы ХМП идут только на поверхности, затрагивают суб- или нанометровые атомные слои и не затрагивают глубокие объемные области кристаллов. Благодаря интенсивному теплоотводу жидкофазной компонентой композиции на охлаждаемом, как правило, полировальнике, процессы протекают при постоянной интегральной $T_{\text{ком}}$ или чуть выше (до 50 °C). Исключение составляют процессы ХМП кристаллов, трудно растворимых при $T_{\text{ком}}$ в растворах щелочных или кислотных травителей, например $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-SiC}$ и др. Однако и они не вызывают температурных разрушений в материалах, хотя возможно образование областей локального разогрева как одного из типов возбужденного состояния решетки кристаллов. Химико-механическое полирование не сопровождается эмиссией фотонов и электронов, в отличие от процессов механического дробления и раскальвания (триболюминесценция, трибоиндукционная электронная эмиссия). Обрабатываемые изделия при ХМП не испытывают растяжения, сжатия, кручения или царапания, а одновременное химическое растворение способствует уменьшению или удалению упругонапряженных областей в кристаллах. Эти факты сильно отличают процессы при ХМП от механохимических процессов, активируемых прямым механическим воздействием.

Так, в механохимических процессах механическое воздействие резко ускоряет твердофазные реакции, однако после его прекращения скорость реакций снижается либо резко, либо плавно. Такие же явления наблюдаются и при ХМП кремния или других кристаллов, где механическое воздействие,

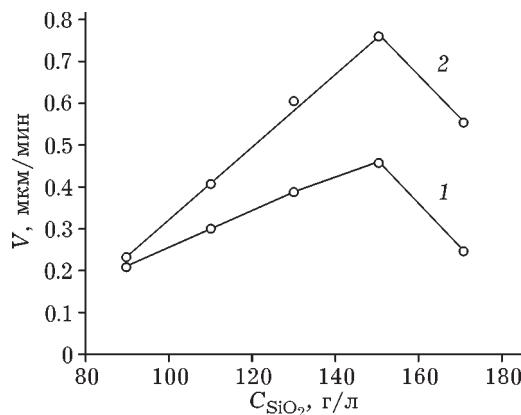


Рис. 1. Зависимость скорости съема Si (111) марки КЭФ-7.5 от концентрации аэросила А-380 в оптимальной композиции, содержащей этилендиамин. P , г/см²: 100 (1), 240 (2).

оказываемое аморфными нанометровыми сферическими частицами, локализовано в оксидных поверхностных соединениях. При увеличении концентрации SiO_2 до 14–15 об. % в растворе сильного органического основания возрастает скорость съема (рис. 1). Замена в ходе ХМП коллоидной композиции на раствор того же амина той же концентрации, что и в композиции, приводит к резкому снижению скорости съема от 0.4–0.6 мкм/мин до уровня воздействия одного раствора травителя (<0.1 мкм/мин) и к отсутствию полирования. Это подтверждает факт участия частиц в процессе разрушения оксидных соединений и активации процесса химического растворения Si. Однако в отличие от механохимического процесса, где активация твердофазных или гетерогенных реакций происходит ударным воздействием (например, мелкодисперсными абразивными частицами в жидкой среде при вибрационном полировании), при ХМП аморфные наночастицы действуют в жидкофазной среде в основном тангенциально к поверхности. За счет их движения создаются условия непрерывного образования ювелирной поверхности в нанометровых локальных участках одновременно по всей обрабатываемой площади. Другой пример участия твердых частиц в процессе ХМП и активации химических реакций – зависимость скорости съема кристалла CdS (0001) от состава и концентрации компонентов в композициях аморфного аэросила и микрокристаллического порошка SiO_2 элплаза-к на различных полиро-

вальниках (рис. 2). Здесь в процессе участвуют два механических фактора: твердые частицы и полировальник. Как видно, достаточно концентрированные (10 %) растворы сильных кислотных травителей во всем диапазоне соотношения концентраций в оптимальных режимах обработки не влияют на скорость съема и не выравнивают рельеф. Механическое участие полировальников также минимально (см. рис. 2, кривые 1, 2). Характер процесса изменяется в присутствии твердых аморфных частиц, причем возрастание скорости съема во всем интервале концентраций травителя проявляется сильнее на более жестком полировальнике (см. рис. 2, кривые 3, 4). Еще более сильное механическое воздействие на материал оказывают полидисперсные частицы, взятые из взвеси суспензии элплаза-к, с достаточно широким разбросом по размерам (см. рис. 2, кривая 5). Оно возрастает при использовании плотного полировальника. Соотношение концентраций двух травителей также влияет на выравнивание рельефа: полирование происходит только при их определенном сочетании.

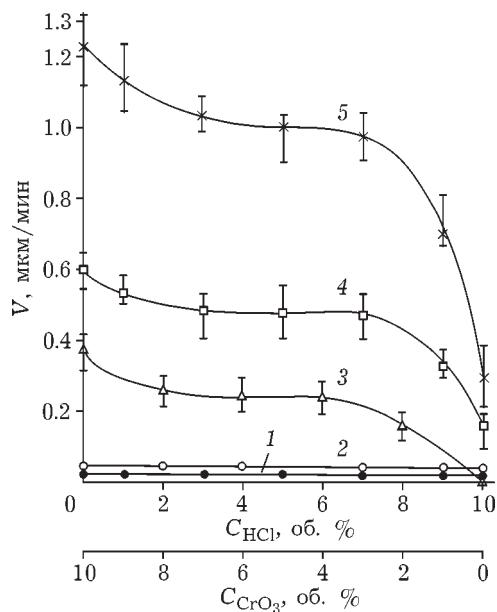


Рис. 2. Зависимость скорости съема CdS (0001) от состава и концентрации компонентов травителя без SiO_2 и в различных композициях в присутствии SiO_2 на разных полировальниках: 1 – 10 об. % раствор $\text{HCl} + \text{CrO}_3$, синтепол; 2 – то же, политекс; 3 – 10 об. % $\text{HCl} + \text{CrO}_3$ в 8 % композиции SiO_2 , синтепол; 4 – то же, политекс; 5 – 10 об. % $\text{HCl} + \text{CrO}_3$ во взвеси элплаза-к, политекс.

Сравнительный анализ воздействия частиц в механохимических реакциях и процессах ХМП выявляет как общие, так и отличительные признаки. Так, в механохимических процессах скорость образования продуктов сильно зависит от числа, массы и твердости шаров в вибрационном сосуде: чем больше количество шаров, их масса и твердость (например, стальные и стеклянные шары), тем выше скорость и выход продуктов реакций в шаровых или планетарных мельницах. Кинетические кривые "скорость реакции – масса шаров" аналогичны кривым $V = f(C_{\text{SiO}_2})$ при ХМП аморфным SiO_2 : сначала идет линейный участок, а затем наступает насыщение. Однако в процессах ХМП микротвердость аморфных нанометровых частиц SiO_2 практически не играет роли, в отличие от механохимических процессов с ударным и измельчающим действием. Но их число, как и в механохимических реакциях, имеет важное значение для получения однородно полированной поверхности: при недостатке аморфных частиц в растворах травителей наблюдается частичное или общее травление поверхностей, а при их избытке снижается скорость съема (из-за пассивации) и их качество (см. рис. 1).

Таким образом, твердые частицы золя кремнезема не воздействуют непосредственно механически на кристаллы и не вызывают типичные по определению механохимические реакции при ХМП (nanoцарапины и дислокации обработки отсутствуют, по данным ПЭМ). Они действуют только на продукты химического растворения кристаллов, находящиеся на поверхности в виде тонких нанометровых гидратированных оксидно-гидрооксидных пленок или комплексно-коллоидных соединений различного химического состава. В результате интенсификации нанолокализованных топохимических реакций возрастает скорость съема материалов. Эти реакции протекают на возникающих локальных свежеобразованных участках нанометрового размера, которые можно считать активными центрами.

При этом надо иметь в виду, что в реальных кристаллах на поверхности имеются различные дефекты, дифференцируемые по размерам на точечные, двумерные линейные и трехмерные. В зависимости от совершенства кристаллов дефекты в полном объеме либо

частично участвуют в процессах ХМП, различным образом влияя на скорость съема материалов и на качество обработанной поверхности. Дефекты всех видов могут быть активными центрами, на которых, например, химическое растворение будет протекать с разными скоростями (анизотропно). Если рельеф достаточно гладкий (полированный), то химическое взаимодействие при ХМП начинается на активных наноцентрах поверхности кристалла, образованных в результате удаления оксида твердыми частицами. Если рельеф развитый и приповерхностная структура разрушена, как после шлифования, то в первую очередь воздействию подвергаются высокие выступы шероховатости, продукты микроразрушений во впадинах и далее – границы блоков, микротрещины и др. По мере удаления поверхностных разрушений в процесс вовлекаются более совершенные участки, и по прошествии времени образуется сплошная реакционная зона между материалом, композицией и полировальником. При плотности ростовых дислокаций в кремнии порядка $N_{\perp} \approx 10^7 \text{ см}^{-2}$ площадь активных центров составляет почти 70 % от площади пластины [8], т. е. практически вся поверхность становится активной, и размер дислокационных активных участков в среднем составляет почти 3 мкм. Эти экспериментальные факты проявляются и на других кристаллах с $N_{\perp} \approx 10^5-10^7 \text{ см}^{-2}$ (Ge, GaAs, ZnO, CdS и т. д.). Однако при оптимальном ХМП дислокационная структура в них не выявляется, что свидетельствует о локализации реакций химического растворения на участках с размером <<1 мкм. Химико-механическое полирование, как правило, выявляет крупно- и мелкоблочную структуру, а также трехмерные дефекты (поры, микроблоки, внутренние трещины, включения), т. е. макродефекты. Но в каждом конкретном случае это протекает по-разному, т. е. с большим или меньшим участием дефектов.

Кинетику возникновения активных центров при ХМП с помощью аморфных наночастиц SiO_2 можно описать уравнениями кинетики механохимических реакций, предложенных П. Ю. Бутягиным [9], при следующих допущениях, основанных на экспериментах по ХМП: активные центры локализованы толь-

ко на свежеобразованной поверхности; скорость образования центров пропорциональна скорости образования ювенильной поверхности, т. е. число центров на единицу новой поверхности постоянно для данного твердого тела в условиях оптимального ХМП; все возникающие активные центры энергетически равнозначны. Уравнение имеет следующий вид:

$$V_0 = \frac{dN_{A^+}}{dt} = n \frac{dS}{dt} \quad (1)$$

где V_0 – скорость образования активных центров; N_{A^+} – число активных центров; t – время; n – концентрация центров на свежеобразованной поверхности; S – удельная поверхность. Скорость взаимодействия активного центра с ближайшими молекулами жидкой среды (для Si это ионы OH^-) определяется как

$$-\frac{dN_{A^+}}{dt} = \alpha K N_{A^+} [C_{\text{OH}^-}] \quad (2)$$

где α – вероятность химической реакции ионов OH^- с активным центром; $[C_{\text{OH}^-}]$ – концентрация ионов OH^- ; K – постоянная, равная $K = \omega / \sqrt{2\pi m k_B T}$, где ω – сечение соударения (10^{-15} см^{-2}); m – масса атакующего иона; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Экспериментально установлено, что ХМП всех кристаллов протекает эффективно, независимо от их диаметра (для Si он составляет 10–300 мм) при $C_{\text{SiO}_2} = 8–12$ мас. %. Следовательно, среднее значение $C_{\text{SiO}_2} = 10$ мас. % в 10 % растворе щелочи можно принять за концентрацию, при которой образуется 100 % активных поверхностных центров. Таким образом, каждая частица SiO_2 вызывает образование одного центра в данный момент времени, поэтому их число пропорционально количеству частиц, участвующих во взаимодействии.

С другой стороны, если концентрация активных центров n_s равна концентрации поверхностных атомов: $N_s = n_s$, т. е. порядка $10^{15} \text{ ат}/\text{см}^2$, а активированный центр колеблется с частотой v , равной термической частоте колебаний атомов (порядка 10^{12} с^{-1}), то предэкспонента в уравнении скорости растворения составит $10^{27} \text{ ат}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$:

$$V = n_s v \exp(-E_A/RT) \quad (3)$$

где E_A – энергия активации; R – постоянная

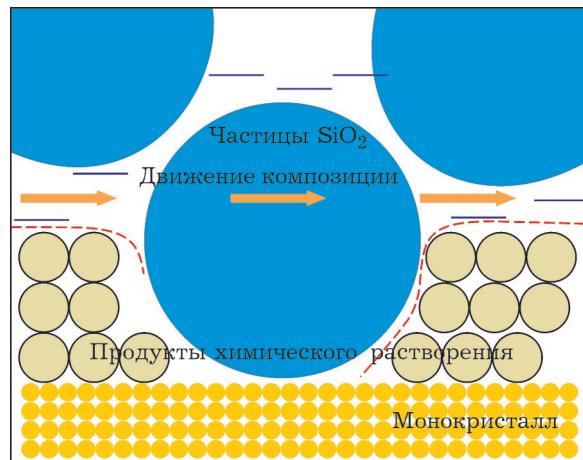


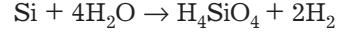
Рис. 3. Схематическое изображение механохимического аспекта при ХМП поверхности кристаллов: возникновение нанометровых активных центров с помощью движения нанометровых аморфных частиц SiO_2 ; активация локализованного на атомах химического растворения и удаление поверхностных соединений твердыми частицами.

Процесс динамической (мгновенной) активации поверхности Si отдельной наночастицей SiO_2 путем удаления оксидных соединений переводит элемент поверхности (атом Si) в неравновесное метастабильное состояние с очень коротким временем жизни (порядка $10^{-4}–10^{-7} \text{ с}$). Гидроксид-ионы, соприкасающиеся в этот момент с активными поверхностными структурными элементами, успевают с ними прореагировать. Хемосорбция ионов максимальная, когда число активных поверхностных элементов равно числу поверхностных атомов. Воздействие множества частиц и их движение обуславливает непрерывное вскрытие ювенильной поверхности и образование множества нанолокальных короткоживущих активных поверхностных центров (рис. 3). Вследствие этого структурно-чувствительные параметры кремния и других кристаллов (растворимость, химическая активность и др.) сильно возрастают. Это можно отнести и к кристаллам со сравнительно низкими при $T_{\text{ком}}$ скоростями химического растворения, например $\text{ZrO}_2: \text{Y}, \text{LiNbO}_3$, скорость ХМП которых увеличивается до 10–12 $\mu\text{мм}/\text{ч}$ и 1–1.5 $\mu\text{мм}/\text{мин}$ соответственно.

О степени активности поверхности того или иного материала можно судить по его реальной структуре и поверхностной дефект-

ности. Так, если дефектность после обработки уменьшается, как в результате ХМП, то можно считать, что данный материал до обработки находился в более активном состоянии. Это подтверждается увеличением фотокатодолюминесценции кристаллов CdS после ХМП, интенсивность которых напрямую зависит от объемной и поверхностной концентрации дефектов и их типа. Об этом также свидетельствует резкое снижение интенсивности термостимулированной экзоэлектронной эмиссией ЭЭЭ поверхности CdS после ХМП по сравнению с алмазным полированием: удаление дислокаций и снижение доли свободных электронов [10]. Таким образом, ХМП переводит материалы из более активного в менее активное состояние путем уменьшения дефектности поверхности. Однако сама поверхность весьма химически активна, в первую очередь, по отношению к реакциям окисления: при $T_{\text{ком}}$ все полированные поверхности кристаллов имеют защитные оксидные пленки различного стехиометрического состава и толщины, что подтверждено эллипсометрией, электронографией и ЭОС. Если на поверхности кристалла образующиеся продукты химического воздействия хорошо растворяются в воде и практически отсутствуют на поверхности, то

скорость химической реакции пропорциональна общей поверхности материала. Такая ситуация реализуется при механохимическом растворении Si в воде по уравнению [11]



Скорость этой реакции в момент механической активации в два-три раза выше, чем на предварительно активированном Si. Аналогичная картина наблюдается и при ХМП коллоидными частицами, которые удаляют образующиеся продукты с поверхности Si в динамических условиях: скорость процесса пропорциональна не всей поверхности, а только скорости образования ювелирной свежеобразованной поверхности (кинетический режим). При этом удаление образующихся оксидных соединений, механическая прочность которых меньше, чем у кристалла, создает условия для образования новых защитных оксидных соединений. Этот процесс протекает с чрезвычайно большими скоростями, затухающими при увеличении их толщины. Однако вновь обнажаемые от оксида твердыми частицами поверхностные атомы снова окисляются с такой же высокой скоростью. Именно эти процессы обусловливают высокие скорости ХМП не только у полупроводников (Si, Ge, GaAs, CdS, CdP₂), но и у других

ТАБЛИЦА 1

Независимость скорости ХМП от микротвердости кристаллов

Материалы	H_{μ} , кгс/мм ²	$V_{\text{ХМП}}^*$, мкм/мин	$T_{\text{пл.}}$, °C	E_g , эВ (300 К)
α -SiC	2350	0.2; до 0.5	2200–2700	2.9
α -Al ₂ O ₃	1940 II оси С	5–7 мкм/ч; до 1.0	2030	–
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1550 (100)	0.2–0.3	1950	–
ZrO ₂ : Y	1455 (111)	02	2700–2850	–
MgO	1145	02	2800	–
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	1100	0.2–0.3; 0.5	1750	–
Si	1100	0.3; 0.5; до 1.0	1417	1.1
Ge	900	0.2–0.5; до 1.0	936	0.66
GaP	850–940	0.5–20	1467	2.25
GaAs	700–750	0.5–20	1238	1.43
α -SiO ₂	741	0.2–0.4	1470	–
SrTiO ₃	600	0.15	2080	–
LiNbO ₃	450–500	до 1.0	1250	–
GaSb	420	0.1–0.2; 0.6	712	0.80
CdAs ₂	310–390	0.2–0.3	621	1.11
PbSe	55	0.6–2.5	1076	0.29

* Данные получены с использованием различного оборудования.

кристаллов. Общая скорость съема материалов при ХМП зависит не столько от их механических свойств, сколько от скорости химических реакций, протекающих по электрохимическому механизму, для металлов и полупроводников и скорости ионно-обменных реакций – для диэлектриков. Это экспериментально подтверждается ХМП композициями аморфного SiO_2 кристаллов с разной микротвердостью (табл. 1).

Таким образом, ХМП и механохимические процессы в системе твердое – жидкость имеют общее свойство: скорость реакций в них определяется скоростью образования активных поверхностных центров, от которой, в свою очередь, зависит скорость образования поверхностных продуктов химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что при ХМП кристаллов химически активными композициями нанометровых, аморфных коллоидных частиц SiO_2 , которое протекает с высокими скоростями, эффект П. А. Ребиндера адсорбционного понижения прочности материалов не обнаружен.

Выявлены как аналогии, так и различия между ХМП и механохимическими процессами в системах “твердое – жидкость”. В ходе ХМП происходит активация изначально пассивной поверхности кристаллов аморфными наночастицами кремнезема за счет элементарных актов, локализованных в наномасштабе, удаления поверхностных соединений, обнажения ювелирной поверхности и ускорения ее окисления в условиях химически активной

жидкой среды. При этом на скорость съема и качество поверхностей большое влияние оказывает фазовое состояние, размер и концентрация твердых частиц, химический состав и концентрация травителей, условия их воздействия на материалы (технологические режимы), свойства полировальников, тип дефектов в кристаллах, их размеры, концентрация и другие факторы.

О нанолокализации воздействия аморфных частиц в оксидных слоях и обнажении ювелирной поверхности свидетельствуют экспериментально установленная независимость скорости съема и высокого качества поверхности кристаллов от их твердости и образованиеnanoшероховатого рельефа $R_a = 0.1 - 0.5$ нм при оптимальном ХМП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации поверхности. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- 2 Горюнов Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. М.: Наука, 1966. 128 с.
- 3 Перцов Н. В., Щукин Е. Д. // Физика и химия обработки материалов. 1970. № 2. С. 60–82.
- 4 Крупина Е. М. // Коррозия и защита металлов. 1983. Т. XIX, № 6. С. 851–863.
- 5 Хайнеке Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.
- 6 Горидько Н. Я., Дворский А. А., Жужнева А. П., Маслов В. П., Новиков Н. Н., Непийвода Н. Н. // Оптико-механическая пром-сть. 1985. № 7. С. 41–42.
- 7 Лобанова С. С., Стальнов А. К., Окатов М. А., Назарова В. Я. // Оптико-механическая пром-сть. 1983. № 10. С. 56–61.
- 8 Красулин Ю. А. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1967. Т. 3, № 1. С. 58–62.
- 9 Бутягин П. Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53, Вып. 11. С. 1769–1789.
- 10 Артемов А. С., Жебынев Д. А., Кравченко В. И. // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 4. С. 107–110.
- 11 Колбанев И. В., Бутягин П. Ю. // ЖФХ. 1974. Т. XLVIII, № 5. С. 1158.