

УДК 544.2

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

© 2021 г. Б. С. Лунин*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: luninboris@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 07.11.2020 г.

Принята к публикации 09.11.2020 г.

Установлено возникновение кристаллической фазы при механической и химической обработках поверхности кварцевого стекла, что проявляется в спектре комбинационного рассеяния в виде узкого пика вблизи 85 см^{-1} . Показано, что при химическом травлении шлифованной поверхности кварцевого стекла происходит формирование и развитие глубоко внедренных в поверхность микрокристаллов $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, которые создают структурные неоднородности в поверхностном слое кварцевого стекла и могут увеличивать в нем внутреннее трение, что следует учитывать при разработке технологии производства высокодобротных резонаторов из кварцевого стекла.

Ключевые слова: поверхность, кварцевое стекло, механо-химическая обработка

DOI: 10.31857/S0002337X2103009X

ВВЕДЕНИЕ

Механо-химическая обработка поверхности кварцевого стекла сопровождается протеканием разнообразных физико-химических процессов. При этом формируется достаточно глубокий поверхностный слой со сложной структурой. Его верхняя, наиболее нарушенная зона, представляет собой трещиноватый слой, включающий также сколотые при обработке микрочастицы стекла, он содержит наибольшую концентрацию поверхностных дефектов. Более глубокая область поверхностного слоя представляет собой деформированную зону с глубокими трещинами, ниже которой находится ненарушенный материал.

При механической обработке высокие локальные температуры и давления, возникающие в точках контакта стекла и зерен абразива, стимулируют различные структурные превращения. Химическая обработка кварцевого стекла также изменяет структуру его поверхностной зоны и может привести к появлению структур, проявляющихся в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Так, после механической или химической обработок поверхности кварцевого стекла в спектре КР возникает интенсивный узкий пик в области, близкой к 85 см^{-1} . Его интенсивность связана с качеством механической обработки (шероховатостью поверхности), и он исчезает при обработке поверхности образца пламенем кислородно-

водородной горелки. Хотя в литературе описаны различные процессы, протекающие на поверхности кварцевого стекла (см., например, [1–3]), данных по этому эффекту нам обнаружить не удалось.

Цель данной работы состояла в изучении структурных образований, возникающих на поверхности кварцевого стекла при его механической и химической обработках и проявляющихся в спектре КР в виде узкого пика вблизи 85 см^{-1} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов использовались пластинки из кварцевого стекла марки КУ-1 и КС4В (Россия). Кварцевое стекло КУ-1 изготавливают путем высокотемпературного гидролиза SiCl_4 в кислородно-водородном пламени, оно характеризуется малым уровнем примесей (несколько ppm), за исключением гидроксильных групп, концентрация которых составляет 1200–1300 ppm. Кварцевое стекло КС4В изготавливается по комбинированной технологии, общее содержание всех примесей в нем, включая гидроксильные группы, не превышает 1 ppm. Поверхность пластинок подвергалась механической шлифовке связанным абразивом с размером зерен $\sim 50\text{ мкм}$, полировке, а также химическому травлению. Шероховатость поверхности шлифованных пластинок составляла $R_a = 0.3\text{--}0.4\text{ мкм}$, полированных — $R_a \approx 0.006\text{ мкм}$.

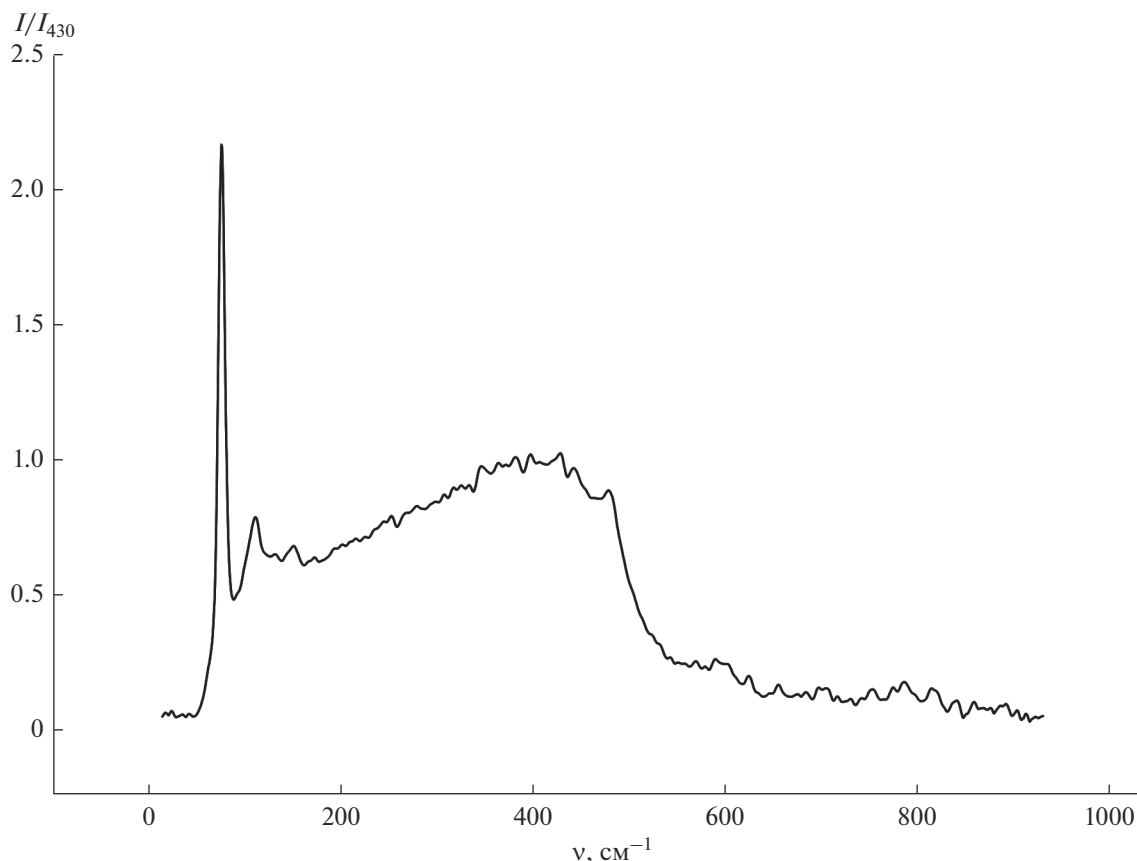


Рис. 1. Спектр КР шлифованной пластины из кварцевого стекла КУ-1.

Спектры КР измерялись на фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) с длиной волны возбуждающего света 1.064 мкм. Для удобства сравнения результатов, полученных для различных образцов, измеренная интенсивность рассеяния нормировалась на интенсивность рассеяния вблизи $\nu \cong 430 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1 в качестве примера приведен нормированный КР-спектр пластины из кварцевого стекла КУ-1 со шлифованной поверхностью. В спектре наблюдается интенсивный узкий пик вблизи $\nu \approx 85 \text{ см}^{-1}$, аналогичная картина имеет место и для шлифованных пластинок из безводного кварцевого стекла КС4В. КР-спектры измерялись в нескольких точках поверхности, определялась нормированная интенсивность пика вблизи $\nu \approx 85 \text{ см}^{-1}$ (I_{85}), а затем полученные результаты усреднялись.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнялся на дифрактометре ДРОН ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $3^\circ < 2\theta < 30^\circ$, шаг 0.02°). Качественный анализ дифрактограмм проводился с помощью программного пакета WinXPow путем сопоставления экспериментальных данных с данными базы PDF-2.

Химическое послойное удаление поверхностного слоя выполнялось путем циклового травления. Каждый цикл травления включал три операции: химическое растворение поверхностного слоя кварцевого стекла в водном растворе плавиковой кислоты с содержанием фторид-ионов 3.6% и с добавкой поверхностно-активного вещества — перфторпелларгоновой кислоты (0.002%); промывку в серной кислоте (40%); промывку в дистиллированной воде. Обработка проводилась при комнатной температуре, время каждой операции цикла составляло 3 мин. Толщину (h) удаленного слоя контролировали по убыли массы (Δm) после последовательного проведения 3–5 циклов химического травления:

$$h = \frac{\Delta m}{\rho S}, \quad (1)$$

где ρ — плотность кварцевого стекла, S — площадь поверхности образца.

Исследование структуры поверхности образцов и определение шероховатости выполнялись с помощью лазерного микроскопа-профилометра OLIMPUS.

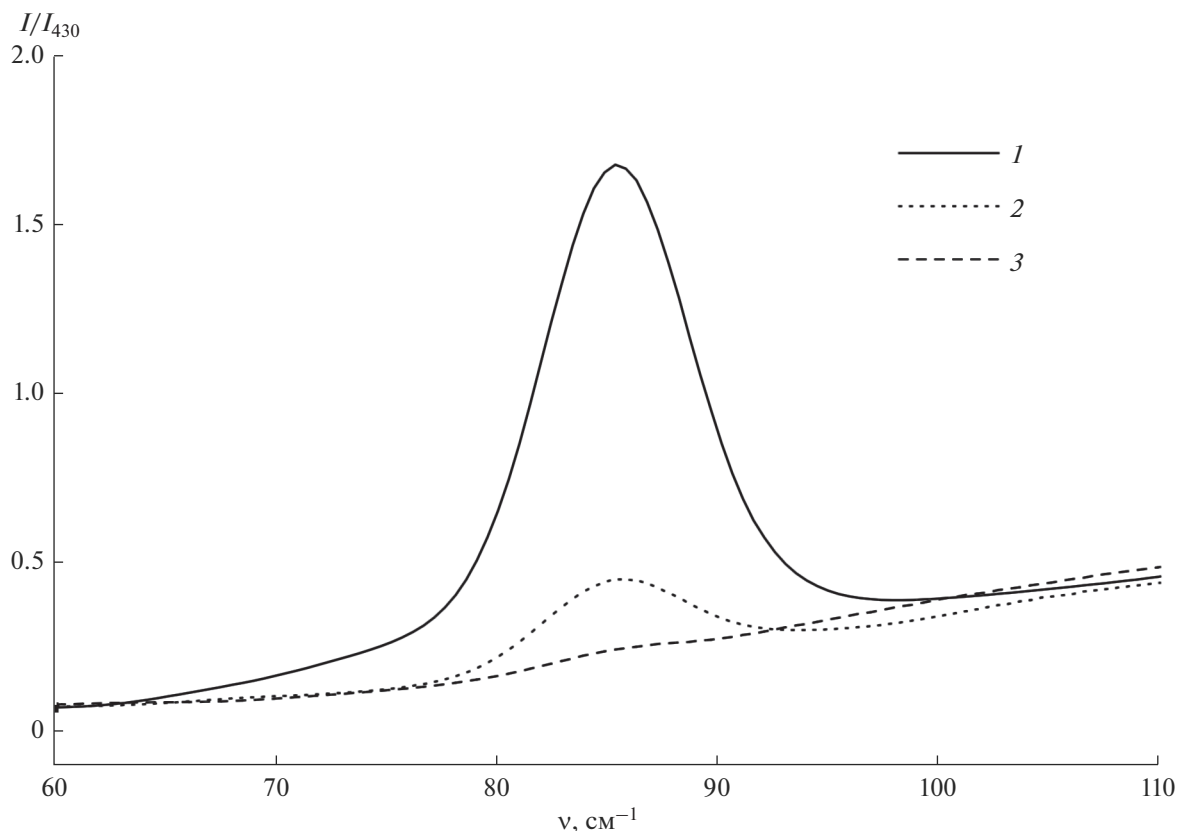


Рис. 2. Спектр КР пластин из кварцевого стекла КУ-1: 1 – шлифованная поверхность, 2 – этот же образец после пламенной обработки, 3 – полированная поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что величина I_{85} сильно зависит от качества обработки поверхности. На рис. 2 показан участок КР-спектра в области $\nu \approx 60\text{--}110\text{ см}^{-1}$ для пластин из стекла КУ-1, где спектр I относится к образцу со шлифованной поверхностью, 2 – к этому же образцу после обработки его поверхности факелом кислородно-водородного пламени, 3 – к образцу с полированной поверхностью. Интенсивный пик при $\nu \approx 85\text{ см}^{-1}$ наблюдается для шлифованной поверхности кварцевого стекла, его величина сильно уменьшается после обработки поверхности факелом кислородно-водородного пламени, и он практически отсутствует в КР-спектре полированной пластины. Сильная зависимость I_{85} от состояния поверхности указывает на то, что вызывающие этот пик структурные образования сосредоточены в тонком, механически нарушенном поверхностном слое кварцевого стекла, а его небольшая ширина указывает на их кристаллическую природу.

Для выяснения влияния зон поверхностного слоя на величину I_{85} в КР-спектре кварцевого стекла проводили химическое травление образ-

цов с полированной и шлифованной поверхностями. Характерные результаты приведены на рис. 3. Видно, что I_{85} в КР-спектре шлифованной пластины быстро уменьшается при удалении слоя толщиной 2–5 мкм, после чего эта величина становится минимальной и составляет $I_{85}^{\text{min}} \approx 6$ отн. ед. Дальнейшее травление шлифованного образца приводит к монотонному возрастанию I_{85} , причем после удаления ≈ 12 мкм поверхностного слоя I_{85} превышает начальный (до травления) уровень. Для полированной поверхности исходная величина I_{85} намного меньше, чем для шлифованной, и после удаления тонкого поверхностного слоя на первом этапе травления I_{85} становится близкой к 0 и не изменяется при последующей химической обработке.

Такое поведение зависимости $I_{85}(h)$, по-видимому, связано с тем, что на первом этапе химического травления образцов удаляется сильно нарушенная поверхностная зона, содержащая сколотые в ходе механической обработки микрочастицы кварцевого стекла, обладающие высокой концентрацией структурных дефектов. При этом шлифованная поверхность в силу намного большей глу-

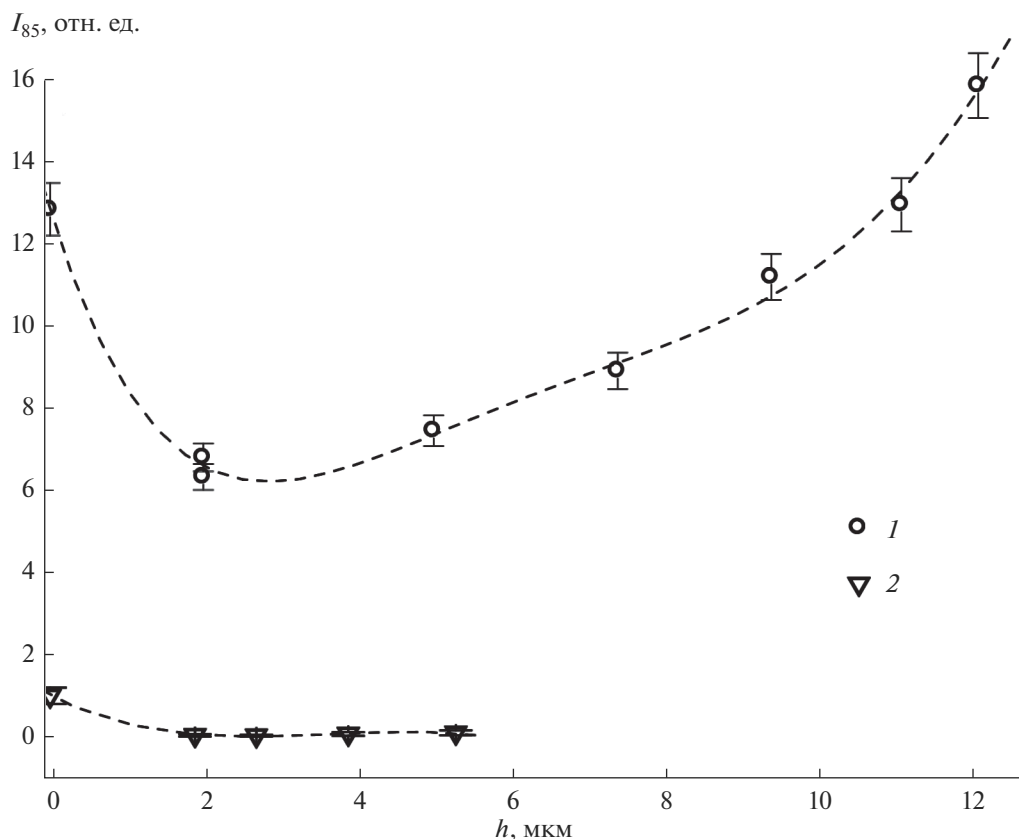


Рис. 3. Зависимости интенсивности пика 85 см^{-1} в КР-спектре шлифованной (1) и полированной (2) пластин из кварцевого стекла КУ-1 от толщины удаленного поверхностного слоя.

бины рельефа удерживает гораздо большее число таких микрочастиц. Это объясняет большую разницу в I_{85} для поверхностей с различной шероховатостью. Увеличение I_{85} при дальнейшем травлении поверхности кварцевого стекла возможно, если в ходе механической обработки созданы до-

статочно глубокие зародыши структурных образований, которые затем развиваются при химическом травлении. Такая ситуация, по-видимому, имеет место в нарушенном поверхностном слое, возникающем после шлифовки – по данным [4], глубина поверхностных дефектов (трещин) при данной шероховатости и размере зерен абразива достигает 18–20 мкм. После полировки глубина (и, соответственно, дефектность) поверхностного слоя гораздо меньше, поэтому I_{85} при травлении полированной поверхности кварцевого стекла не изменяется, но существенно увеличивается при травлении шлифованной.

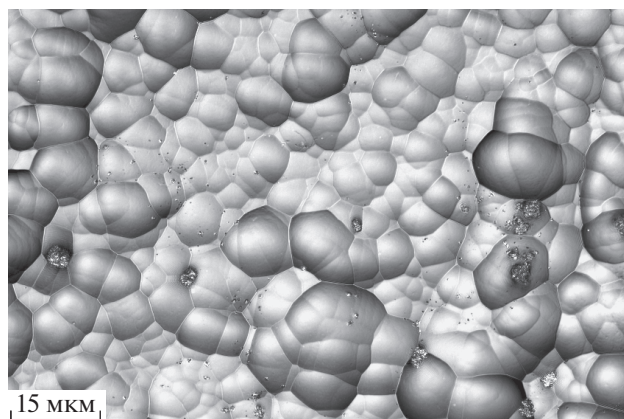


Рис. 4. Состояние шлифованной поверхности кварцевого стекла после удаления $\sim 15\text{ мкм}$ поверхностного слоя.

Для выявления природы структур, обуславливающих пик при 85 см^{-1} в КР-спектре, проведено исследование поверхности с помощью лазерного микроскопа-профилометра. На рис. 4 приведена фотография, полученная на лазерном микроскопе, которая демонстрирует состояние поверхности пластинки после удаления $\sim 15\text{ мкм}$ поверхностного слоя. На снимке хорошо видны области поверхностных дефектов размером 1–3 мкм, возникшие при химическом травлении.

Для их идентификации наряду с данными спектроскопии КР использовались результаты

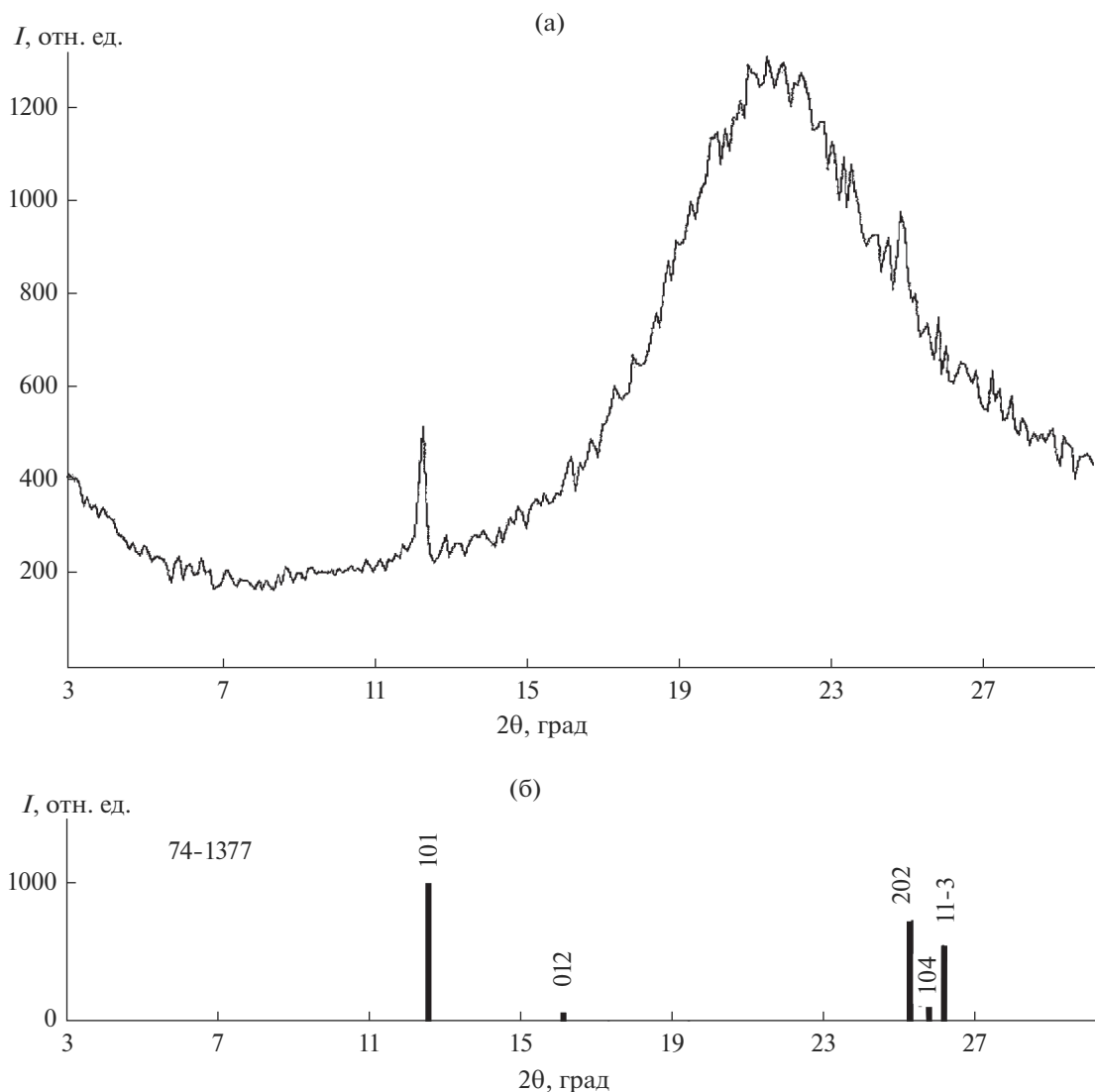


Рис. 5. Дифрактограмма шлифованной пластины из кварцевого стекла КУ-1 и штрих-диаграмма $H_8Si_8O_{12}$ из базы данных PDF-2.

РФА. На рис. 5 приведена дифрактограмма шлифованной пластины из кварцевого стекла КУ-1, где отчетливо видны рефлексы при углах $2\theta = 12.4^\circ$ и $2\theta = 25.1^\circ$. Сопоставление этих рефлексов со штрих-диаграммой гидроксированного кремнезема $H_8Si_8O_{12}$, взятой из базы данных PDF-2 (рис. 5), позволило с большой вероятностью отнести обнаруженную фазу к этому соединению. Этот вывод подтверждается данными КР-спектроскопии: согласно [5], в КР-спектре $H_8Si_8O_{12}$ имеется линия 84 см^{-1} . Кристаллическая структура гидроксированного кремнезема $H_8Si_8O_{12}$ [6] показана на рис. 6.

Полученные в настоящей работе данные не позволяют однозначно установить механизм образования $H_8Si_8O_{12}$ в данных условиях. Возмож-

но, он образуется в ходе механо-химической обработки при гидроксировании поверхности трещин путем взаимодействия двух кремнекислородных кольцевых структур с четырьмя атомами кремния в каждом. Возможность протекания таких процессов показана в работе [7].

Для проверки сделанного вывода о природе обнаруженного структурного образования был проведен отжиг глубоко протравленной пластины при температуре 950°C . Температура отжига выбиралась исходя из границы температурной устойчивости $H_8Si_8O_{12}$, равной, согласно [8], 850°C . Зависимость I_{85} от времени отжига приведена на рис. 7. Как и ожидалось, в ходе отжига имело место уменьшение I_{85} , вызванное уменьшением концентрации $H_8Si_8O_{12}$. Однако, как видно из рис. 7,

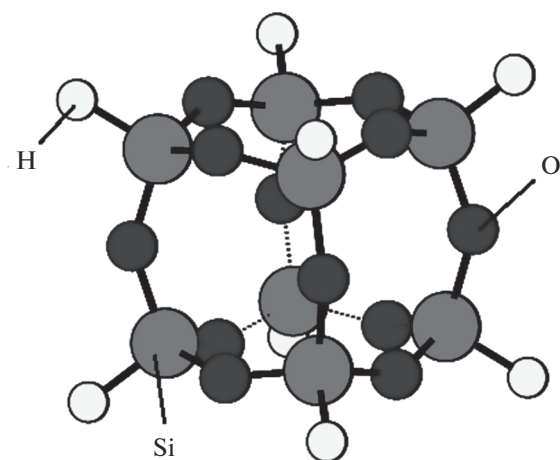


Рис. 6. Кристаллическая структура $H_8Si_8O_{12}$.

величина I_{85} уменьшилась не до нуля, а до минимального уровня, достигнутого после первого этапа химического травления. Это может свидетельствовать о том, что образовавшиеся при химическом травлении микрокристаллы $H_8Si_8O_{12}$

внедряются в кварцевое стекло на достаточно большую глубину и не разрушаются при данных условиях отжига. Если после такого отжига пластина вновь подвергалась травлению, то I_{85} сразу увеличивалась до уровня, предшествующего отжигу, что свидетельствует о восстановлении $H_8Si_8O_{12}$ при гидроксировании поверхности кварцевого стекла в водной среде.

По отношению к структуре кварцевого стекла, представляющей собой пространственную неупорядоченную сетку кремнекислородных тетраэдров, микрокристаллы $H_8Si_8O_{12}$ можно считать дефектами, нарушающими однородность этой структуры. Их возникновение и развитие при химическом травлении шлифованной поверхности кварцевого стекла может существенно влиять на внутреннее трение в приповерхностном слое кварцевого стекла и ограничивать характеристики высокодобротных механических резонаторов. В современном приборостроении (например, в волновых твердотельных гироскопах) применяют механические резонаторы, выточенные из кварцевого стекла, с добротностью 10^7 и выше, причем удаление поверхностного нарушенного слоя обычно проводят химическим способом. Нали-

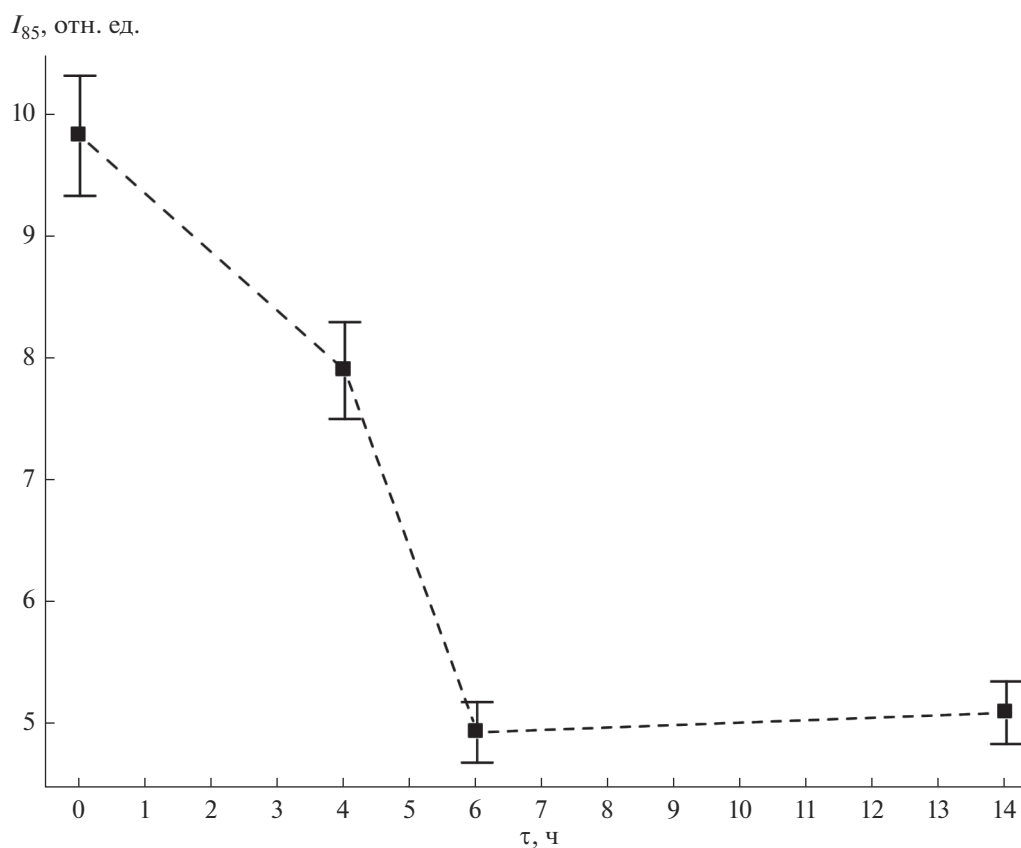


Рис. 7. Зависимость интенсивности пика 85 см^{-1} от времени отжига шлифованной пластины из кварцевого стекла KV-1.

чие в материале структурных неоднородностей существенно снижает добротность резонаторов, что необходимо учитывать при разработке технологии изготовления таких приборов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При химическом травлении шлифованной поверхности кварцевого стекла (как содержащего гидроксильные группы, типа КУ-1, так и безводного, типа КС4В) происходит формирование и развитие глубоко внедренных в поверхность кристаллических образований $H_8Si_8O_{12}$. Их наличие проявляется в виде узкого пика в спектре КР вблизи $\approx 85 \text{ см}^{-1}$, в виде рефлексов $2\theta = 12.4^\circ$ и $2\theta = 25.1^\circ$ на дифрактограмме кварцевого стекла, они также обнаруживаются при микроскопическом исследовании поверхности. Образования такого рода создают структурные неоднородности в поверхностном слое кварцевого стекла и могут увеличивать в нем внутреннее трение, что следует учитывать при разработке технологии производства высокодобротных резонаторов из кварцевого стекла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Ю.Д. Ивакина за помощь в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Physics and Technology of Amorphous SiO_2 / Ed. Devine R.A.B. N.Y.: Plenum Press, 1988.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1031-0>
2. Wood R.M. Selected Papers on Laser Damage in Optical Materials. Bellingham SPIE Optical Engineering Press, 1990.
3. Skuja L. Optical Properties of Defects in Silica // Defects in SiO_2 and Related Dielectrics: Science and Technology / Eds Pacchioni G. et al. NATO Science Series. Series II: Mathematical and Physical Chemistry. Dordrecht: Springer, 2000. V. 2.
https://doi.org/10.1007/978-94-010-0944-7_3
4. Miller P.E., Suratwala T.I., Wong L.L., Feit M.D., Menapace J.A., Davis P.J., Steele R.A. The Distribution of Subsurface Damage in Fused Silica // Proc. SPIE. 2005. V. 5991. P. 599101.
<https://doi.org/10.1117/12.638821>
5. Marcolli C., Calzaferri G. Review Monosubstituted Octasilasesquioxanes // Appl. Org. Chem. 1999. V. 13. P. 213–226.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199904\)12:4<213::AID-A0C841>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199904)12:4<213::AID-A0C841>3.0.CO;2-G)
6. Handke B., Jastrzebski W., Kwasny M., Klita L. Structural Studies of Octahydrodoctasilasesquioxane – $H_8Si_8O_{12}$ // J. Mol. Struct. 2012. V. 1028. P. 68–72.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.06.033>
7. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. The Role of Water Fluid in the Formation of Fine-Crystalline Oxide Structure // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 42. № 3. P. 419–424.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.007>
8. Nicholson K.T., Zhang K.Z., Banaszak Holl M.M., McFeely F.R. Reflection-Absorption Infrared Investigation of Hydrogenated Silicon Oxide Generated by the Thermal Decomposition of $H_8Si_8O_{12}$ clusters // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 11. P. 9043–9048.
<https://doi.org/10.1063/1.1469662>