

DOI:10.3969/j.issn.1001-4551.2019.12.013

典型铁电功能材料加工技术现状及展望^{*}

王景坡¹, 凌 洋², 袁巨龙², 杭 伟^{2*}, 张韬杰²

(1. 国营芜湖机械厂, 安徽 芜湖 241000; 2. 浙江工业大学 特种装备制造与
先进加工技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要:针对铁电功能材料硬度低、脆性大、易破损、加工效率低, 很难满足高效超精密加工的要求的问题, 选取了三硼酸锂、硫化锌、硒化锌、碲锌镉等几种典型铁电材料, 通过调研国内外最新的研究成果, 对其加工原理、方法等进行了深入的分析研究。研究结果表明: 随着游离磨料研抛、固结磨料研抛、单点金刚石超精密车削、数控抛光等技术广泛应用于铁电材料的加工中, 铁电材料的面型精度、表面质量和加工效率得到了进一步的提升, 其应用前景看好。

关键词: 铁电材料; 压电性质; 热释电性质; 软脆晶体; 加工现状及展望

中图分类号: TH16

文献标识码: A

文章编号: 1001-4551(2019)12-1298-05

Current status and perspective of processing technology for typical ferroelectric functional materials

WANG Jing-po¹, LING Yang², YUAN Ju-long², HANG Wei², ZHANG Tao-jie²

(1. The State-run Wuhu Machining Factory, Wuhu 241000, China;

2. Key Laboratory E&M, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Aiming at the problem that ferroelectric functional materials has many scarcities in the aspects of low hardness, extreme brittleness, easy breakage, low processing efficiency, difficult to meet the requirements of high efficiency and ultra precision machining, the typical ferroelectric materials i. e. lithium triborate, zinc sulfide, zinc selenide and cadmium zinc tellurium were selected to make a deeply analysis on the machining principle and methods of themselves via the available research result from domestic and abroad. The results indicated that the profile accuracy, surface quality and machining efficiency of ferroelectric materials have been sudden improved with the application of lap-polishing method for free and fixed abrasive, single point diamond turning (SPDT) and ultra-precision fly cutting, their application prospect have been obviously promoted.

Key words: ferroelectric materials; piezoelectric; pyroelectric; soft and brittle crystal; machining current status and perspective

0 引 言

由于铁电晶体材料自身独特的光学、电学和机械性能, 在众多领域中发挥着重要作用^[1-5]。将铁电材料中的性能综合在一起, 或者将铁电技术同半导体等其

他技术结合在一起形成的集成铁电材料有着更为强大的功能。目前, 国内外的研究主要集中在以下几个方面: (1) 由体材料组成的器件向薄膜器件过渡; (2) 由分立器件向集成化器件发展开发; (3) 将铁电性同其他性能结合, 包括可以实现磁电互控的具备多种初级

收稿日期: 2019-02-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51605440, 51575492); 中国博士后科学基金资助项目(2017M621966); 浙江省公益技术研究项目(LGG19E050021)

作者简介: 王景坡(1977-), 男, 山东阳谷人, 硕士研究生, 主要从事机械制造方面的研究。E-mail: jing7260@sina.com

通信联系人: 杭伟, 男, 讲师, 硕士生导师。E-mail: whang@zjut.edu.cn

铁性的多铁材料,以及可以通过铁电极化调控材料内部电阻的铁电阻变材料。

目前,大多数铁电材料在研磨与抛光加工时存在下列迫切需要解决的问题^[6-8]:(1)由于晶体的强各向异性,研磨、抛光过程中晶片温度的变化及受力分布不均匀,导致晶片表面出现裂纹甚至开裂;(2)作为典型的脆性材料,研磨抛光过程中易产生裂纹和崩边、亚表面损伤等缺陷;(3)由于硬度低,易发生加工表面被磨料等杂质颗粒划伤和磨粒嵌入等损伤,难以在后续加工中消除;(4)机械去除作用和磨料摩擦接触机理尚未明确,材料去除机理复杂;(5)持续加工过程中,工艺稳定性和持续加工效率有待提高。

另外,晶体本身的物理性质也给晶体加工造成困难,难以实现产业化生产。常见的铁电材料主要有三硼酸锂、硫化锌、硒化锌、碲锌镉等,传统的车削、磨削技术很难达到加工技术要求,一般采用研磨、抛光、超精密磨削等工艺来获得理想的加工表面。

本文将针对这几种典型铁电材料加工现状进行分析。

1 典型铁电材料的加工现状

1.1 三硼酸锂晶体的加工状况

三硼酸锂晶体(LiB_3O_5 ,简称 LBO)如图 1 所示^[9-10]。

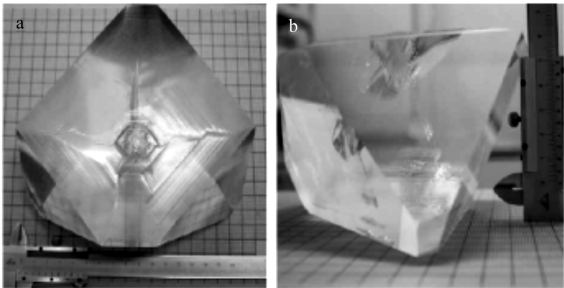


图 1 LBO 晶体

因其具有宽的透明波段、光学均匀性好、内部包络少等特点,可应用于医药和工业用途的 Nd:YAG 激光,Cr:LiSAF 激光的二倍频、三倍频器件,光学参量放大器(OPA)与光学参量振荡器(OPO)等领域^[11]。LBO 晶体每个面热膨胀系数各向异性均存在严重的差异,必须尽量减少各道工序中机械应力造成的损伤。LBO 晶体的表面质量直接影响了器件质量和使用寿命,因其质软、脆性,增加了超精密加工的难度。目前,LBO 晶体的加工工艺复杂、成本高、效率低,加工后表面质量欠佳。

20 世纪 90 年代,PROCHNOW E 等^[12]用人工手抛 LBO 晶体,经长时间加工后,获得的表面粗糙度一般,

而且加工效率低,非常依赖于操作人员的工作经验。

随着超精密加工技术的发展,游离磨料加工技术被应用 LBO 的加工中。李军等^[13]将 LBO 晶体经过定向切割、粗磨、精磨、机械抛光等加工工艺后,用化学机械抛光的方法对 LBO 进行了超精密加工,并对抛光垫、抛光粉进行了研究,发现当使用聚氨酯盘和 SiO_2 胶体进行化学机械抛光之后能获得超光滑 LBO 晶体表面,其表面粗糙度值可降低为 0.3 nm。

利用田口方法对 LBO 化学机械抛光的抛光参数进行研究,在适当的加工条件下,LBO 的表面微观损伤很少。

其抛光后的 LBO 晶体表面如图 2 所示。

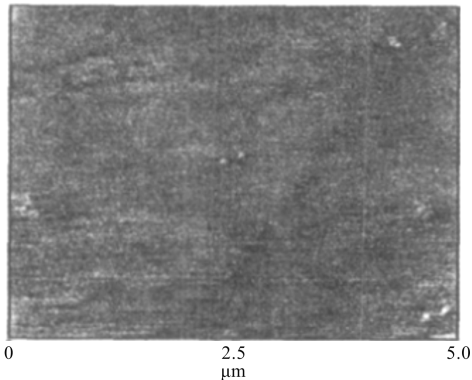


图 2 化学机械抛光后的 LBO 晶体表面

因此,本文利用游离磨料对 LBO 晶体进行化学机械抛光,效率高且加工精度高,加工质量和稳定性好。化学机械抛光技术的应用,带来了 LBO 晶体产业化加工质的飞跃,避免了 LBO 传统加工中对操作人员加工经验的依赖。

在游离磨料抛光 LBO 取得一定进展后,国内研究人员将研究重心转向了固结磨料加工技术。

固结磨料研磨/抛光垫制备过程如图 3 所示。

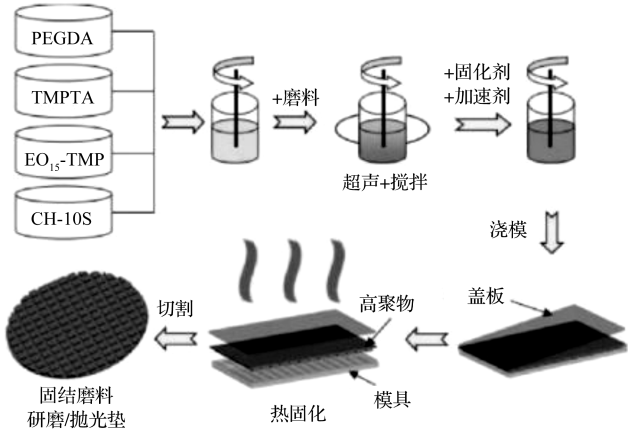


图 3 固结磨料研磨/抛光垫制备工艺

李标等^[14]运用了固结磨料抛光技术,有效地提高

了 LBO 的加工效率和表面质量,在此基础上研究了无磨料抛光液的 pH 值调节剂和最优值及最佳固结磨料抛光垫的基体硬度和磨料浓度等参数,探索了装夹方式和工艺参数对 LBO 晶体抛光平面度的影响。此外,王文泽等人^[15]在此基础上提出了非水基抛光液固结磨料抛光技术,研究了用不同酸性水基抛光液中 pH 调节剂和 pH 值,对 LBO 抛光后表面粗糙度和材料去除率的影响,其中 LBO 晶体获得最低的表面粗糙度 S_a 值可达 0.32 nm。

1.2 硫化锌晶体的加工状况

硫化锌(ZnS)晶体在 0.4 μm ~ 12 μm 的红外波段拥有优异的透过率,且吸收损耗很低^[16-18],因此被广泛应用于制作导弹整流罩、激光器和红外夜视仪窗口。加拿大和美国已将 ZnS 用于 Learjet 飞机和蓝盾吊舱的红外窗口。随着激光技术及微电子技术的不断发展,对 ZnS 光学元件的表面质量越来越高,至少要达到纳米级别^[19]。由于材质脆性大、硬度低,硫化锌晶体在车削加工时的表面粗糙度难以控制。实验证明:硫化锌在车削加工时要获得光学级表面,使用的车削加工设备主轴精度需高于 2.5 nm。其加工后的表面粗糙度与切削深度、进刀速度等因素有关。

2012 年陈琦等人^[20]将数控抛光技术应用于加工 $\phi 35$ mm 的 ZnS 晶圆,获得了高质量的表面光洁度,同时也能保证良好的面型精度。通过优化抛光粉组成和改变抛光膜层,ZnS 材料的表面光洁度可以达到Ⅲ级以上,非球面面型精度可到 0.2 μm ,中心偏差率可低于 1 μm 的程度。但该方法加工太过复杂,稳定性低,还需要不断改进。

武磊等^[21]利用微波离子源作为抛光源,使用的离子刻束机如图 4 所示。



图 4 离子束刻蚀机

研究人员采用离子束刻蚀机对 ZnS 样片进行均匀

的刻蚀,同时降低其表面粗糙度。在对 ZnS 刻蚀速率及表面粗糙度的影响因素的研究基础上,通过改变离子束能量、离子束流大小及离子束入射角度等因素,发现在离子束能量为 400 eV、离子束流为 35 mA、入射角度为 45°时,ZnS 的刻蚀速率最佳,且表面粗糙度下降到 0.23 nm。

随着单点金刚石超精密车削技术 (SPDT) 的不断完善,这种高精度、高效率的加工方法被用于加工一些复杂的光学元器件^[22-23],从而解决了传统磨削及抛光的不足之处。哈尔滨工业大学的曹志民、宗文俊等人^[24]利用超精密数控加工机床,对 ZnS 材料进行了加工。其在一系列相关理论及模型推导的基础上,建立了 ZnS 晶体材料的临界未变形切屑厚度的预测模型,应用该模型深入研究了 ZnS 的超精密斜角切削工艺,对 ZnS 晶体的加工技术的进步作出了很大的贡献。

南京航空航天大学黄建东等人^[25]利用固结磨料抛光加工 ZnS,研究了磨粒的种类及粒径和基体类型对硫化锌固结磨料的抛光影响。经过了一系列优化实验,其发现用粒径为 2 μm ~ 4 μm 的金刚石磨粒、A 类基体的加工效果最好,并通过正交试验优化了加工参数,将 ZnS 的表面粗糙度 S_a 降低到 2.7 nm,且表面质量较好,无明显划痕和凹坑出现。

1.3 硒化锌晶体的加工状况

硒化锌(ZnSe)具有优异的理化性质,被广泛应用于波导调制器、光探测器及半导体激光器等^[26-28],同时它也是优异的红外材料,作为红外透镜、红外热像仪的制造材料,因此,其加工工艺也受到了广泛的关注。

在传统加工技术的基础上,我国的研究人员通过优化加工工序,来提高 ZnSe 材料的表面平整度、光洁度。张亮等^[29]通过优化选择后的抛光液,并适当调整加工过程中的湿度和温度等参数,采用切割、粗磨、抛光等工艺,获得了高透过率和平整度的 ZnSe 晶体;么艳平等^[30]利用化学机械抛光,对 ZnSe 进行加工,整个工艺分成两步:先是粗磨加工,再分别用毛毡制作抛光模的抛光盘和以沥青、松香制作抛光模的抛光盘进行抛光,抛光液磨粒为氧化铝,并配有过氧化氢和氢氧化钠。在不同 PH 抛光液试验中,经实验发现当抛光液 PH 为 8.5 时,可以获得最好光洁度的 ZnSe。

李淑萍等^[31]利用 SPDT 技术从研究 ZnSe 晶体材料的加工特性入手,成功减少了加工工件微缺陷的产生,并结合相关理论和模型,对材料去除机理进行了相对应的仿真,得到了最佳的 ZnSe 材料镜面车削加工工艺路线,在加工红外光学元器件的道路上迈出了奠基性的一步。

1.4 碲锌镉晶体的加工状况

碲锌镉(CdZnTe,简称 CZT)晶体是良好的室温 X 射线、X 射线探测器材料,同时作为 HgCdTe 外延衬底^[32-33],能使其晶格常数和不同波段的 HgCdTe 外延层达到精确匹配。其中: $x = 0.04$ 时,CZT 广泛用于红外探测器材料 HgCdTe 外延生长的衬底材料; $x = 0.05 \sim 0.4$ 时,被认为是最有潜力的探测器材料^[34-35]。

在国外,CZT 作为外延衬底的研究在日本起步比较早,美国随后展开研究^[36]。CZT 加工一般分为 3 步:先机械研磨,再抛光,最后化学抛光,以此得到高质量的 CZT 材料。化学机械抛光时采用 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 配 0.1% 溴甲醇溶液,最后再用 0.1% 溴甲醇溶液进行腐蚀加工。现在,加工大直径高品质的 CZT 材料技术还处于起步阶段,还需要大量的实验研究,且由于 CZT 抛光、磨削技术不成熟,严重制约了其发展。

相对于发达国家,我国在化合物半导体生长制备及加工方面十分落后,仍需要加强基础性的研究^[37]。在 CZT 晶体生长出来后,对其加工极其重要,高质量、无损伤的材料表面对它的应用前景起到了决定性作用。

在基于国外已有技术的基础上,我国采用机械研磨、化学机械抛光、化学抛光等方法来加工 CZT 材料。加工用的研磨液和抛光液也和国外相仿,但在化学机械抛光时,发现采用溴甲醇溶液会发生富碲现象,不利于红外线的吸收,但用机械抛光,又存在贫碲现象,同样会抑制对红外线的吸收。研究出适合的加工工艺,引起国内不少学者的关注。王可等^[38]采用粒度为 W2.5 的 Al_2O_3 磨料对 CZT 晶片进行了机械抛光,并通过优化选择不同的抛光参数,获得了理想的粗糙度和高去除率目标,同时用不同的化学试剂,如硫酸、硝酸、氢氧化钠等,配置了不同浓度的无磨粒抛光液,研究发现,当抛光液和 CZT 晶体表面发生化学反应产生难溶解的钝化膜,并且钝化膜的生成速度与抛光垫去除它的速度相等时,才能高效率地得到高质量的 CZT 晶体表面;李岩等^[39]也对 CZT 进行了游离磨料加工,研究了 CZT 晶体表面质量和材料去除率因素,通过实验对比不同的磨粒种类、磨粒的粒度、研磨机的主轴转速、研磨压力和抛光液流量,得到了最佳的加工参数,并根据摩擦学原理及二体磨料 & 三体磨料的去除机制,建立了游离磨料的去除及磨粒嵌入机制,制定了 3 种加工工艺,并对其优、缺点进行了对比。

另外,在其他加工方法研究上,石广丰等^[40]运用晶体材料的脆塑转变理论,建立了碲锌镉晶体材料生长晶面上的脆塑转变临界切削深度模型,并进行了弧

形槽结构的检测和分析,获得了其脆塑转变临界切削深度数值,试验确定了切削单晶碲锌镉材料时的最佳飞切晶向,实现了一整套晶体材料的超精密飞切减薄加工。

碲锌镉晶片超精密飞切铣削弧形槽试验如图 5 所示。



图 5 碲锌镉晶片超精密飞切铣削弧形槽试验

2 结束语

目前,对铁电材料的超精密加工技术研究还不成熟,国内高校及相关单位还处于试验研发阶段,还未形成成熟的高效率加工铁电材料的加工工艺路线及其理论体系。

随着对铁电材料表面加工质量的不断提高,在社会需求及政府大力支持下,铁电材料的加工技术还有很大的提升空间。

参考文献(References):

- [1] 胡 婷,阚二军.低维铁电材料研究进展[J].物理学报,2018,67(15):221-233.
- [2] 殷 江,袁国亮,刘治国.铁电材料的研究进展[J].中国材料进展,2012,31(3):26-38.
- [3] 雷淑梅,匡同春,白晓军,等.压电陶瓷材料的研究现状与发展趋势[J].佛山陶瓷,2005,15(3):36-39.
- [4] 郭 琳,刘 会.铁电材料研究的背景及现状分析[J].重庆交通大学学报,2007,26(4):151-155.
- [5] 孟令健,王 鹏,李 雷.铁电薄膜材料综述[J].科技信息,2011(15):49-50.
- [6] 李云林.LBO 晶体加工过程中开裂等问题的讨论[J].山东半导体技术,1994(3):32-33.
- [7] 邹新禧.超强吸水剂[M].2 版.北京:化学工业出版社,2001.
- [8] 凌 辉,沈上越,范力仁,等.伊利万/丙烯酸-丙烯酰胺高吸水复合材料的研制[J].功能材料,2007,38(3):446-450.
- [9] 赵书清,张红武,黄朝恩,等.非线性光学新晶体三硼酸锂的生长、结构及性能[J].人工晶体学报,1989(1):9-17.
- [10] 傅佩珍,王俊新,胡章贵,等.紫外非线性光学晶体三硼

- 酸铽的生长和性能[J], 人工晶体学报, 1999, 28(3): 215-218.
- [11] 胡章贵, 吴以成. 非线性光学晶体 LiB_3O_5 研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 12-17.
- [12] PROCHNOW E, EDWARDS D F. The precision hand polishing of BBO and LBO[J]. **Applied optics**, 1998, 37(34): 8130.
- [13] 李 军, 朱永伟. LBO 晶体的超精密加工工艺[J]. 功能材料, 2008, 12(39): 2088-2090, 2094.
- [14] 李 标. 软脆晶体 LBO 的固结磨料抛光研究[D]. 南京: 南京航空航天大学机电学院, 2013.
- [15] 王文泽. LBO 晶体非水基抛光液固结磨料抛光的基础研究[D]. 南京: 南京航空航天大学机电学院, 2015.
- [16] 李亚玲, 王玉红, 甄崇礼. 纳米硫化锌的制备及光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1890-1892.
- [17] 李云峰, 兰尧中. 纳米硫化锌的制备与应用状况[J]. 湿法冶金, 2007, 26(3): 123-127.
- [18] 胡服全, 李鹏飞. 激光扫描建模在开孔圆柱壳轴压屈曲中的应用[J]. 压力容器, 2018, 35(7): 1-6, 12.
- [19] 朱孟钦, 李春忠, 胡黎明. 细颗粒硫化锌的制备及其研究进展[J]. 化工进展, 1996(6): 31-36.
- [20] 陈 琦, 付秀华, 贾宗合, 等. 硫化锌晶体加工工艺技术研究[J]. 长春理工大学学报, 2013, 36(3-4): 3-4.
- [21] 武 磊, 刘卫国, 蔡长龙, 等. ZnS 离子束抛光过程中的粗糙度演变[J]. 西安工业大学学报, 2014, 43(12): 947-952.
- [22] 李荣彬, 孔令豹, 张志辉, 等. 微结构自由曲面的超精密单点金刚石切削技术概述[J]. 机械工程学报, 2013, 49(19): 144-155.
- [23] 康 战, 聂凤明, 刘劲松, 等. 单点金刚石精密数控车削加工技术及发展前景分析[J]. 光学技术, 2010, 36(2): 163-167.
- [24] 曹志民. 硫化锌晶体的超精密车削加工技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学机械工程学院, 2015.
- [25] 黄建东. 硫化锌晶体固结磨料抛光研究[D]. 南京: 南京航空航天大学机电学院, 2016.
- [26] 张玉兰, 卢利平, 臧春和, 等. 硒化锌晶体加工工艺研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 612-615.
- [27] 王大鸷, 崔 励, 曹传宝. 微乳液法制备不同形貌低维硒化锌纳米晶[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(3): 470-473.
- [28] 纪世华. 军用光电设备红外窗口技术及发展[J]. 应用光学, 1996, 17(2): 8-14.
- [29] 张 亮, 李建东. ZnSe 晶体加工工艺研究[J]. 长春理工大学学报, 2003, 26(4): 67-69.
- [30] 么艳平, 张玉兰, 李长江, 等. ZnSe 多晶化学机械抛光研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(6): 1378-1382.
- [31] 李淑萍. ZnSe 晶体单点金刚石车削加工技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学机械工程学院, 2017.
- [32] 张振宇, 郭东明, 康仁科, 等. 软脆功能晶体碲锌镉化学机械抛光[J]. 机械工程学报, 2008, 44(12): 215-225.
- [33] 李 霞, 褚君浩, 李陇遐, 等. 室温 CdZnTe 核辐射探测器研究进展[J]. 半导体技术, 2008, 33(11): 941-946.
- [34] 陆 敏, 张建国, 沈先荣. 碲锌镉半导体探测器的研究进展[J]. 海军医学杂志, 2007, 28(4): 372-374.
- [35] 黄 晖, 潘顺臣, 姬荣斌. 射线探测用碲锌镉晶体及其器件研究[J]. 发光学报, 2005, 26(6): 807-812.
- [36] 张 梅, 黄 晖. 碲锌镉晶片的机械化学磨抛分析[J]. 红外技术, 2008, 30(2): 111-113.
- [37] 彭 兰, 王林军, 闵嘉华, 等. 碲锌镉晶片机械研磨和机械抛光工艺研究[J]. 功能材料, 2011, 5(42): 880-887.
- [38] 王 可. 碲锌镉晶体基片抛光工艺的实验研究[D]. 大连: 大连理工大学机械工程学院, 2008.
- [39] 李 岩. 碲锌镉晶体研磨与磨削的试验研究[D]. 大连: 大连理工大学机械工程学院, 2008.
- [40] 石广丰, 史国权. 碲锌镉晶片的超精密飞切减薄工艺研究[J]. 制造业自动化, 2018, 40(4): 11-13.

[编辑: 周昱晨]

本文引用格式:

王景坡, 凌 洋, 袁巨龙, 等. 典型铁电功能材料加工技术现状及展望[J]. 机电工程, 2019, 36(12): 1298-1302.

WANG Jing-po, LING Yang, YUAN Ju-long, et al. Current status and perspective of processing technology for typical ferroelectric functional materials[J]. Journal of Mechanical & Electrical Engineering, 2019, 36(12): 1298-1302.

《机电工程》杂志: <http://www.meem.com.cn>