doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20160809001

基于分子动力学仿真的纳米胶体射流抛光材料去除机理

王 星¹,张 勇²,徐 琴¹,崔仲鸣¹,张飞虎²

(1.河南工业大学 机电工程学院,郑州 450001; 2.哈尔滨工业大学 机电工程学院,哈尔滨 150001)

摘 要:利用分子动力学模拟了纳米SiO₂颗粒与单晶硅(100)表面的碰撞过程,以此来分析纳米胶体射流抛光的材料去除机理。仿真结果显示:粒径为7 nm的SiO₂颗粒其速度在50 m/s时,与单晶硅工件表面的碰撞作用不会引起工件表面的原子排布的变化;而若要使碰撞对单晶硅工件表面原子排布产生影响,纳米SiO₂颗粒的速度需大于250 m/s。以单晶 硅工件为加工对象进行了纳米胶体射流抛光加工试验。利用激光拉曼光谱对加工前后单晶硅工件表面原子排布状况 进行了比较,其结果与分子动力学仿真结果吻合。利用X射线光电子能谱,研究了加工前后纳米SiO₂颗粒与单晶硅工 件表面原子之间化学键的变化。通过仿真和试验得出:纳米胶体射流抛光中,纳米颗粒碰撞所产生的机械作用不能 直接去除工件材料,材料的去除是纳米颗粒与工件表面之间机械作用和化学作用的共同结果。

关键词:机理;纳米胶体;射流抛光;分子动力学

中图分类号: TG580.692

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2017)01-0016-10

Material Removal Mechanism of Nanoparticle Colloid Jet Polishing Based on Molecular Dynamics Simulation

WANG Xing¹, ZHANG Yong², XU Qin¹, CUI Zhong-ming¹, ZHANG Fei-hu²

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001; 2. School of Mechatronic Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: The material removal mechanism of the nanoparticle colloid jet polishing was investigated by the molecular dynamics simulation of the collision between the SiO_2 nanoparticle and single crystal silicon workpiece (100). The simulation results show that the collision between the 7 nm nanoparticle with velocity of 50 m/s and the single crystal silicon workpiece cannot change the atom arrangement of the workpiece. When the velocity of the nanoparticle is higher than 250 m/s, the atom arrangement of the single crystal silicon workpiece can be changed. The machining of the nanoparticle colloid jet polishing process on the single crystal silicon workpiece was experimentally investigated. The atom arrangement of the single crystal silicon workpiece was characterized by laser Raman spectroscopes. The results is in good agreement with that of the molecular dynamics simulation. The chemical bonds between the SiO_2 nanoparticle and the single crystal silicon atoms were also been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Both the simulated and experimental results show that the mechanical effects of nanoparticles during the nanoparticle colloid jet polishing process cannot remove the workpiece material directly. The removal of the material is the combined influence of the mechanical effect and chemical effect between the nanoparticles and the workpiece.

Keywords: mechanism; nanoparticle colloid; jet polishing; molecular dynamic

收稿日期: 2016-08-09; 修回日期: 2016-12-06

网络出版日期: 2017-01-04 14:26; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170104.1426.004.html

通讯作者: 王星(1982—), 男(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 精密与超精密加工技术; E-mail: wangxing@haut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(50805039); 河南省教育厅重点科研项目(17A460009)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(50805039) and Key Research Project of Education Department of Henan Province(17A460009)

引文格式: 王星, 张勇, 徐琴, 等. 基于分子动力学仿真的纳米胶体射流抛光材料去除机理[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 16-25. WANG X, ZHANG Y, XU Q, et al. Material removal mechanism of nanoparticle colloid jet polishing based on molecular dynamics simulation[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 16-25.

0 引 言

纳米胶体射流抛光是一种新颖的超精密加工 方法,与传统的磨料射流抛光相比,纳米胶体射 流抛光利用纳米胶体作为工作介质,在兼顾传统 磨料射流抛光优点的同时,更有利于超光滑表面 的加工和形成。目前,对于纳米胶体射流抛光的 材料去除机理还未达成共识,但由于低压下纯水 射流不能对工件材料产生去除¹¹,纳米胶体中纳米 颗粒的作用被公认为是材料去除的关键。针对纳 米胶体中纳米颗粒的作用,已有部分学者进行了 研究。Hoshino通过对使用粒度小于50 nm纳米胶 体抛光液的机械化学抛光过程的研究,得到工件 材料的去除是由于纳米颗粒打破了工件材料表面 原子之间的化学键,最终造成了工件表面原子脱 落的结论^[2]。Mori和Yamamura采用第一性原理研 究了弹性发射加工过程中纳米SiO₂颗粒和单晶硅 工件表面的界面化学反应,得到工件表面材料的 去除是由于纳米颗粒吸附工件表面原子继而通过 拖拽造成被吸附工件原子的脱落这一结论[3-5]。这 一理论还被宋孝宗用来解释纳米胶体射流抛光的 材料去除机理: 整个材料去除过程分为3个步骤: 羟基在纳米颗粒和工件表面上的吸附,纳米颗粒 与工件表面之间的键合以及纳米颗粒对工件表面 原子的拖拽,并通过相关模拟和试验予以验 证[6-8]。郭丹针对抛光过程中纳米颗粒的摩擦力及 离子浓度的影响进行了研究,为纳米颗粒化学键 合作用提供了相关的理论依据[9-10]。

以上研究侧重纳米颗粒与工件表面之间的化 学作用,还有一些学者着重关注纳米颗粒的机械 作用。Tomozawa研究了化学机械抛光过程中工件 表面水合物氧化层的去除过程,认为纳米颗粒的 摩擦作用是其主要因素^[11]。类似的还有Wang在玻 璃抛光加工中的研究,也将材料的去除归因于纳 米颗粒的机械作用^[12]。段芳莉和骆建斌利用分子 动力学对纳米颗粒和单晶硅表面的碰撞过程进行 了研究,仿真结果显示,纳米颗粒以3 000 m/s的 碰撞会使单晶硅表面产生明显的相变^[13-15]。

基于以上分析可以看出,对于超精密加工中 纳米颗粒对工件表面的作用机理的研究,目前主 要集中在两个方面,纳米颗粒的化学作用和纳米 颗粒的机械作用,然而究竟是哪种作用起主导作 用,目前还无定论。纳米胶体射流抛光作为一种 使用纳米颗粒胶体的新兴的超精密加工方法,同 样也存在这样的困惑。所以文中基于分子动力学 仿真,构建了纳米胶体射流抛光加工中纳米颗粒 与工件表面的碰撞模型,进而模拟纳米颗粒与工 件表面相互作用,以期对纳米胶体射流抛光的材 料去除机理进行说明。

1 分子动力学仿真

在纳米胶体射流抛光加工中,纳米胶体溶液 被系统加压并以较高的速度喷射在工件表面,在 这个过程中,纳米胶体溶液中的纳米颗粒与工件 表面发生碰撞。为了了解此碰撞过程,此部分基 于纳米胶体射流抛光的加工条件,构建分子动力 学模型,并对整个机械碰撞过程进行仿真。

1.1 模型的建立

分子动力学模型分为两个部分: 纳米颗粒和 工件。纳米颗粒设定为纳米SiO₂球体,其直径设 定为7 nm, 整个纳米颗粒由11 725个原子组成。 模拟条件设置见表1。纳米颗粒被设定一初始速 度,使其与工件模型发生接触碰撞,初始速度大 小参照文中试验设备的额定压力计算得出,将其 设定为50 m/s。与之配套的工件材质为单晶硅,其 大小设定为25 nm×25 nm×7 nm, 总共由206 942个 原子构成。工件与纳米颗粒接触碰撞的表面为 (100)晶面。工件模型的原子分为3个部分,底部和 侧面的最外层原子为固定原子层,中间为恒温原 子层,内部原子为牛顿原子层。为了模拟工件表 面的不同结构,建立了两种工件表面模型:工件 平面模型(如图1(a)所示)和工件"峰结构"模型(如 图1(b)所示)。工件"峰结构"模型是在平面模型基 础上以四棱锥凸起模拟粗糙表面的尖峰结构。

表 1	分子动	力学模找	\条件设置

Table 1 Conditions setup of molecular dynamic simulation

Factor	Parameter		
	Nano-particles	tersoff	
Potential function	Monocrystal silicon	tersoff	
	Between nano-particle and monocrystal silicon	L-J	
Initial temperature	300 K		
Ensemble	(NVE)		
Boundary condition	x, y: periodic; z: nonperiodic		
Time step	0.5 fs		
Crystal orientation of	(100)		





图1 纳米颗粒和工件模型

Fig.1 Model of nanoparticle and workpiece

1.2 工件平面模型仿真结果

图2所示为单晶硅工件平面模型与SiO。纳米颗 粒碰撞过程的分子动力学模拟(箭头所示为纳米颗 粒运动方向,其入射角度与水平线呈30°夹角)。纳 米颗粒在初始阶段倾斜向工件表面运动(图2(a)),

在t=150 ps时刻与工件表面发生接触碰撞(图2(b)), 随即纳米颗粒便被弹起,离开工件表面(图2(c))。 在对图2各图中工件表面碰撞接触区域原子状况和 纳米颗粒形态的比较中可以看出,工件表面碰撞 接触区域原子排列没有明显变化。结果说明,在



图 2 纳米颗粒和工件平面模型碰撞前后原子位置排布 Fig.2 Atom position during the collision between nanoparticle and flat surface

纳米胶体射流抛光冲击下,纳米颗粒的动能较 小,不能在工件平面模型的接触碰撞区域造成明 显的晶格变化和相变。

1.3 工件"峰结构"模型仿真结果

对纳米SiO>颗粒与单晶硅工件"峰结构"模型 的分子动力学模拟结果如图3所示(箭头所示为纳 米颗粒运动方向,其入射角度与水平线呈30°夹 角)。纳米颗粒在t=66 ps时刻与工件"峰结构"发生 接触碰撞(图3(b)),随即纳米颗粒运动方向改变,

向斜上方飞离工件(图3(c))。

关注图3中"峰结构"的原子位置,发现有个 别原子的位置发生了移动。如图3(c)所示,碰撞 后,有两个原子出现在原本是空间的位置上,而 其它原子的位置未发生明显变化。

图4所示为工件"峰结构"部位碰撞前后立体 结构的变化。从图中也可以看出,工件"峰结构" 部位原子位置在碰撞前后有小幅度变化,碰撞前 处在"峰结构"最尖端的原子和尖端斜下方一原子 的位置发生了变化,这两个原子的位置都处在"峰



(a) Time=3 ps, step=3 000

(b) Time=66 ps, step=66 000

图 3 纳米颗粒和工件峰结构模型碰撞前后原子位置排布

Fig.3 Atom position during the collision between nanoparticle and peak structure



Fig.4 Peak structure before and after collision

结构"表层,如图4(a)所示。其它原子位置基本无 变化,其"峰结构"基本形状碰撞前后均为明显的 四棱锥结构。

通过对模型的观察,能够直观的发现表层原 子的位置变化,但基体内部原子受到观察条件的 限制,容易出现观测误差。为了精确的确定发生 位置变化的原子数目,还可通过比较碰撞接触前 后工件"峰结构"配位数发生变化的原子数目,得 到发生原子排布结构的精确信息。

原子的配位数是与某一中心原子相配位的周 边原子的数目,与晶体结构或晶胞类型有关。原 子的配位数发生变化,说明这个原子或者其周边 的原子受到作用而发生了位置的变化,造成了晶 格的畸变。正常情况下,单晶硅材料原子配位数 为4。在文中模拟过程中,其"峰结构"表层和尖 端原子周边由于缺少相邻的原子,因此这部分原 子的配位数小于4,如果单晶硅材料受到机械作用 发生原子排布结构的变化,则原子的配位数必然 发生变化,造成配位数的升高。

碰撞接触前后原子配位数的统计结果如图5所 示。统计结果显示,"峰结构"原子的配位数在碰 撞接触前后变化很小。配位数为1的原子的数目在 碰撞后减小2,配位数为3的原子的数目在碰撞后 升高2。说明有两个碰撞前配位数为1的原子发生 了位置变化,结合对模型原子位置的观察结果, 可以推出这两个配位数为1的原子位于"峰结构"表 层,其内部原子位置没有发生变化。然而,对于 配位数为1的硅原子,由于仅仅只有一个与之配位 的原子,与正常硅原子相比,缺少3个与之配位的 原子,因而其所受到的其它原子的约束很小,极 易发生位置的变化。另外,从成键方面考虑,配 位数为1的硅原子仅形成了一个共价键,而有3个





Fig.5 Coordination number before and after collision between nanoparticle and peak model

的化学活性,极有可能与其它原子重新形成新的 共价键。所以,在实际情况中,配位数为1的原子 很少存在。配位数为2和4的原子数量没有变化, 配位数大于4的原子数目为0。说明"峰结构"内部 原子都没有因受纳米颗粒的作用而发生位置变 化。由此可以推出,在文中模拟条件下,纳米颗 粒对工件"峰结构"的影响程度是十分微小且可以 忽略的。

通过对50 m/s速度下粒径7 nm SiO₂纳米颗粒 与单晶硅工件表面的碰撞过程的分子动力学仿真 可以看出,无论是平面模型还是"峰结构"模型, 纳米颗粒碰撞所产生的机械作用均不会对碰撞区 域的原子排布造成明显影响。

1.4 不同速度下纳米颗粒与工件表面的碰撞

为了明确纳米颗粒以多高速度与工件表面进 行碰撞时会使工件表面原子位置发生变化,对不 同速度下纳米颗粒与工件表面的碰撞进行分子动 力学模拟。相对于平面结构,"峰结构"所受到的 作用相对集中,更容易发生变形,因此碰撞的工 件模型采用"峰结构"模型。设定直径7 nm的纳米 SiO₂颗粒入射速度分别为200、250、300和 400 m/s,其它模拟参数与先前分子动力学模拟参 数保持相同,所得到的不同速度下纳米颗粒与单 晶硅工件"峰结构"模型碰撞的分子动力学模拟结 果如图6所示(箭头所示为纳米颗粒运动方向,其 入射角度设定为与水平线呈30°夹角)。

由不同速度下纳米颗粒与单晶硅工件"峰结构"模型碰撞的分子动力学模拟结果可以看出,随着纳米颗粒速度的提升,工件模型的"峰结构"因碰撞而产生的变形逐渐变得明显。在纳米颗粒速





图 6 不同速度下纳米颗粒与单晶硅工件模型的碰撞

Fig.6 Collision of nanoparticle and workpiece model under different velocity

度为200 m/s时,纳米颗粒的碰撞还不能使工件模型的"峰结构"发生明显变化。当纳米颗粒速度为250 m/s时,纳米颗粒的碰撞已经能够使"峰结构"发生轻微的变化,碰撞中峰结构顶部原子受到纳米颗粒挤压而变得倾斜,碰撞结束后,"峰结构"尖端部分原子位置发生改变。当纳米颗粒速度为300 m/s时,"峰结构"在碰撞过程中的变形已经变得较为明显,碰撞中"峰结构"尖端接触区域倾斜,碰撞结束后,"峰结构"尖端保持倾斜的状态。当纳米颗粒速度为400 m/s时,纳米颗粒的碰撞使"峰结构"的变形进一步明显,碰撞结束后

如图7所示为不同速度下纳米颗粒与工件碰撞 后"峰结构"原子配位数统计。从统计结果可以看 出,纳米颗粒以200 m/s与工件"峰结构"发生碰撞 时,其配位数发生变化的原子数目还较少,配位 数大于4的原子数目为0,说明纳米颗粒的作用无 法使"峰结构"内部原子发生位置变化。随着纳米 颗粒速度的增加,配位数发生变化的原子数目逐 渐增多,当纳米颗粒速度为250 m/s时,峰结构内



图 7 不同速度下纳米颗粒与工件模型碰撞后"峰结构"原子 配位数统计

Fig.7 Atom coordination number of peak structure after the collision between workpiece and nanoparticle with different velocity

部原子已有原子的位置发生变化。且变形程度随 着纳米颗粒速度的提升不断增大。

通过对不同速度下粒径7 nm的SiO₂纳米颗粒 与单晶硅工件表面碰撞过程的分子动力学仿真可 以看出,若纳米颗粒碰撞所产生的机械作用造成 单晶硅材料的塑性去除,则纳米颗粒的速度需大 于250 m/s。

2 试 验

为了对仿真结果进行验证,进一步明确纳米 胶体射流抛光的材料去除机理,此部分基于纳米 胶体射流抛光的加工过程,进行相关试验。

2.1 试样的制备

制备试样使用自制的纳米胶体射流抛光系统,如图8所示纳米胶体射流加工系统示意图。纳 米胶体射流抛光系统工作压力一般为0.25~5 MPa, 可以在较小的工作压力下实现工件表面的微量去 除,是一种低耗能的绿色加工方法。加工可以选



图 8 纳米胶体射流抛光系统示意图

Fig.8 Schematic diagram of nanoparticle colloid jet polishing system

择不同粒径、不同种类的抛光液作为工作介质,一 般选择纳米SiO2或CeO2抛光液。经过不同加工参 数的加工试验可知^[16],使用10 nm的纳米SiO2抛光 液在2 MPa工作压力下可以以较高的加工效率得到 较好的加工表面质量,因此对于文中加工试验, 各项加工参数条件设定为:抛光液采用平均粒度 为10 nm的纳米SiO2胶体溶液,加工系统压力设定 为2 MPa,喷口直径0.5 mm,喷口距工件表面1 mm (此加工条件下所产生的射流速度约为50 m/s)。采 用定点加工,加工时间1 h。加工结束后,按不同 测试要求对工件表面进行清洗。使用表面轮廓仪 对加工区域进行检测,可以发现加工区域有明显 的材料去除,其加工区域横截面轮廓线呈现出 "W"的形状^[17]。

2.2 试验检测设备

加工完成的试样计划对其加工区域进行激光 拉曼光谱检测试验和X射线光电子能谱仪(XPS)检 测试验。

激光拉曼光谱设备使用法国HORIBA JOBIN YVON公司的JY HR-800型激光拉曼光谱仪,激光 光源使用Ar⁺激光,激光波长设定为458 nm,功率 选择20 mw,采样时间设定为1 min。

使用美国赛墨飞世尔科技有限公司型号为 THERMO的X射线光电子能谱仪,检测区域设定 长轴为400 μm的一个椭圆区域,X射线源为Al Kα源,功率为210 W,采样时间设定为1 min。

2.3 激光拉曼光谱检测

首先对纳米胶体射流抛光加工前后单晶硅工 件表面进行激光拉曼光谱检测,通过对加工前后 单晶硅工件表面的激光拉曼光谱谱峰分析比较, 判断加工中单晶硅材料是否发生相变,进而验证 分子动力学仿真结果,明确纳米颗粒碰撞所产生 的机械作用的影响。

对于试验所使用的单晶硅工件,如果在加工 中工件受到明显的机械作用而产生材料的去除, 则在工件的机械作用区域周边,其原子必然受到 很大的机械作用力,使得这些原子的排布从单晶 硅本来的排布结构:金刚石结构(Si-I相)转变为金 属相(Si-II相)结构,并最终形成非晶态结构^[18]。基 于此,如果在对被加工过的单晶硅工件表面进行 检测时,发现其表面存在非晶态结构,则说明纳 米颗粒的碰撞会产生原子排布结构的变化,并可 能产生工件材料的去除,而如果加工之后工件表 面未出现非晶态结构,则说明纳米颗粒的碰撞不 会产生原子排布的变化,这也验证了分子动力学 模拟的正确性。

单晶硅和非晶态硅是可以通过激光拉曼光谱 检测出来的:单晶硅的激光拉曼光谱谱峰位于 512 cm⁻¹处,非晶态硅的激光拉曼光谱谱峰位置位 于470 cm⁻¹处,通过观察两个位置的激光拉曼光谱 谱峰情况,可说明工件是否有非晶态硅存在。

由于激光拉曼光谱检测对象为单晶硅工件基体,需将抛光液中残留在工件表面的纳米SiO₂颗 粒清理干净。按照电子行业所使用的硅片清洗流 程,用去离子水和HF溶液进行多道工序的清洗, 以去除加工过程中粘附在工件表面的纳米SiO₂颗 粒以及其它污染物。纳米胶体射流抛光加工前和 加工后的工件的激光拉曼光谱如图9所示。

比较加工前和加工后的工件谱图,发现二者 基本无区别。加工前,工件的激光拉曼光谱中只



图 9 纳米胶体射流抛光前后单晶硅工件表面激光拉曼光谱

Fig.9 Laser Raman spectra of the monocrystal silicon surface before and after nanoparticle colloid jet polishing

有一个谱峰,这个谱峰位于512 cm⁻¹处,说明所使 用的单晶硅工件是标准的单晶态结构。加工后工 件的激光拉曼光谱中同样是只有一个单晶硅的谱 峰,没有出现非晶态硅的谱峰。说明纳米胶体射 流加工后,工件表面并没有形成硅的非晶态结构。

通过对纳米胶体射流加工前后工件的激光拉 曼光谱比对,可以推出文中加工条件下,纳米胶 体射流抛光加工不会使单晶硅工件表面产生相 变。由此可以进一步推出,纳米颗粒在速度为 50 m/s的射流带动下与工件表面发生接触碰撞,其 机械作用不会对工件表面原子结构造成明显的影 响。这也从一定程度上证明了纳米颗粒与工件表 面接触碰撞的分子动力学模拟结果。

2.4 X射线光电子能谱仪(XPS)检测

对纳米胶体射流抛光加工后的单晶硅工件表 面进行XPS检测,并将检测结果与浸泡在纳米胶 体抛光液中的工件表面的XPS检测结果相比较, 判断加工中纳米SiO₂颗粒与工件表面之间是否结 合形成新的化学键,说明纳米胶体射流抛光加工 的材料去除过程。

日本学者Mori,Yamamura以及哈工大宋孝宗 在对纳米颗粒去除工件材料过程机理的研究 中^[3-4,6],均认为纳米颗粒对工件表面产生如下作 用:纳米颗粒通过与工件表面通过吸附在其表面 的羟基为桥梁相互结合,发生如下反应:

 $Si - OH + Si - OH \Leftrightarrow Si - O - Si + H_2O$ (1)

而后又在流体的拖拽作用下,纳米颗粒和与 之结合的工件表层原子一起被带离工件表面。整 个过程中,纳米颗粒与工件表层原子的结合是关 键。如果采用XPS检测能够检测到纳米颗粒与工 件表层原子之间形成新的化学键,通过纳米颗粒 的拖拽去除工件表面原子则成为可能。

为了能够较好的识别纳米颗粒与工件表面原 子之间形成的化学键,试验采用对比的方法。将 纳米胶体射流加工后的工件的检测结果与浸泡在 纳米胶体中未经过射流加工的工件的检测结果相 对比,考察二者结果的差异。由于纳米颗粒与工 件表面之间的结合是需要吸收一定的能量才能发 生的,在纳米胶体射流加工中,纳米颗粒的动能 为键合的发生提供能量。而在静止的纳米胶体溶 液中,纳米颗粒只有无规则的布朗运动,难以提 供足够的动能,也就不会发生纳米颗粒与工件表 面之间的键合。由此可以推测,如果经过纳米胶 体射流抛光加工后工件表面的XPS检测结果与未 经过加工的浸泡工件表面有差异,则差异反映的 就是纳米颗粒与工件表面之间的键合。

由于XPS的检测对象为纳米颗粒与工件表层 原子之间的键合,所以附着在工件表面的纳米颗 粒应予以保留,因此仅对加工工件和未加工工件 使用去离子水进行清洗。

如图10所示为所检测的加工工件和未加工浸 泡工件的扫描电子显微镜图像,从图中可以看 出,无论是经过加工的工件还是浸泡的工件,表 面明显附着了纳米SiO₂颗粒。如图11所示为加工 工件和未加工浸泡工件的XPS检测图谱。



(a) Soaked workpiece

(b) Polished workpiece

图 10 加工工件与浸泡工件表面SEM形貌







Fig.11 XPS spectra for polished workpiece and soaked workpiece

由于Si 2p谱峰区域为相关区域,对于这一区 域进行重点分析。为了更好的说明加工工件和浸 泡工件XPS检测图谱的差异,分别对两工件Si 2p 谱峰曲线进行拟合。在加工工件和浸泡工件的表 面,Si单质,SiO₂纳米颗粒,单晶硅表面氧化层 是确定存在的物质,可以先将这3个因素的分峰位 置确定下来,再根据拟合过程中的需要,加入新 的分峰,最终完成谱峰曲线的拟合。这样完成的 Si 2p谱峰拟合曲线中,新加入的分峰所包含的信 息就剔除了Si单质,SiO₂纳米颗粒,单晶硅表面 氧化层因素的影响,成为与SiO₂纳米颗粒与工件 表面原子键合信息相关性更强的分峰。

谱线拟合过程参照前人对单晶硅基底表面及 过渡层的研究。首先,SiO₂纳米颗粒的分峰位 置,参照XPS结合能对照表中数据,将其定位在 103 eV位置处。在L. Martin等人以及F. J. Himpsel 等人的研究中,将过渡区Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺等价态的 Si原子依次定位在99.6、100.7和101.8 eV^[19-20]。完 成拟合的Si 2p和Si氧化物区的XPS检测图谱拟合 曲线分别如图12和图13所示。







图 13 Si氧化物区的XPS检测谱图和拟合曲线 Fig.13 XPS spectra and fitting curves for oxidation Si

在加工工件和未加工浸泡工件XPS谱图中, 拟合后新加入的分峰位置位于Si³⁺谱峰位置左侧, 接近于SiO₂谱峰位置。由此可以推测,这个新谱 峰的出现与纳米颗粒有关。加工工件的新谱峰位 置与浸泡工件相比具有一定的位移,说明两个工 件新谱峰所包含的的化学信息不完全相同。由于 加工工件和未加工浸泡工件其它初始条件相同, 且新谱峰包含信息已经剔除了Si单质、SiO₂纳米颗 粒及单晶硅表面氧化层的影响,所以这个差异必 然来源于由于纳米颗粒碰撞而形成的纳米颗粒和 工件表面之间的结合。这也是加工工件中存在纳 米颗粒和工件表层原子之间键合的一个印证。

通过对纳米胶体射流加工工件和未加工浸泡 工件的XPS检测结果的比对,可以推出,纳米胶 体射流抛光加工中,纳米颗粒在射流带动下与工 件表面发生接触碰撞,引起纳米颗粒和工件表层 原子之间形成新的化学键。

3 分析与讨论

通过模拟和试验,结合其它学者已有的研究

2017年

成果,可以对纳米胶体射流抛光加工的材料去除 机理进行分析。由于低速水流的冲击不能去除工 件表面材料,因此,纳米颗粒的作用是纳米胶体 射流抛光的关键。在加工中,纳米颗粒在射流带 动下,与工件表面发生接触碰撞,产生一系列的 机械作用和化学作用。

针对纳米颗粒碰撞所产生的机械作用,利用 分子动力学模拟,可以得出:直径7 nm的纳米 SiO₂颗粒以50 m/s(纳米胶体射流加工系统工作压 力为2 MPa时所产生的射流速度)的速度碰撞所产 生的机械作用不会对单晶硅工件碰撞区域的原子 排布结构造成影响。只有当纳米颗粒速度达到 250~300 m/s时,单晶硅工件模型的原子排布结构 开始在纳米颗粒的机械作用下出现变形。然而, 在纳米胶体射流加工中,若要使射流的速度达到 250~300 m/s,则系统的压力需要提升至50~ 75 MPa。而目前纳米胶体射流抛光加工中所使用 的系统压力均在5 MPa以下,其射流速度无法带动 纳米颗粒影响工件表面原子排布结构。这个结论 也得到了纳米胶体射流抛光加工后的工件表面激 光拉曼光谱检测试验的证实。因此, 纳米胶体射 流抛光中,纳米颗粒碰撞所产生的机械作用无法 直接去除工件材料。

机械作用无法直接去除工件材料,那么工件 材料的去除只能与纳米颗粒与工件表面之间的化 学作用有关,即:纳米颗粒通过与工件表面通过 吸附在其表面的羟基为桥梁相互结合形成新的化 学键,而后通过新形成的化学键,纳米颗粒将与 之发生键合的工件表面原子拖离工件表面。这个 过程的关键是: 纳米颗粒与工件表面之间能否形 成新的化学键。然而,纳米颗粒与工件表面原子 之间的新化学键的形成需要一定的能量支持才能 发生,这个能量来自于纳米颗粒与工件表面的机 械碰撞。通过加工工件表面和只浸泡未加工工件 表面的XPS检测结果的差异, 文中验证了纳米颗 粒在射流的带动下,与工件表面发生碰撞,继而 与工件表面之间发生原子键合的过程。由此推 出,纳米胶体射流抛光中,借助于纳米颗粒与工 件表面之间碰撞所产生的机械作用,纳米颗粒与 工件表面原子形成新的化学键,通过这一新形成 的化学键,纳米颗粒将工件表面原子拖离工件表 面。因此,站在此角度上,纳米胶体射流抛光的

材料去除依靠机械和化学的共同作用。

4 结 论

通过对纳米胶体射流抛光过程中纳米颗粒与 工件表面的碰撞过程所进行的分子动力学仿真及 相关试验,主要得到了以下结论:

(1)通过分子动力学模拟和试验验证得出,粒径7 nm的SiO₂颗粒以50 m/s的速度与单晶硅工件表面发生碰撞时,工件表面碰撞区域原子排布不会发生改变。

(2) 通过分子动力学模拟得出,若要使单晶硅 工件碰撞区域发生材料的塑性去除,粒径7 nm的 SiO₂颗粒速度需大于250 m/s。

(3)纳米胶体射流抛光在文中加工条件下,其 纳米颗粒碰撞所产生的机械作用不能直接对工件 材料产生去除,材料的去除依靠纳米颗粒与工件 表层原子之间的机械和化学的共同作用。

参考文献

- FANG H, GUO P J, YU. J C. Research on material removal mechanism of fluid jet polishing[J]. Optical Technique, 2004, 30(4): 440-442.
- [2] HOSHINO T, KURATA Y, TERASAKI Y, et al. Mechanism of polishing of SiO₂ films by CeO₂ particles[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 283(1/2/3): 129-136.
- [3] MORI Y, YAMAMURA K, Creation of perfect surfaces[J], Journal of Crystal Growth, 2005, 275(1): 39-50.
- [4] YAMAMURA K, MIMURA H, YAMAUCHI K, et al. Aspheric surface fabrication in nm-level accuracy by numerically controlled plasma chemical vaporization machining (CVM) and elastic emission machining(EEM)[J]. International Symposium on Optical Science & Technology, 2002, 73(11):4028-4033.
- [5] YAMAUCHI K, HIROSE K, GOTO H, et al. Firstprinciples simulations of removal process in EEM[J]. Computational Materials Science, 1999, 14(1/2/3/4): 232-235.
- [6] SONG X Z, ZHANG Y, ZHANG F H. Study on removal mechanism of nanoparticle colloid jet machining[J]. Advanced Materials Research, 2008, 53-54: 363-368.
- [7] ZHANG F H, SONG X Z, ZHANG Y, et al. Polishing of ultra smooth surface with nanoparticle colloid jet[J]. Key Engineering Materials, 2009, 404: 143-148.
- [8] ZHANG F H, SONG X Z, ZHANG Y, et al. Figuring of an ultra-smooth surface in nanoparticle colloid jet machining
 [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009, 19(5): 1-6.

- [9] 李静楠, 郭丹, 王元元. 基于原子力显微镜的纳米抛光颗粒 的摩擦力测量方法[J]. 中国表面工程. 2012, 25(2): 21-25. LI J N, GUO D, WANG Y Y. Measurement of interfacial friction force of nanoparticle by atomic force microscope[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(2): 21-25 (in Chinese).
- [10] 林广川, 郭丹, 解国新, 等. 抛光液中离子浓度对化学机械 抛光过程的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 54-61.
 LIN G C, GUO D, XIE G X. et al. Influence of ionic concentration of slurry on process of chemical mechanical polishing[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 54-61 (in Chinese).
- [11] TOMOZAWA M. Oxide CMP mechanisms[J]. Solid State Technology, 1997, 40: 39-53.
- [12] WANG Z, WU Y L, DAI Y F, et al. Detection of subsurface damage and material removal mechanism in optical polishing process[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2009, 31(2): 107-111.
- [13] DUAN F L, WANG J X, LUO J B, et al. Phase transformations of monocrystalline silicon surface under nanoparticle collision[J] Acta Physica Sinica, 2007, 56(11): 6552-6556.
- [14] DUAN F L, LUO J B, WEN S Z, et al. Repulsion mechanism of nanoparticle colliding with monocrystalline silicon surface[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(6): 2832.
- [15] DUAN F L, LUO J B, WEN S Z, et al. Atoms form on the surface of monocrystalline silicon under the collision of nanoparticles[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(13): 1417-

1421.

- [16] ZHANG Y, WANG X, ZHANG F H. Surface quality investigation of nanoparticle colloid hydrodynamic cavitation jet polishing technology[J]. Key Engineering Materials, 2011, 487: 332-336.
- [17] 王星. 纳米胶体空化射流抛光及其关键技术研究[D]. 哈尔 滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 113-134.
 WANG X. Study on the key technology of nano particle colloid hydrodynamic cavitation jet polishing[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 113-134 (in Chinese).
- [18] NEEDS R J, MUJICA A. First-principle pseudopotential study of the structural phases of silicon[J]. Physical Review B, 1995, 51(15): 9652-9660.
- [19] 赵志娟, 刘芬, 赵良仲. 硅晶片上超薄氧化硅层厚度纳米尺 寸效应的XPS研究[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 3030-3034.

ZHAO Z J, LIU F, ZHAO L Z. XPS study of the thickness nanosize effect for ultrathin SiO_2 on Si substrate[J]. Acta Physico & Chimica Sinica, 2010, 26(11): 3030-3034 (in Chinese).

[20] MARTIN L, MARTINEZ H, ULLDEMOLINS M. Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive[J]. Solid State Ionics, 2012, 215(15): 36-44.

(责任编辑:陈茜)