

文章编号: 1000-324X(2002)04-0872-05

CVDZnS 热等静压 (HIP) 前后光学性能和显微结构的研究

宋睿丰¹, 余怀之¹, 霍承松²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 北京国晶辉红外光学科技有限公司, 北京 100088)

摘 要: 采用红外、紫外光谱仪对热等静压 (HIP) 处理前后 CVDZnS 的光学透过率进行了测量, 采用分析电子显微镜、金相显微镜和 X 射线衍射对原生 CVDZnS 和经热等静压 (HIP) 处理的 CVDZnS 的显微组织和晶体结构进行了分析. 根据热等静压 (HIP) 处理前后 CVDZnS 光学透过率和材料内部显微结构的不同分析了热等静压过程造成 CVDZnS 光学性能提高的原因. 研究表明: 热等静压过程使得 CVDZnS 的晶粒尺寸有了很大提高, 并且消除了原生 CVDZnS 在生长过程中形成的晶体缺陷, 从而减小了原生 CVDZnS 中由于晶格缺陷和晶粒边界造成的散射损失, 使得 CVDZnS 的光学透过率, 尤其是在可见光及近红外波段, 有了较大的提高.

关 键 词: CVDZnS; 热等静压; 光学透过率; X 射线衍射

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A

1 引言

红外光学材料是当前军事科学领域中一种非常重要的基础材料. 由于 ZnS 在光学性能和机械性能上均十分优异, 因而被广泛的应用于中、远红外制导的热成像系统之中. 然而由于传统的 ZnS 窗口和头罩材料均采用热压法制备, 因此从某种程度上影响了 CVDZnS 材料在可见光及中红外的光学透过率^[1]. 1970 年美国的 Raytheon 公司开创性的采用低压化学气相沉积的方法制备了多晶 CVDZnS, 从而极大的提高了 ZnS 的光学性能^[2]. 由于其良好的光学和机械性能配比, 使其成为目前除金刚石以外最适合用做远红外窗口和头罩的材料. 但是由于 CVDZnS 中存在的与 H 有关的一些杂质使其在可见光波段的透过率受到了很大的影响^[3].

K.L.Lewis 等采用热等静压的方法消除了 CVDZnS 中存在的 Zn-H 有关的络合体^[4], 从而极大的提高了 CVDZnS 的光学透过率, 尤其是在可见光波段的光学透过率从 10% 左右提高到了 50% 以上, 制备了多光谱 CVDZnS(Cleartran)^[5].

关于热等静压 (HIP) 过程对 CVDZnS 显微组织影响的机理目前尚不清楚. 然而, 了解热等静压过程对 CVDZnS 作用的机理对进一步提高热等静压过程的效果和效率有很强的指导意义. 本文比较了热等静压前后 CVDZnS 光学透过率和显微组织的变化, 分析了显微组织变化影响 CVDZnS 光学性能的原因, 希望通过我们的研究工作能够对完善 CVDZnS 的热等静压工艺有所帮助.

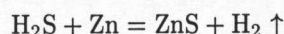
收稿日期: 2001-06-18, 收到修改稿日期: 2001-07-25

基金项目: 军工配套项目

作者简介: 宋睿丰 (1976-), 男, 硕士研究生.

2 实验

原生 CVDZnS 由北京有色金属研究总院红外材料研究所自行研制的设备制备. CVDZnS 采用 H_2S 气体和 Zn 蒸汽在石墨沉积室中根据反应方程式:



在 $600 \sim 720^\circ C$, $0.5 \sim 1.2 \times 10^3 Pa$ 的负压下反应制得. 所得样品厚度为 4mm. 样品在进行 HIP 处理之前预先切割成直径为 20mm 厚度为 4mm 的圆片, 并用粒径为 $1\mu m$ 的金刚砂抛光至镜面, 然后用铂箔将抛光好的样品包裹起来, 放入 HIP 设备中进行处理, 处理温度为 $900 \sim 1000^\circ C$, 压力为 1500~1800 个大气压, 时间为 4~8h.

将经 HIP 处理的样品和原生 CVDZnS 抛光至镜面, 然后采用由 70% 的蒸馏水、15% 的 KOH 和 15% 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 制成的腐蚀液在 $90^\circ C$ 下对样品进行几分钟的腐蚀, 随后在金相显微镜下观察其金相组织. 样品的晶粒度采用直线相交法测量. 样品的晶体结构采用 X 射线衍射分析. 透射电子显微像采用 JEM-2000FX 型分析电子显微镜进行观察.

样品在中、远红外 ($1.25 \sim 16.00\mu m$) 及可见光、近红外波段 ($0.35 \sim 1.25\mu m$) 的光学透过率分别采用 PE-GX 型红外光谱仪和 UV-365 紫外分光光度计测量.

3 结果和讨论

首先, 我们对原生 CVDZnS 和经 HIP 处理后的 CVDZnS 样品的光学透过率进行了测量, 由图 1 可以看到, 原生 CVDZnS 在可见光范围内 ($0.35 \sim 1.25\mu m$) 的透过率较低, 远小于 50%,

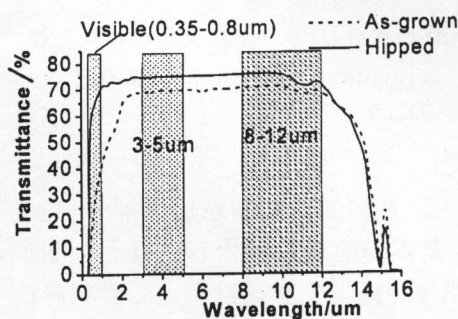


图 1 原生 CVDZnS 与 HIP 处理后 CVDZnS 光学透过率曲线

Fig. 1 Transmittance curves of as grown and HIP processed CVDZnS



图 2 原生 CVDZnS 与经 HIP 处理后的 CVDZnS

Fig. 2 Photograph of as grown (left) and HIP processed CVDZnS

因此可以认为对可见光是不透过的. 然而对于经 HIP 处理的样品来说其在可见光范围内的光学透过率有了很大提高, 达到 60% 以上, 对可见光达到了透明. 这一点由样品的外观也可以明显看出 (如图 2 所示), 原生 CVDZnS (已抛光) 为淡黄色, 而经 HIP 处理的 CVDZnS (已抛光) 则变成玻璃一样透明. 在红外波段经 HIP 处理的样品在中、远红外红外波段 ($1.25 \sim 13\mu m$) 的光学透过率也有了一定程度的提高 (如图 1 所示), 一般认为这是由于 HIP 过程消除了原

生样品中存在的作为散射中心(或吸收中心)与 Zn-H 有关的一些杂质所造成的^[5,6]。但是经 HIP 处理之后原生 CVDZnS 的显微结构与之相比发生了什么样的变化呢?

3.1 晶体结构分析

材料的晶体结构变化会影响其光学性能,对于 ZnS 而言当其晶体结构为立方闪锌矿结构时(1024°C 以下为稳定结构),其光学性能在各个方向上是一致的,也就是说各向同性的;而当其晶体结构为六方纤锌矿结构时(1024°C 以上为稳定结构),其光学性能是各向异性的。而有关报道表明^[7]:当生长温度远低于 1024°C 时就有可能出现六方纤锌矿结构的 ZnS。显然晶体结构的变化会影响 ZnS 的光学透过率。因此,需要对 HIP 处理前后 CVDZnS 的晶体结构进行研究。

我们采用 X 射线衍射的方法对样品的晶体结构进行了分析,结果如图 3、4 所示。由图中可以看到样品在经 HIP 处理之后其晶体结构并没有发生变化,没有观察到六方 ZnS 的衍射峰。但是在处理之前原生 CVDZnS 中由于择优生长而产生的 (111) 方向的织构却消失了,转而出现在的是 (100) 方向的织构。

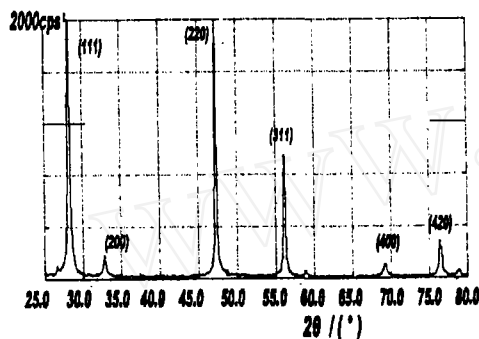


图 3 原生 CVDZnS 的 X 射线衍射花样
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of as grown CVDZnS

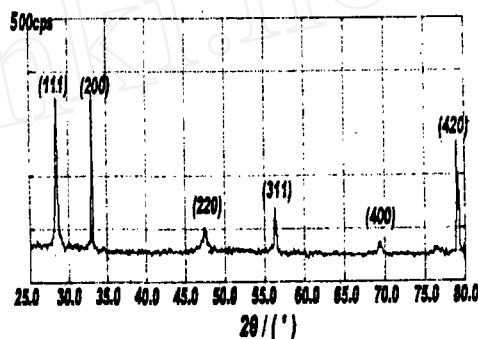


图 4 HIP 处理后 CVDZnS 的 X 射线衍射花样
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of HIP processed CVDZnS

3.2 金相组织观察

多晶材料本身所存在的各种缺陷(包括材料内部微孔、晶格缺陷和晶粒边界等)所造成的散射损失均会使得材料的透过率降低;与此同时当材料本身的晶粒尺寸(大小)远大于或者是远小于材料的使用波长时,都能降低材料的散射损失,提高光学透过率,而当材料的晶粒尺寸与使用波段相近时材料的散射损失则较大^[8]。因此我们对 HIP 处理前后 ZnS 的晶粒尺寸变化和显微结构变化情况也进行了研究。

对样品的金相组织观察表明:样品在 HIP 处理之前的平均晶粒度仅为 10μm 左右(位于 CVDZnS 的使用波长范围之内),而且晶粒大小较为均匀,晶粒中存在着许多明显的孪晶组织(如图 5 所示)。而经 HIP 处理之后样品的晶粒尺寸明显增大(如图 6 所示),平均晶粒尺寸达到 70~80μm(远大于 CVDZnS 的使用波长范围)而且处理前样品中存在的孪晶组织也消失了。这表明长时间高温退火过程使得 CVDZnS 的晶粒尺寸急剧增大,远离了材料本身的使用波段范围,因此降低了材料本身由于晶粒尺寸大小与使用波长之间相近所造成的散射损失。与此同时样品中存在的晶体缺陷也在退火过程中被消除,尤其是小晶粒样品晶粒边界处存在的微孔在晶粒长大过程中消失,从而减弱以至消除了由于材料内部微孔、晶格缺

陷和晶粒边界造成的散射损失, 从而提高了材料的光学透过率。

另外, 采用低倍显微镜观察 HIP 处理前后样品的外表面, 发觉原来抛光至镜面的样品表面变得比较粗糙, 而且表面有一些灰色物质析出。确定这些析出物质的化学成分和结构还需要进一步开展更加细致的研究工作, 但是目前有一点可以肯定的是: 这些物质的析出与 CVDZnS 热等静压处理之后光学性质的变化是有着密切关系的。



图 5 原生 CVDZnS 金相组织

Fig. 5 Microstructure of as grown CVDZnS

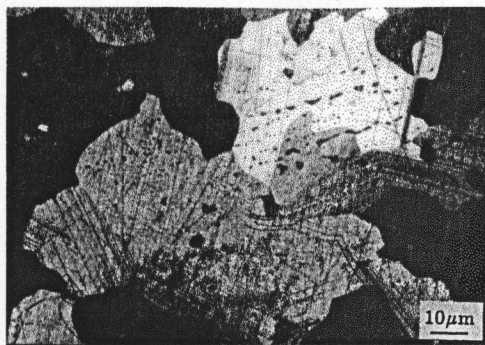


图 6 HIP 处理后 CVDZnS 金相组织

Fig. 6 Microstructure of HIP processed CVDZnS

3.3 透射电子显微像观察

为进一步了解材料的微观形貌变化情况, 采用分析电子显微镜对两种样品的透射电子显微像进行了观察。

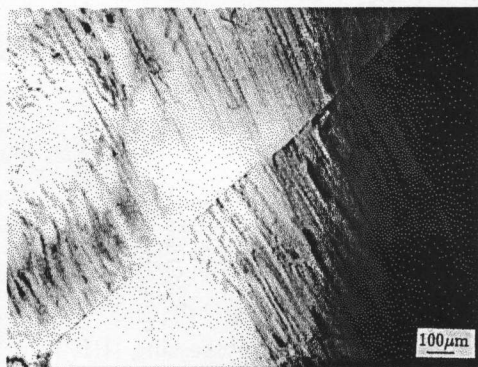


图 7 原生 CVDZnS TEM 像

Fig. 7 TEM pattern of as grown CVDZnS

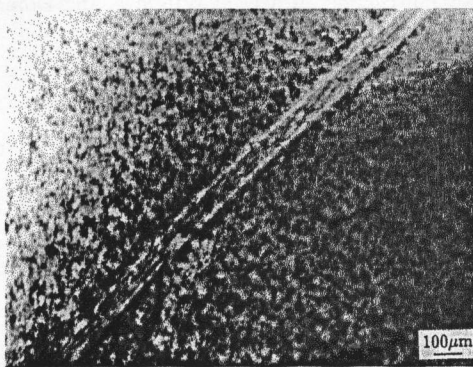


图 8 HIP 处理后 CVDZnS TEM 像

Fig. 8 TEM pattern of HIP processed CVDZnS

在样品的透射电子显微观察中, 也发现了原生样品中存在着大量的孪晶组织。这些孪晶组织均匀的分布于每一个晶粒中 (如图 7 所示)。而经 HIP 处理之后的样品中除发现了极少量的层错之外没有观察到这些孪晶组织 (如图 8 所示), 样品的均匀度较好。采用能谱 (EDXS) 对样品的晶粒边界和晶粒内部成份进行分析表明, 晶粒边界处存在着少量的 Al、Fe、O 等杂质 (原生样品中观察不到这些杂质), 而晶粒内部则观察不到这些杂质的存在。这表明高温退火过程使得原本较为均匀的分布于 ZnS 中的 Al、Fe 等杂质优先扩散到了晶粒边界

处, 因此减弱了这些杂质作为散射中心的作用.

4 结论

1. 热等静压处理 (HIP) 使得 CVDZnS 的光学透过率尤其是可见光波段的透过率有了明显提高, 可以实现 CVDZnS 的多光谱.

2. 原生 CVDZnS 的晶粒尺寸在经热等静压处理 (HIP) 之后明显增大, 同时样品中存在的大量孪晶组织也在此过程中完全消失, 使得 CVDZnS 的晶格完整性得到了明显提高, 减弱了由于样品内部微孔、晶格缺陷和晶粒边界而造成的散射损失.

3. HIP 处理过程使得原生 CVDZnS 含有的少量 Al、Fe 等杂质优先扩散到了晶粒边界处, 从而减弱了由这些杂质造成的散射损失.

参考文献

- [1] 慈 勇, 吴慧卓. 材料工程, 1999, (2): 6-8.
- [2] Savage J A, Lewis K L, Pitt A M. *Advances in Optical Materials* 1984, **SPIE 505**: 47-51.
- [3] Lewis Keith L, Arthur Gordon S, Banyard Stephen A. *J. Cryst. Growth*, 1984, **66** (1): 125-136.
- [4] Lewis K L, Pitt A M, Savage J A, et al. *Proc. In Intern. Conf. On chemical vapour deposition, Cincinnati*, 1984. 530.
- [5] Donadio R N, Connolly J F. *Emerging Optical Materials*, 1981, **SPIE 297**: 65-69.
- [6] Yu Huaizhi, Song Ruifeng. *Advanced Optical Manufacturing and Testing Technology 2000*, Li Yang, Harvey M. Pellicove, Qiming Xin, James C. Wyant, Editors, proceedings of SPIE 4231: 224-230.
- [7] Lewis K L. *J. Cryst. Growth*, 1982, **59** (1): 201-209.
- [8] Dan Harris, *Infrared Windows and Dome Materials*, China Lake, California, Martinus Nijhoff Publishers, 1992. 30.

Optical Properties and Microscopic Structures of Heat Isostatic Press(HIP)Processed Chemical Vapor Deposition Zinc Sulphide

SONG Rui-Feng¹, YU Huai-Zhi¹, HUO Cheng-Song²

(1. General Research Institute of Non-ferrous Metals (GRINM), Beijing 100088, China; 2. Beijing Guojing Infrared Optical Technology Co., LTD, Beijing 100088, China)

Abstract: The transmittance of CVDZnS before and after heat isostatic processing (HIP) was measured. X-ray diffraction, AEM and metaloscopy were adopted to study the microstructure of stereotype and HIP processed CVDZnS. Based on the different microstructures of CVDZnS before and after HIP observed, the reasons why the transmittance of CVDZnS can be improved after HIP processing was analysed. The results show that the grain size of CVDZnS is improved dramatically after HIP processing, and the defects formed during the growth of CVDZnS are minimized, so the transmittance of CVDZnS is improved for the decrease of scatter losses at the grain boundary and structure defects.

Key words CVDZnS; heat isostatic process(HIP); transmittance; X-ray diffraction