

沉积温度对ZnS材料结构和红外光学性能的影响

缪彦美¹, 子光平¹, 应飞飞¹, 王侃¹, 吴绍华²

(1. 云南驰宏国际锗业有限公司, 云南 曲靖 655011; 2. 云南北方驰宏光电有限公司, 云南 昆明 650223)

摘要: 采用化学气相沉积(CVD)法成功制备了红外材料硫化锌(ZnS), 利用X射线光电子能谱仪(XPS)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)对ZnS样品的组分、相结构、表面形貌和光学性能进行表征分析。研究表明: 沉积温度较低时, ZnS为立方结构, 随着沉积温度升高, 有少量六方结构ZnS生成; ZnS中原子比Zn/S大于1, Zn原子含量随沉积温度的升高逐渐减少, 提高沉积温度可抑制ZnH₂的生成, 过高的沉积温度则降低了ZnS的光学性能; 沉积温度为620℃时, ZnS表面微孔少, 光学性能良好。

关键词: 化学气相沉积法; 硫化锌; 沉积温度

图法分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2019)03-0330-04

Effect of Deposition Temperature on Structure and Infrared Optical Properties of ZnS Materials

MIAO Yanmei¹, ZI Guangping¹, YING Feifei¹, WANG Kan¹, WU Shaohua²

(1. Yunnan Chihong International Germanium Co., Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China; 2. Yunnan KIRO-CH Photonics Co., Ltd., Kunming 650223, Yunnan, China)

Abstract: Infrared zinc sulfide (ZnS) was successfully prepared by chemical vapor deposition (CVD). The compositions, phase structures, surface morphology and optical properties of the ZnS samples were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier infrared spectrometer (FTIR). The results show: the products are cubic structure ZnS when the deposition temperature is relatively low; with the increase of the deposition temperature, a small quantity of hexagonal structure ZnS is gradually produced. The atomic ratio of Zn/S in ZnS is greater than 1, the content of Zn in ZnS decreases with the increase of deposition temperature. Increasing deposition temperature can inhibit the formation of ZnH₂, and the optical properties of ZnS will be reduced at high deposition temperature. The ZnS has a small number of micro pores and good optical performance when the deposition temperature is 620℃.

Key words: chemical vapor deposition (CVD); zinc sulfide (ZnS); deposition temperature

0 引言

红外硫化锌(ZnS)材料有两种主要的制备方法, 即热压法(HP)^[1,2]与化学气相沉积法(CVD)^[3-5], 化学气相沉积法制备的多晶红外ZnS材料在0.35-12 μm波段具有优良的光学透过率, 尤其在8-12 μm波段范围, 红外透过率曲线平稳, 不存在任何吸收峰, 平均透过率大于70%, 同时还具有良好的机械及抗热冲击性能, 是一种综合性能优良的红外透过材料^[6-9]。随着红外技术在军事领域的应用和发展, 硫化锌材料发挥着越来越重要的作用, 成为国防上不可缺少

的关键材料, 预计ZnS晶体材料在红外光学系统中应用的年需求量会以10%或更高的速度增长。本研究在掌握基本的ZnS制备工艺的基础上, 通过控制ZnS沉积温度, 提高ZnS晶体质量及光学性能。

1 实验

1.1 ZnS的制备

采用化学气相沉积法在石墨衬底上制备红外体块ZnS材料。沉积炉体为不锈钢水冷圆柱结构, 在炉体底部安放装有金属锌的石墨坩埚, 炉体中上部

收稿日期: 2019-01-18。

修订日期: 2019-03-22。

通信联系人: 缪彦美(1989-), 女, 硕士。

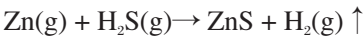
Received date: 2019-01-18.

Revised date: 2019-03-22.

Correspondent author: MIAO Yanmei(1989-), female, Master.

E-mail: bfchym@163.com

装有石墨纸制作的沉积室，沉积区和装有金属锌的蒸发区通过石墨喷嘴相连，系统采用两段独立的石墨电极加热，实现温度独立控制，用高纯Ar气作为载流气体将Zn蒸汽从锌坩埚导入沉积室，H₂S气体用高纯Ar气稀释，通过分布均匀的石墨喷嘴引入沉积室内，ZnS沉积设备见图1。在设定的温度下，沉积室内发生了如下反应：



沉积过程中，分别设定沉积温度为550℃、620℃和680℃，其它沉积参数不变，制备得到硫化锌块体

表1 ZnS生长工艺参数
Tab.1 The process parameters for ZnS growth

Process parameters	Setting values
Ar flow through the zinc crucible (sccm)	500
Ar flow mixed with H ₂ S (sccm)	400
H ₂ S flow (sccm)	200
Zinc evaporation temperature (°C)	530
Deposition time (h)	192
Deposition pressure (Pa)	5000



图1 自主研发的ZnS沉积设备
Fig.1 Self developed ZnS deposition equipment

材料。具体的沉积工艺参数如表1所示。

1.2 ZnS的表征

利用美国PE-PHI公司PHI-5300型 X射线光电子能谱仪及Quanta200扫描电子显微镜能谱仪测试ZnS样品的组分，通过日本理学株式会社Rigaku TTR III型X射线衍射仪分析ZnS样品的相结构，采用美国FEI公司Quanta200扫描电子显微镜表征ZnS样品的表面形貌，采用德国布鲁克光谱仪器公司 TENSOR 27型傅里叶红外光谱仪测试ZnS样品的光学透过率。

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对ZnS组分的影响

表2及表3是通过X射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电镜能谱仪(EDS)测试得到的不同沉积温度下的ZnS的元素含量。两种测试结果表明：随着沉积温度的升高，Zn原子含量逐渐减少，但Zn/S原子比始终大于1，Zn元素过量，过量的Zn与未发生分解反应的H₂S气体形成了Zn-H络合物。而随着沉积温度的升高，ZnS中的Zn原子百分含量的减少则表明了Zn-H络合物的减少。

2.2 沉积温度对ZnS晶体结构的影响

图2是在不同沉积温度下所得ZnS样品的XRD谱图，衍射角2θ从20°到80°，在约2θ = 28.57°、33.06°、

表2 在不同沉积温度下制备的ZnS的元素含量
Tab.2 Element composition of the ZnS prepared at different deposition temperatures

Deposition temperature /°C	At /%	
	Zn	S
550	53.16	46.84
620	52.86	47.14
680	50.75	49.25

表3 EDS测试得到的ZnS的元素含量
Tab.3 Element composition of ZnS obtained from EDS test

Deposition temperature /°C	At /%	
	Zn	S
550	51.89	48.11
620	51.25	48.75
680	50.19	49.81

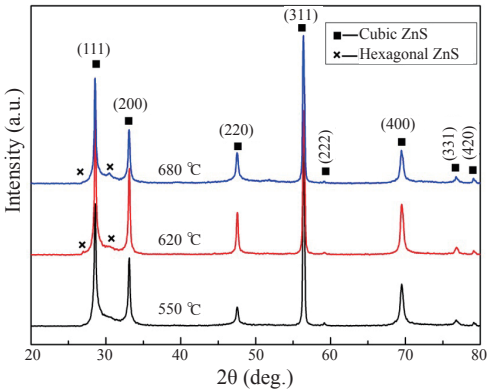


图2 在不同沉积温度下制备的ZnS的XRD谱图
Fig.2 XRD spectra of ZnS prepared at different deposition temperatures

47.55°、59.19°、69.52°、76.84°、79.14°位置上出现衍射峰,它们分别来自卡片号为05-0566^[10]的ZnS的下列晶面衍射的特征峰:(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)。通过分析XRD图谱表明:化学气相沉积产物为ZnS,且其结构为立方(闪锌矿结构)结构,随着沉积温度升高,开始有少量的六方(纤锌矿结构)结构ZnS生成。研究表明^[11]:立方结构的ZnS对光是各向同性的,折射率与光的入射方向无关,是很好的红外光学材料,而六方结构的ZnS对光是各向异性的,当光透过任意取向的晶粒之间的边界时,则会产生折射和散射,造成光学透过率下降。因此,在保证良好的光学特性、机械性能等其他性能时,要尽量减少和避免六方结构的硫化锌生成。

2.3 沉积温度对ZnS表面形貌的影响

将ZnS试样经研磨、抛光,置于加热至90℃的15%铁氰化钾和15%氢氧化钾水溶液中,浸蚀3 min,在SEM下观察其显微结构。图3(a)、(b)、(c)分别是沉积温度为550℃、620℃、680℃条件下制备的ZnS显微组织结构(放大倍数为5000倍),从图中可以看出,沉积温度对ZnS显微组织结构的影响显著。沉积温度为550℃时,材料表面出现了裂纹,本研究中其他参数均保持不变,只改变了沉积温

度,因而可大致认为是沉积温度的变化导致了这一现象的发生,而产生裂纹的主要原因是材料沉积过程中产生的应力,因此是低的沉积温度加大了生长应力,在低的沉积温度下石墨衬底表面形核点密集,导致晶粒受生长应力的挤压而产生形变,在宏观条件下看材料有轻微起拱现象,这一结论与付利刚等人研究结果相一致^[12];沉积温度为620℃时,ZnS晶粒尺寸增大,晶粒间微孔小,表面比较致密;沉积温度为680℃时,晶粒尺寸在进一步增大的同时,微孔也随之增多;微孔会对光波造成严重的散射,降低材料的光学透过性能。

图4是不同沉积温度下,制备得到的ZnS样品。沉积温度较低(550℃)时,样品呈白灰色,沉积温度较高(620℃)时,得到黄中偏红的ZnS,温度过高(680℃)时样品颜色变淡,呈淡黄色。

2.4 沉积温度对ZnS光学特性的影响

使用傅里叶红外光谱仪对不同沉积温度下所得ZnS样品的透过率进行测试,图5是沉积温度为550℃、620℃和680℃下制备的ZnS样品的透过率。由图可知,红外光在6.2 μm处产生吸收,说明形成的Zn-H络合物是ZnH₂^[13],ZnH₂会影响ZnS材料的光学透过率。

当沉积温度为550℃时,制备的ZnS在6.2 μm

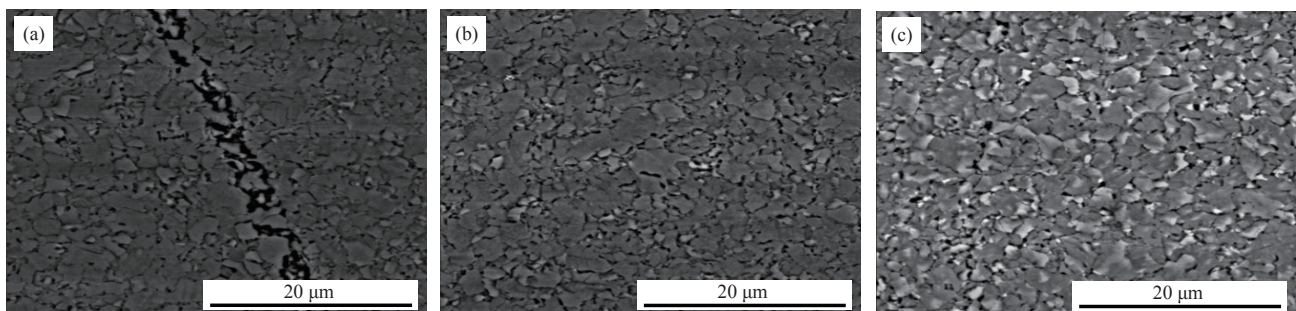


图3 在不同沉积温度下制备的ZnS的SEM图片: (a)550℃; (b)620℃; (c)680℃

Fig.3 SEM photographs of ZnS prepared at different deposition temperatures: (a) 550 °C; (b) 620 °C; (c) 680 °C

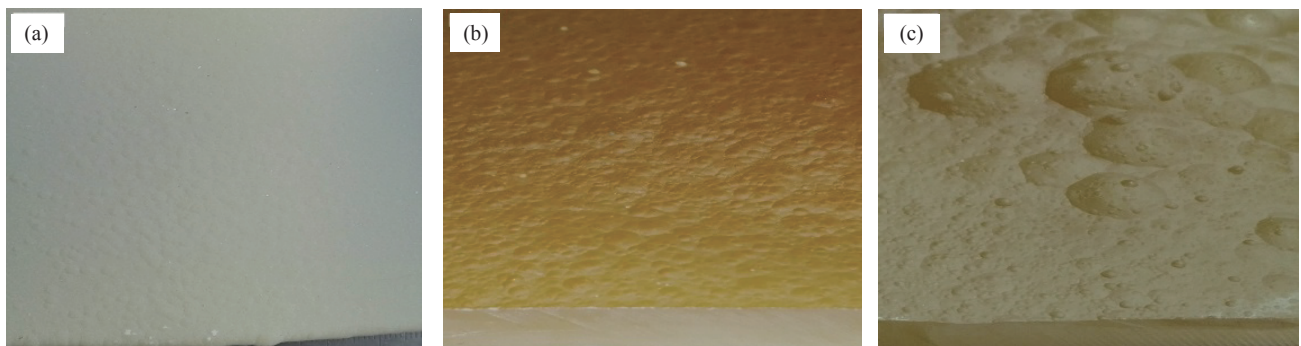


图4 不同沉积温度下制备的ZnS: (a)550℃; (b)620℃; (c)680℃

Fig.4 ZnS prepared at different deposition temperatures: (a) 550 °C, (b) 620 °C, (c) 680 °C

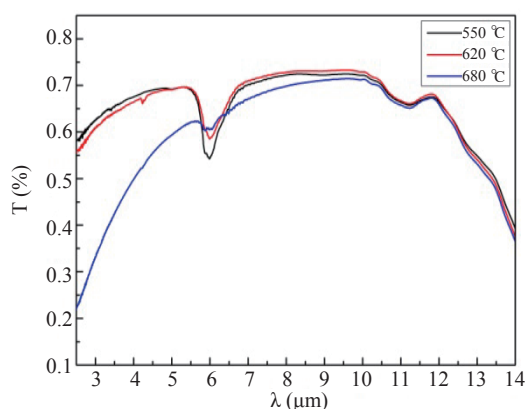


图5 不同沉积温度下所得ZnS的光学透过率

Fig.5 Transmittance of ZnS prepared at different deposition temperatures

处的吸收峰明显,在8–11 μm 波段的透过率有所减小,这是由于样品中 ZnH_2 含量较多, ZnH_2 与多声子发生交互作用,使 ZnH_2 的吸收带向长波范围延伸所致^[7]。沉积温度为620 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品的最大透过率达到73.27%,在8–11 μm 波段的平均透过率达到72.09%,在6.2 μm 处吸收峰明显降低;将沉积温度提高至680 $^{\circ}\text{C}$ 时,虽然ZnS样品透过率在6.2 μm 处的吸收峰得到很好的控制,但是透过率下降了很多。当沉积温度为680 $^{\circ}\text{C}$,ZnS在2.5–5 μm 波段透过率大幅降低,原因主要有两个方面:一是由于在高的沉积温度下生成了六方相ZnS,六方相ZnS对光有很强的散射作用,降低了ZnS材料的光学透过率;二是高的沉积温度下产生了大量的微孔,微孔对光也有较强的散射作用,影响光的透过,从而降低ZnS的光学透过性能。在一定的温度范围内,提高沉积温度可小范围提高ZnS光学质量并抑制Zn–H络合物的生成,但过高的沉积温度则直接导致ZnS光学性能下降,因此,选取适当的沉积温度尤为重要。

3 结论

(1)在不同的沉积温度下均成功制备了立方结构的ZnS体块材料,随着沉积温度升高,有少量的六方结构ZnS生成;

(2)ZnS中原子比Zn/S大于1,Zn原子含量随沉积温度的升高逐渐减少;

(3)ZnS样品在6.2 μm 处的吸收峰随沉积温度的升高逐渐减弱,提高沉积温度可明显抑制 ZnH_2 的生成;

(4)在高的沉积温度下,容易生成大晶粒尺寸的ZnS,同时也会产生较多微孔,沉积温度为620 $^{\circ}\text{C}$

时,ZnS的微孔少,光学透过性能良好。

参考文献:

- [1] Zinc sulfide optical element: US, 3, 131, 025[P]. 1964–4–28.
- [2] 郭童双, 邓承继, 祝洪喜, 等. 耐火材料的气孔特性与物理性能相关性的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(03): 265–271.
GUO T S, DENG C J, ZHU H X, et al. Journal of Ceramics, 2018, 39(03): 265–271.
- [3] GOELA J S, SALIHBEGOVIC Z. Low scatter, high quality water clear zinc sulfide: US, 6, 083, 561[P]. 2000–7–4.
- [4] BLODGETT D W, THOMAS M E, HAHN D V, et al. Longwave infrared absorption properties of ZnS and ZnSe[C]// Proc SPIE, 2003, 5078: 137–147.
- [5] HARRIS D C. Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows[C]// Proc SPIE, 2007, 6545: 654502.
- [6] YU H, SONG R, HUO C, et al. Relationship between inside defects and optical properties of ZnS[C]// Proceedings of International Topical Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technology. International Society for Optics and Photonics, 2000: 224–230.
- [7] MCCLOY J, KORENSTEIN R. Variability in chemical vapor deposited zinc sulfide: Assessment of legacy and international CVD ZnS materials[C]// Proc SPIE, 2009, 7302: 73020M.
- [8] 李跃龙, 黎建明, 苏小平, 等. 红外窗口和整流罩材料研究现状与发展趋势[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(4): 877–884.
LI Y L, LI J M, SU X P, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(4): 877–884.
- [9] 闫泽武, 王和明, 蔡以超, 等. 用化学气相沉积 (CVD) 法制备硫化锌 (ZnS) 体块材料中晶体缺陷和生长工艺的研究[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(2): 111–113.
YAN Z W, WANG H M, CAI Y C, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2002, 31(2): 111–113.
- [10] JCPDS card #05–0566.
- [11] GOELA J S, SALIHBEGOVIC Z. Low scatter, high quality water clear zinc sulfide: US, 6, 083, 561[P]. 2000–7–4.
- [12] 付利刚, 霍承松, 张福昌, 等. CVDZnS微观缺陷分析[J]. 金属学报, 2012, 41(01): 139–143.
FU L G, HUO C S, ZHANG F C, et al. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 41(01): 139–143.
- [13] ATKINSON H V, DAVIES S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(12): 2981–3000.