

09.4

Применение горячего изостатического прессования для улучшения оптических характеристик поликристаллического сульфида цинка

© А.В. Федин^{1,2}, М.Н. Герке², Д.А. Кочуев², Р.В. Чкалов², Е.М. Гаврищук³, С.С. Балабанов³

¹ Ковровская государственная технологическая академия им. В.А. Дегтярева, Ковров, Владимирская обл., Россия

² Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

³ Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: a_fedin@list.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2022 г.

Принято к публикации 29 декабря 2022 г.

Исследованы режимы горячего изостатического прессования сульфида цинка, полученного по технологии химического осаждения из газовой фазы, для улучшения его качественных характеристик. В результате проведенных исследований в видимой и ближней ИК-области спектра пропускание обработанных образцов увеличено в 6–7 раз по сравнению с пропусканием необработанных. В интервале длин волн 3–10 μm светопропускание обработанных образцов достигло теоретического предела.

Ключевые слова: халькогениды, сульфид цинка, газофазное химическое осаждение, горячее изостатическое прессование.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54670.19173

Одной из актуальных задач оптического и оптико-электронного приборостроения является расширение возможностей оптико-электронных систем и комплексов, что связано с возможностью их одновременного функционирования в видимом и ИК-диапазонах. При изготовлении элементов ИК-оптики традиционно используются широкозонные полупроводники типа $A^{III}B^{VI}$. Особое место в этой группе занимают халькогениды ZnS и ZnSe благодаря совокупности уникальных свойств, а также отработанной технологии получения данных материалов CVD-методом (CVD — chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы). Поскольку ZnS по сравнению с ZnSe выдерживает существенно большие механические и тепловые нагрузки без деградации оптических характеристик, в ряде случаев его применение будет предпочтительным.

Известно [1,2], что CVD-метод дает лучшие результаты по сравнению с методом высокотемпературного прессования порошка и методом сублимационно-конденсационного выращивания. Однако полученный по этой технологии ZnS обладает недостаточной прозрачностью в видимом диапазоне вследствие рассеяния излучения на оптических неоднородностях, образующихся в процессе синтеза [3]. Даже при плотности более 99% от теоретически возможной в объеме материала наблюдаются остаточные поры, имеющие характерные размеры ~ 100 – 150 nm. Поликристаллический CVD-ZnS, получающийся прозрачным в ИК-области спектра, но имеющий низкую прозрачность в видимой области, известен как CVD-ZnS FLIR grade (FLIR — forward looking infrared, инфракрасная система переднего обзора).

Улучшить свойства поликристаллического сульфида цинка удастся при его последующей обработке ме-

тодом высокотемпературного изостатического прессования (HIP — hot isostatic press, ГИП — горячее изостатическое прессование). В результате такой обработки из объема материала устраняются дефекты структуры, основными из которых являются внутренние поры, и достигается максимально высокое пропускание в спектральном диапазоне 0.4–13.5 μm . Также улучшаются прочностные свойства CVD-ZnS. Получающийся материал известен как CVD-ZnS MS grade (MS — multispectral).

В настоящее время поликристаллический сульфид цинка указанных разновидностей широко представлен на зарубежном коммерческом рынке. Однако доступная информация свидетельствует лишь о том, что для получения высококачественного материала категории MS grade применяется ГИП-технология (см., например, [4,5]). Точные значения параметров обработки не приводятся.

Поэтому целью настоящей работы является исследование, направленное на определение рациональных параметров ГИП-процесса для получения материала класса ZnS MS grade из материала ZnS FLIR grade. Образцы CVD-ZnS предоставлены ООО „Промлаб“.

Образцы вырезались из единой заготовки и имели размер $40 \times 40 \times 4$ mm. Они были двух типов. Первый тип — образцы без покрытия. Второй тип — образцы, завернутые в платиновую фольгу толщиной около 30 μm . Предполагается, что нанесение такого металлического покрытия препятствует росту зерна в процессе ГИП-обработки [6].

Для проведения горячего изостатического прессования использовался пресс со следующими параметрами: полезный объем камеры высокого давления — диа-

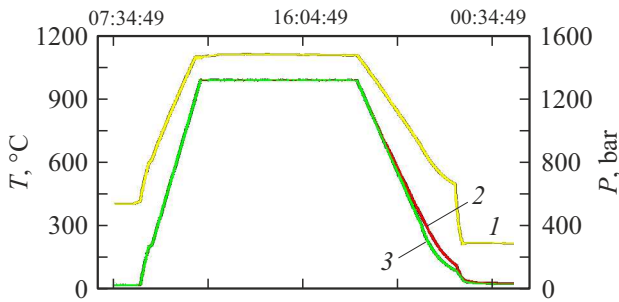


Рис. 1. Графики давления (1) и температуры в верхней (2) и нижней (3) зоне печи в типичном цикле горячего изостатического прессования.

метр 250 mm, высота 350 mm; максимальное рабочее давление 2500 bar; максимальная рабочая температура 2000°C; рабочая среда — аргон чистотой 99.998%.

Процесс ГИП-обработки был стандартным: загрузка образцов, заполнение рабочим газом при нормальной температуре, регулируемый подъем температуры и давления, выдержка образцов при фиксированных значениях температуры и давления, последующее охлаждение с заданной скоростью. Характерная временная диаграмма давления и температуры, регистрируемая системой управления прессом за полный цикл ГИП-обработки, представлена на рис. 1.

Исследования ГИП-обработки проводились по циклам с временем выдержки в интервале 8–12 h при температуре 985–1020°C и давлении 1500–1600 bar. Для помещения образцов в сосуд высокого давления прессы они упаковывались в специальную оснастку изолированно друг от друга.

Давление выдержки устанавливалось значительно ниже максимального. Учитывались результаты работы [7], по данным которой применение максимального давления при прочих равных условиях дает выигрыш в светопропускании ~ 10% по сравнению со значением, которое может быть достигнуто при давлении выдержки 2000 bar. Такой выигрыш может быть скомпенсирован увеличением времени выдержки, а снижение давления позволяет существенно повысить экономичность технологического процесса ГИП-обработки.

На всех этапах ГИП-процесса использовались образцы со шлифованной поверхностью. Полировка, необходимая для дальнейшего исследования оптических характеристик материала, осуществлялась после прессования по традиционной оптической технологии.

По данным [7] CVD-ZnS имеет кубическую модификацию кристаллической решетки, известную как сфалерит. Исследование, проведенное с помощью дифрактометра BRUKER D8 ADAVANCE, показало, что на дифрактограммах образцов, типичная кривая которых приведена на рис. 2, присутствуют исключительно пики, относящиеся к данной кристаллической фазе. Гексагональная модификация (вюрцит) не выявлена.

Затем образцы изучались на оптическом микроскопе Altami Polar 3 с цифровой камерой, работающей под управлением программы Altami Studio 3.5. Изображения образцов в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах давали одну и ту же картину: темное поле для всех образцов. Такая картина свидетельствует об оптической изотропии полученного материала, что характерно для его кубической модификации.

В результате поиска оптимальных условий ГИП-обработки в нашем случае определен рациональный режим прессования: температура в интервале 985–1000°C, давление в интервале 1500–1600 bar. После такой ГИП-обработки образцы становятся прозрачными в видимом диапазоне, т.е. имеет место переход сульфида цинка из категории FLIR grade в категорию MS grade.

Для определения спектра пропускания в видимой и ближней ИК-области (в диапазоне 300–1100 nm) использовался спектрофотометр СФ-2000. На рис. 3, а показаны спектры пропускания: теоретически возможное максимальное значение (1), кривые для образца без покрытия (2) и с платиновым покрытием (3), а также пропускание образца перед ГИП-обработкой (4). Отметим, что полученные кривые для остальных образцов имеют аналогичный характер и по пропусканию отличаются друг от друга не более чем на 5%. Систематического влияния параметров технологического процесса на достижимый коэффициент пропускания не выявлено.

Для определения спектра пропускания в среднем ИК-диапазоне использовался фурье-спектрометр ФСМ 1201 (в диапазоне 3–13 μm). Для тех же образцов и в том же формате на рис. 3, b приведены аналогичные графики пропускания.

Рис. 3, а и b показывают, что предложенные режимы ГИП-обработки позволяют существенно улучшить параметры светопропускания во всей области прозрачности материала. Так, если в видимой области спектра пропускание исходного образца ZnS FLIR grade не превышает 5% (рис. 3, а), то после прессования для ZnS

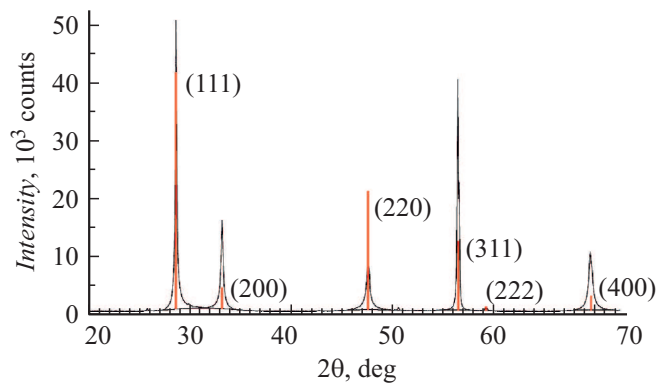


Рис. 2. Дифрактограмма образца CVD-ZnS. Для индексации пиков использовалась карточка PDF 03-065-0309 из базы данных PDF-4.

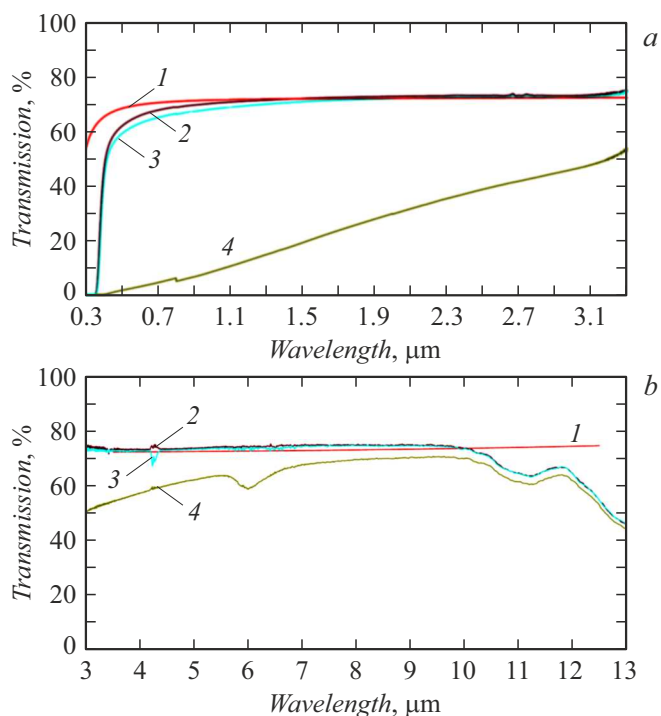


Рис. 3. Спектры пропускания образцов ZnS в видимой, ближней (а) и средней (b) ИК-областях спектра. 1 — теоретически достижимый максимум, 2 — образец без покрытия, 3 — образец с покрытием, 4 — образец перед ГИП-обработкой.

MS grade оно увеличивается до 60% на длине волны $0.4\ \mu\text{m}$ и до 68% на длине волны $0.8\ \mu\text{m}$, приближаясь к теоретическим значениям 67 и 70% соответственно. В ближней ИК-области спектра пропускание исходного образца ZnS FLIR grade не превышает 10% и возрастает до 70%, что почти совпадает с теоретическим значением 71%. Следует отметить, что применение покрытия на основе платины не создает дополнительного улучшения пропускания по сравнению с образцами без покрытия. В особо актуальном среднем ИК-диапазоне (рис. 3, b), в области спектра $3\text{--}10\ \mu\text{m}$, ГИП-обработка ZnS FLIR grade обеспечивает увеличение пропускания вплоть до теоретического максимума.

Таким образом, исследованы и определены технологические режимы горячего изостатического прессования сульфида цинка для улучшения его качественных характеристик, прежде всего светопропускания в видимой и ближней ИК-области спектра. В результате поиска лучших условий ГИП-обработки в нашем случае определен рациональный режим прессования при температуре в интервале $985\text{--}1000^\circ\text{C}$ и давлении в интервале $1500\text{--}1600\ \text{bar}$. В результате найденных условий ГИП-технологии в 6–7 раз повышено светопропускание в видимом и ближнем ИК-диапазоне. В среднем ИК-диапазоне, в интервале длин волн $3\text{--}10\ \mu\text{m}$, светопропускание обработанных образцов достигло теоретического предела.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.Г. Девярых, Е.М. Дианов, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, Э.В. Яшина, *Способ получения поликристаллического сульфида цинка*, патент № 2221906 РФ (опубл. 20.01.2004), бюл. № 2.
- [2] Е.М. Гаврищук, *Неорган. материалы*, **39** (9), 1030 (2003). [E.M. Gavrishchuk, *Inorgan. Mater.*, **39** (9), 883 (2003). DOI: 10.1023/A:1025529017192].
- [3] М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов, Р.М. Закалюкин, А.А. Каминский, *ДАН*, **415** (3), 322 (2007). [M.Sh. Akchurin, R.V. Gañutdinov, R.M. Zakalyukin, A.A. Kaminskiĭ, *Dokl. Phys.*, **52** (7), 373 (2007). DOI: 10.1134/s1028335807070075].
- [4] D.C. Harris, *Proc. SPIE*, **6545**, 654502 (2007). DOI: 10.1117/12.716808
- [5] K.T. Lee, V.H. Choia, J.U. Woo, J.S. Kang, J.H. Paik, B.U. Chu, S. Nahm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38** (12), 4237 (2018). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.018
- [6] J.S. McCloy, *Properties and processing of chemical vapour deposited zinc sulfide*, thesis Ph.D (University of Arizona, 2008).
- [7] А.Ф. Щуров, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, Э.В. Яшина, А.Н. Сысоев, Д.Н. Шеваренков, *Неорган. материалы*, **40** (4), 400 (2004). [A.F. Shchurov, E.M. Gavrishchuk, V.B. Ikonnikov, E.V. Yashina, A.N. Sysoev, D.N. Shevarenkov, *Inorgan. Mater.*, **40** (4), 336 (2004). DOI: 10.1023/B:INMA.0000023950.21533.78].