

УДК 546.47:535.8:548.736

Твердые растворы халькогенидов цинка ZnS_xSe_{1-x} — новые перспективные материалы ИК-оптики

Е. М. Гаврищук, Д. В. Савин, В. Б. Иконников

Проведены исследования структурных, оптических и механических характеристик однородных по составу сульфоселенидов цинка ZnS_xSe_{1-x} , полученных CVD-методом. Экстремальный характер зависимости свойств от состава объясняется немонотонным изменением степени дефектности структуры при изменении соотношения атомов серы и селена в твердых растворах.

PACS: 61.72.-y

Ключевые слова: твердый раствор, инфракрасная оптика, халькогенид цинка.

Введение

Сульфоселениды (халькогениды) цинка являются одними из перспективных материалов для ИК-оптики. Изменяя содержание серы (селена) в твердом растворе ZnS_xSe_{1-x} , возможно регулировать его оптические и прочностные характеристики и, следовательно, получать материал с заданными свойствами.

Цель работы — исследование влияния макросостава ZnS_xSe_{1-x} на их структуру, оптические и механические свойства.

Методика эксперимента

Сульфоселениды цинка ZnS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$) были получены химическим осаждением из газовой фазы исходных реагентов (паров цинка и смеси гидридов серы и селена) [1]. Подложки из стеклоуглерода располагали перпендикулярно газовому потоку.

Состав сульфоселенидов цинка определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с дисперсией по энергии на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 с анализатором EDAX 9900.

Спектры пропускания образцов регистрировались в диапазоне $30\,000$ — $11\,000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре Spexord M40.

Отжиг образцов CVD- ZnS_xSe_{1-x} проводили в лабораторной электропечи SNOL 6.7/1300 в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере аргона ($T = 1010\text{ °C}$, $P = 0,1\text{ МПа}$) при временах выдержки от 5 до 24 ч.

Высокотемпературную газостатическую обработку (HIP) ZnS_xSe_{1-x} проводили на установке ленточного типа в атмосфере аргона при давлениях 90 — 175 МПа , значениях температуры 960 — 1065 °C и временах выдержки 22 — 44 ч .

Структуру образцов ZnS_xSe_{1-x} выявляли методом химического травления полированных образцов с использованием концентрированной кипящей соляной кислоты и исследовали на оптическом микроскопе AxioPlan-2 с цифровой видеокамерой.

Измерения микротвердости H_v проводили по стандартной методике на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г .

Результаты эксперимента

Изменяя соотношение гидридов серы и селена и давления в реакторе, были получены пластины сульфоселенидов цинка. Ранее в работе [1] было показано, что аксиальная (по толщине) вариация составов ZnS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$) не превышала $x = \pm 0,01$. В ходе одного эксперимента удавалось получать сразу несколько пластин ZnS_xSe_{1-x} (толщиной до 10 мм) заданного постоянного состава, обогащающихся по мере удаления от места ввода реагентов серой.

Одним из основных структурных параметров поликристаллических материалов, который определяет их механические свойства и возможную область применения, является размер зерна. Рост зерна, как правило, приводит к ухудшению основных эксплуатационных характеристик материала — прочности и твердости. Поэтому одной из основных задач технологии получения прозрачных образцов сульфоселенидов цинка с мелкокристаллической структурой является оптимизация условий проведения процессов как на стадии синтеза, так и на стадии последующей газостатической обработки.

Средний размер зерна D ZnS_xSe_{1-x} разного состава определяли методом случайных секущих [2].

Гаврищук Евгений Михайлович, зав. лабораторией.
Савин Дмитрий Вячеславович, мл. научный сотрудник.
Иконников Владимир Борисович, старший научный сотрудник.
Институт химии высококислотных веществ РАН.
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49.
Тел. (831) 462-66-33. Факс (831) 462-56-66.
E-mail: gavr@ihps.nnov.ru

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2008 г.

Установлено, что полученные образцы сульфоселенидов цинка имели мелкокристаллическую структуру с величиной среднего размера зерна от 2 до 20 мкм, возраставшей при увеличении содержания серы в ZnS_xSe_{1-x} [1]. Отметим, что во всех условиях синтеза образовывалась неравномерная дефектная структура с зернами неправильной изогнутой формы с широкими криволинейными границами.

Одна из особенностей получаемых ZnS_xSe_{1-x} — столбчатый характер микроструктуры, которая является результатом ориентированного по нормали к подложке роста, что может обуславливать образование неплотной стыковки отдельных зерен и, как следствие, образование пор, лимитирующих оптические свойства материала.

Оценку степени ориентации зерен ZnS_xSe_{1-x} проводили методом направленных секущих [2]

$$\alpha = \frac{Z_{\perp} - Z_{\parallel}}{Z_{\perp} + 0,571Z_{\parallel}} \cdot 100 \%,$$

где Z_{\perp} , Z_{\parallel} — числа пересечений секущих, направленных перпендикулярно и параллельно оси ориентации, соответственно.

На рис. 1 приведена зависимость степени ориентации кристаллитов от состава CVD- ZnS_xSe_{1-x} . Видно, что при уменьшении содержания серы в ZnS_xSe_{1-x} степень ориентации зерен сначала увеличивается, достигая максимума при $0,5 < x < 0,7$, а потом монотонно уменьшается. Ранее столбчатый характер микроструктуры в направлении роста был обнаружен для CVD- ZnS . Было установлено, что ориентированная структура осадков ZnS вследствие механизма нормального роста наблюдалась во всем исследуемом интервале параметров синтеза и составляла 45—53 % [3].

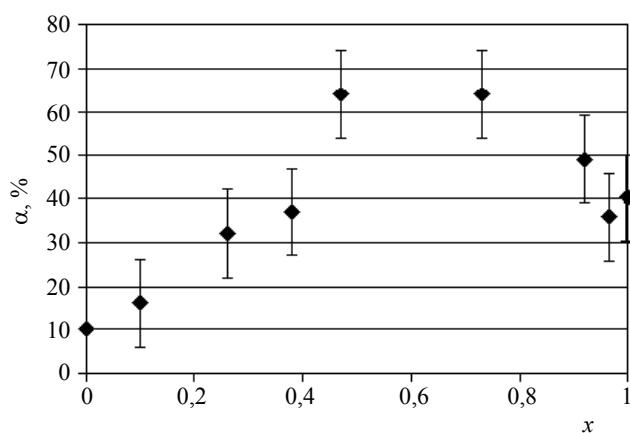


Рис. 1. Влияние состава ZnS_xSe_{1-x} на столбчатый характер микроструктуры

Из литературных источников известно, что столбчатый характер микроструктуры может быть

связан с наибольшей скоростью зарождения и роста зерен для граней с повышенной концентрацией дефектов упаковки и повышенной плотностью дислокаций [4]. По-видимому, наблюдаемая зависимость степени ориентации сульфоселенидов цинка от их состава (с максимумом в области $0,5 < x < 0,7$) связана с большей, по сравнению с другими составами, дефектностью их кристаллической структуры. Это предположение хорошо согласуется с данными, полученными для выращенных из расплава монокристаллов ZnS_xSe_{1-x} . Было показано, что зависимость концентрации дефектов упаковки от состава ZnS_xSe_{1-x} имеет максимум в области $x \approx 0,6$ [5].

Оптические характеристики (величина пропускания T) сульфоселенидов цинка исследовались в коротковолновой области диапазона прозрачности. В этом частотном диапазоне все оптические потери материала можно рассматривать как потери, обусловленные рассеянием излучения, так как влиянием собственного поглощения можно пренебречь, а также исключить влияние примесного поглощения из-за высокой чистоты исследуемых образцов [1]. Ранее в работе [1] было показано, что при увеличении содержания серы в ZnS_xSe_{1-x} наблюдается смещение края фундаментального поглощения в коротковолновую область, а пропускание отличается от теоретического.

На рис. 2 представлена зависимость величины приведенного (на толщину $l = 1$ мм) пропускания образцов ZnS_xSe_{1-x} от их состава на длине волны $\lambda = 0,7$ мкм. Видно, что при увеличении содержания серы в твердом растворе пропускание образцов ZnS_xSe_{1-x} уменьшается, достигая минимальных значений в области составов $0,4 < x < 0,8$, что свидетельствует о большем, по сравнению с другими составами, числе рассеивающих центров в этих образцах.

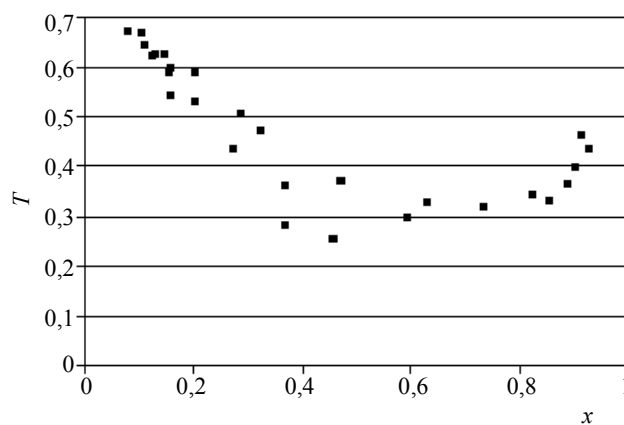


Рис. 2. Влияние состава образцов ZnS_xSe_{1-x} на пропускание в коротковолновой области ($\lambda = 0,7$ мкм, $l = 1$ мм)

При исследовании оптических свойств $ZnSe$ в коротковолновой области показано, что рассеяние

света в рассматриваемом диапазоне преимущественно связано с дефектами зерен: границами двойников и дислокациями [6]. По всей видимости, наблюдаемый нами характер зависимости величины пропускания от состава сульфоселенидов цинка (с минимумом в области средних составов) обусловлен формированием в данной области составов наиболее дефектной внутриверенной структуры.

В целях повышения структурной однородности кристаллов ZnS_xSe_{1-x} , "залечивания" дефектов и, как следствие, улучшения оптических характеристик материалов проводили их высокотемпературную газостатическую обработку. После НТР-обработки оптическое пропускание образцов ZnS_xSe_{1-x} разного состава во всем диапазоне пропускания (0,3—20 мкм) возрастало (для составов с $x < 0,15$ во всем диапазоне прозрачности величина T близка к теоретической), также расширялось окно прозрачности за счет уменьшения рассеяния в видимой области спектра [1].

В [1] при рассмотрении влияния газостатической обработки на величину D было отмечено возрастание скорости роста зерен ZnS_xSe_{1-x} ($x < 0,15$) при увеличении содержания селена в твердом растворе. Заметим, что данная тенденция сохранялась независимо от величины приложенного давления. Для выявления причин наблюдаемой закономерности были проведены исследования кинетики роста зерен при высокотемпературном отжиге. Согласно [7] зависимость величины среднего размера зерна от времени обработки подчиняется выражению

$$D = K \cdot t^n,$$

где $n = 0,1—0,5$ — "временной" показатель.

Отклонение показателя степени n от теоретической величины (0,5) в сторону меньших значений, т. е. менее интенсивного роста зерен, вызвано, как правило, взаимодействием границ с примесями, включениями второй фазы, порами [7].

Для определения величины n образцы ZnS_xSe_{1-x} отжигали в течение различных промежутков времени, далее определяли их средний размер зерна. Данные по вычислению "временного" показателя роста зерен ZnS_xSe_{1-x} представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением содержания серы в твердом растворе значения n уменьшаются, достигая минимума в области средних составов, что свидетельствует об увеличении концентрации собственных дефектов структуры (включений, пор и т. д.), тормозящих скорость миграции границ зерен.

Одной из важнейших эксплуатационных механических характеристик для аттестации материалов ИК-оптики является их микротвердость. Зависимость величины микротвердости от величины

среднего размера зерна для CVD- ZnS_xSe_{1-x} представлена на рис. 4. Видно, что изменение среднего размера зерна и состава сульфоселенидов цинка приводят к изменению микротвердости практически в два раза (от 1,2 до 2,4 ГПа). Достаточно сложный характер зависимости отражает, на наш взгляд, высокую чувствительность величины микротвердости к изменению как величины среднего размера зерна, так и состава сульфоселенидов цинка.

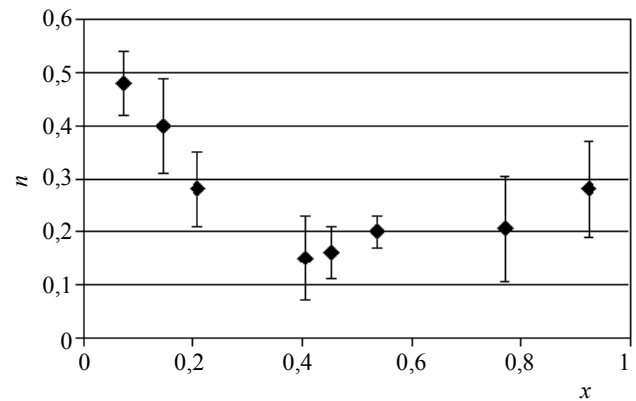


Рис. 3. Зависимость величины "временного" показателя роста зерен ZnS_xSe_{1-x} от их состава

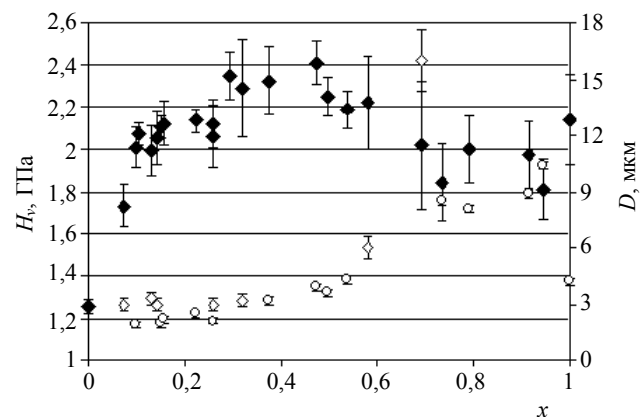


Рис. 4. Зависимость микротвердости ZnS_xSe_{1-x} от среднего размера зерна

Для обоснования этого предположения были проведены исследования микротвердости образцов ZnS_xSe_{1-x} разного состава (до и после высокотемпературной обработки) с близкой величиной среднего размера зерна. Полученные данные приведены на рис. 5. Видно, что при увеличении среднего размера зерна микротвердость уменьшается, однако экстремальный (с максимумом в области средних составов) вид зависимости H_v от состава ZnS_xSe_{1-x} сохраняется. По всей видимости, это обусловлено различной внутриверенной структурой исследованных образцов сульфоселенидов цинка. С увеличением содержания переменного компонента в твердом растворе степень локальных

искажений кристаллической решетки возрастает, что приводит к снижению подвижности дислокаций и увеличению микротвердости материала.

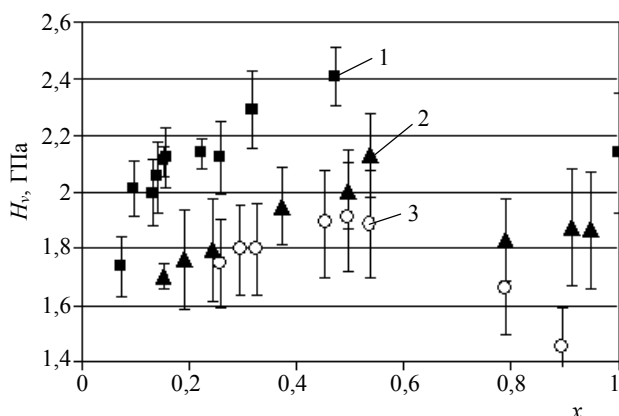


Рис. 5. Влияние состава на микротвердость ZnS_xSe_{1-x} :
 1 — CVD- ZnS_xSe_{1-x} ($D = 2-4$ мкм); 2 — CVD+HIP ($T = 980$ °C, $P = 175$ МПа, $t_{dis} \sim 44$ ч, $D = 10-12$ мкм);
 3 — CVD+отжиг ($T = 980$ °C, $P = 0,1$ МПа, $t_{dis} \sim 22$ ч, $D = 16-18$ мкм)

Заключение

Исследовано влияние концентрации переменного компонента твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} на структуру, оптические и механические свойства.

Установлено, что зависимость этих свойств от состава сульфоселенидов цинка носит нелинейный характер и связана с образованием собственных структурных дефектов.

Определен диапазон изменения ряда эксплуатационных характеристик (среднего размера зерна, пропускания, микротвердости) при изменении состава ZnS_xSe_{1-x} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 06-03-33028.

Литература

1. Гавришчук Е. М., Савин Д. В., Иконников В. Б. и др.// Прикладная физика. 2007. № 5. С. 102—106.
2. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1970.
3. Девятых Г. Г., Гавришчук Е. М., Яшина Э. В.// Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 667—669.
4. Шуров А. Ф., Перевоицков В. А., Грачева Т. А. и др.// Там же. 2004. Т. 40. № 2. С. 138—143.
5. Атрощенко Л. В., Бринцев Ф. И., Колодяжный А. И. и др.// Там же. 1975. Т. 11. № 12. С. 2133.
6. Брызгалов А. Н., Мусатов В. В., Бузько В. В.// ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 3. С. 322—324.
7. Кингери У. Дж. Процессы керамического производства. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.

Solid solutions of ZnS_xSe_{1-x} zinc chalcogenides as promising materials for IR-optics

E. M. Gavrishchuk, D. V. Savin, V. B. Ikonnikov

Institute of Chemistry of High-Purity Substances RAS, 49 Tropinin str., 603950, Nizhny Novgorod, Russia
 E-mail: gavr@ihps.nnov.ru

The investigations of structural, optical and mechanical properties with uniform composition of ZnS_xSe_{1-x} zinc sulfoselenides, produced by CVD-method, were carried out. The extreme nature in dependence of the properties of composition is connected with non-smooth change in the degree of structural defect while changing the ratio of the atoms of sulfur and selenium in solid solutions.

PACS: 61.72.-y

Keywords: firm solution, infra-red optics, chalcogenide zinc.

Bibliography — 7 references.

Received 11 December 2008