

低纯试剂汽相淀积硒化锌多晶性能分析

陈宁箫 薛魁武 唐秀云

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——本工作采用低纯试剂汽化-冷凝淀积工艺, 首先获得优质硒化锌多晶。本文分析了这种多晶的光学、力学、化学、热学和电学性能及其结构。

近十年来, 随着红外、遥感、激光等新技术的迅速发展, 人们希望找到一种新的红外透射材料, 以替代长期沿用的锗和氯化钠。就目前来说, 在百余种红外光学材料中有可能取代上述两种材料的只有砷化镓和硒化锌。而硒化锌由于透射波段宽, 既透红外又透可见光, 已成为当前最受重视的红外光学材料。

硒化锌粉末试剂在常压升温时不熔化, 在温度到达 1000°C 左右直接升华, 制取大块多晶通常只能采用热压或汽相淀积方法。用热压方法获得的硒化锌, 虽然机械强度较高, 但透射特性远不如用汽相沉积方法获得的硒化锌。汽相淀积现已成为研制硒化锌多晶最主要的手段。

我们在建立了低纯试剂汽化-冷凝淀积工艺之后, 首次成功地制得大批优质硒化锌多晶, 并加工成多种形状和尺寸, 提供各方面使用。本文主要报道对这种多晶材料性能的测试和分析结果。

一、光 学 性 能

利用低纯试剂汽化-冷凝淀积工艺获得的硒化锌多晶, 经切割、研磨和抛光后呈黄色。对其透射率、反射率、折射率、散射斑点、光吸收系数和激光破坏阈值测量的结果表明, 我们的硒化锌多晶在光学性能方面与国外以高纯试剂为原料的多晶十分接近。

1. 透射率

利用 Perkin-Elmer 577 型和 Beckman UV 5270 型红外分光光度计测量透射率的结果如图 1~3 所示。图 1 和图 2 分别是厚度为 1mm 的硒化锌多晶在可见和近红外波段以及在 $2.5\sim 22\mu\text{m}$ 波段的透射特性。从图中可以看出, 我们获得的硒化锌多晶在可见光波段具有良好的透射率, 而且对应于不同的炉号的曲线基本上一致; 在 $0.5\sim 22\mu\text{m}$ 整个波段

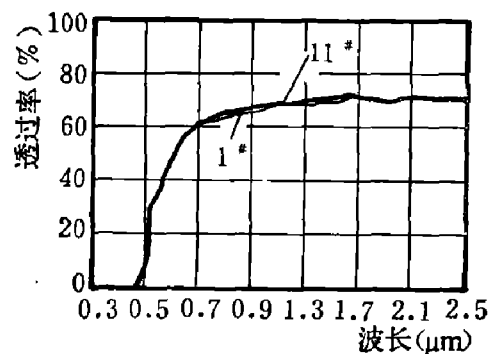


图 1 硒化锌样品($\phi 20\text{mm} \times 1\text{mm}$)
可见和近红外波段的透射曲线

内,平均透射率大于70%,而且曲线平坦,不存在任何吸收峰。该样品($\phi 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)在室外露天放置一年后,测得其平均透射率仍大于70%。

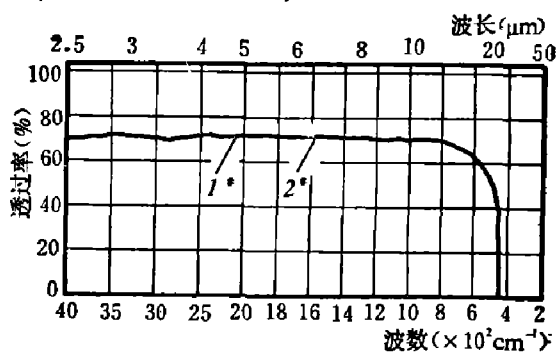


图2 硒化锌样品($\phi 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)2.5~22 μm 波段的透射曲线

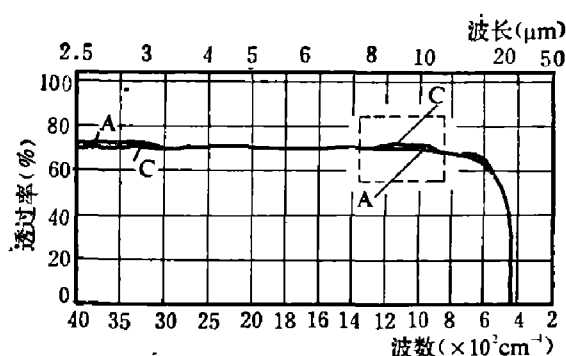


图3 两种硒化锌样品(厚3mm)透射率的比较
A—美国 Raytheon 公司的典型样品; C—我们的样品

图3是美国 Raytheon 公司的典型样品(A)和我们的样品(C)在2.5~22 μm 波段的透射曲线。样品厚度为3mm。从中可以看出,在短波部分(2.5~3.5 μm),曲线A对应的透射率略高于C;从8 μm 开始到12 μm 左右,曲线C对应的透射率略高于A,其余部分的曲线重合。

由于硒化锌多晶在很宽的波段(0.5~22 μm)内有70%左右的平均透射率,所以它可在不蒸镀增透膜的情况下用作多种红外探测器的窗口,特别是多光谱红外装置的窗口。

2. 反射率

利用 Perkin-Elmer 577 和 599 型红外分光光度计测量了 $\phi 35\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 和 $\phi 30\text{ mm} \times 2.7\text{ mm}$ 硒化锌多晶样品的相对反射率,结果如图4所示。

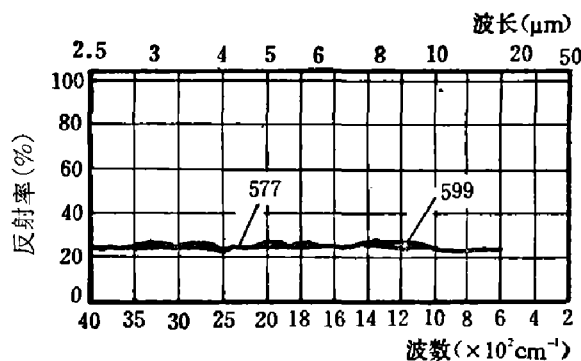


图4 硒化锌多晶的反射率曲线

图中曲线577和599是对应于上述两种仪器测得的结果,可以看出两者重合得很好。在2.5~16 μm 波段内,反射率曲线平坦,两个表面的平均反射损失约28%。

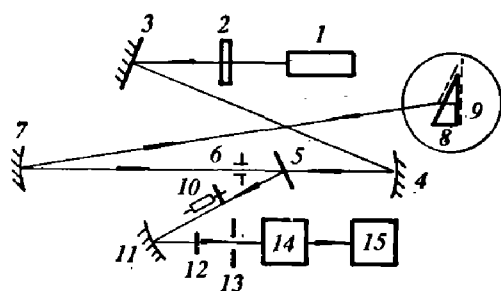


图5 折射率测量光路图

- 1—光源; 2—准直透镜; 3—平面反射镜;
- 4、7—离轴球面镜; 5—半截反射镜; 6—狭缝; 8—样品; 9—测角仪; 10—调速马达;
- 11—球面镜; 12—光阑; 13—快门;
- 14—探测器; 15—放大器

3. 折射率

中国科学院上海光机所利用自准直法测量了我们的硒化锌多晶样品的折射率,测试光路如图5所示,测量结果见表1。作为比较,表1还列出了美国 Raytheon 公司淀积多晶的测量结果^[1]。另据报道,美国 Kodak 公司热压硒化锌多晶的折射率,波长1 μm 时为2.485,10 μm 时为2.407^[2]。

4. 散射斑点

利用立体工具显微镜对硒化锌多晶样品中的散射斑点进行观测,其结果列于表2,从中可以看出,我们的多晶样品所对应的单位体积散射斑点总线度比国外商定的许可值小一个数量级^[3]。

5. 激光破坏阈值

中国科学院上海光机所采用 CO_2 激光器对我们的硒化锌多晶样品($\phi 35\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 、

表 1 汽相淀积硒化锌多晶某些性能的测量结果

研 制 单 位	中国科学院上海技术物理所	美国 Raytheon 公司
工 艺 方 法	低 纯 试 剂 法	常 规 化 学 法
折射率		
波长为 0.6328 μm	2.5912	—
1.6630 μm	2.4824	—
10.6 μm	2.4023	—
1.0 μm	—	2.489
8~13 μm	—	2.42~2.38
硬度(KNOOP)	104	100~110
抗弯强度(PSI)	7400±550(三点)	7500±1000(四点)
杨氏模量(PSI)	11.5×10 ⁶	9.75×10 ⁶
热膨胀系数(×10 ⁻⁶ .°C)		
室温~300°C	8.00	—
室温~170°C	—	7.57
比热(cal/g.°C)		
测量温度为 25°C	—	0.082
97°C	0.080	—
147°C	0.083	—
197°C	0.084	—
247°C	0.086	—
电阻率(Ω·cm)	4.5×10 ¹⁴	~10 ¹²
介电常数 ε(tg δ)		
测试频率 1.3 MHz 时	7.6(4.4×10 ⁻⁴)	—
4.5 MHz 时	7.6(8.7×10 ⁻⁴)	—
11.7 MHz 时	7.6(8.0×10 ⁻⁴)	—

表 2 硒化锌多晶散射斑点

样 品 工 艺	样 品 尺 寸 (mm×mm)	散 射 斑 点 数 目	斑 点 平 均 直 径 (mm)	单 位 体 积 散 射 斑 直 径 之 和 (mm/cm ³)
未 提 纯	φ42×3.2	130	0.15	4.38
提 纯	φ45×3.5	3	0.10	0.05
国 外 通 用 标 准				≤0.615

φ42 mm×3.5 mm、φ50 mm×4 mm)进行了辐照试验。激光总输出功率为 1500 W,经聚焦后散焦,其光斑直径为 2.8 mm,功率密度达 17000 W/cm²。样品在无冷却的条件下照射四



图 6 用比较法测量光吸收系数示意图

分钟,未破坏,其表面也无烧蚀现象。由此测得大功率 CO₂ 连续激光辐照下的破坏阈值 >17000 W/cm²。该值与参考文献[5]报道的结果相当。

6. 光吸收系数

复旦大学激光物理研究室用比较法测量了我们的硒化锌样品在 10.6 μm 波长处的光吸收系数,测试光路如图 6 所示。样品厚度为 2.7 mm,基准样品采用相同厚度的氯化钠。取氯化钠单晶的吸收系数为 2×10⁻³ cm⁻¹[6],计算测试结果判定,硒化锌样品的光吸收系数为 1.2×10⁻³ cm⁻¹(波长 10.6 μm 处),即后者略低于前者。

二、力学性能

基于显微硬度、抗弯强度和杨氏模量的测量结果可以相信,我们的硒化锌多晶材料的力学性能不低于国外采用高纯试剂汽相淀积获得的结果^[7](参见表1)。

用柯氏显微硬度计测量了我们的硒化锌多晶的显微硬度,其结果比同类热压多晶低20%左右。虽然如此,样品在室外露天放置一年仍未导致表面光洁度的变化,这表明它能抵御大气尘埃的冲击。

以三点负载测定抗弯强度达7400 PSI,因此在多晶窗片的机械封装过程中能承受适量的局部应力。杨氏模量以悬挂横振法测量。

三、热学性能

测量了比热、热膨胀系数和热冲击。表1列出比热和热膨胀系数的测试结果,并与国外文献报道的结果作了对比(热冲击实验未见国外报道)。由此可以相信,以 $\phi 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 左右的硒化锌圆片作红外探测器窗口使用时,在 $15 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内,如果窗口材材与探测器管壳匹配良好,则任何方式的环境温度变化都不会导致窗口的破裂。

1. 比热

我们以 50°C 为间隔测量的四个温度对应的比热数据表明,它随着温度的升高而存在缓慢上升的趋势。

2. 热膨胀系数

用瑞士DP型膨胀仪测量,结果与美国Raytheon公司公布的数据^[7]十分接近。

3. 热冲击

我们作热冲击实验的目的是为了观测硒化锌多晶在环境温度迅速变化时的适应能力。样品尺寸为 $\phi 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。结果表明,在 400°C 以下,样品的透射特性不变;当温度继续升高时,样品透射率开始变化。但在 $450^\circ\text{C} \rightleftharpoons 30^\circ\text{C}$ 进行热冲击时,样品始终保持完整无损。

4. 升华温度

在动态真空条件(真空度为 10^{-1} Torr)下,测量了硒化锌多晶块粒(线度 $>10\text{ mm}$)的升华温度,其值 $T_{sb} = 980^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。在同样条件下测得低纯粉末试剂的升华温度为 $T_{sp} = 970^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。

四、电学性能

测量了电阻率和介电常数。用QJ27型高阻电桥测量电阻率的结果比文献报道的数值^[7]大二个数量级(参见表1)。如果认为电阻率的增大是因为杂质贡献的非本征载流子浓度减小的话,则可以相信,以低纯试剂为原料,经汽化-冷凝淀积获得的硒化锌多晶,其纯度不低于国外用高纯试剂为原料的多晶。

用TF704B型介质损耗测试仪在三个不同频率下测量了介电常数 ϵ 和对应的损耗角正

切 $\text{tg } \delta$ (参见表 1), 这些参数在国外文献中未见报道。

五、化学性能和结构

分两批进行了化学稳定性的检测。首先将研磨抛光后的硒化锌样品分别放在几种有机溶剂中作溶解性实验。有机溶剂选用纯度皆为分析纯的乙醇、乙醚、丙酮和三氯甲烷, 浸泡时间为三十分钟。结果表明, 我们的硒化锌多晶完全不溶于上述四种有机溶剂, 因此若制成光学零件, 在使用时发生表面沾污 (特别是油污), 可用上述有机溶剂清洗。其次, 还选用硝酸、硫酸、盐酸和氢氧化钠溶液对多晶样品作了溶解性实验, 结果列于表 3。由此可以看出, 汽相淀积硒化锌多晶在无机酸中微溶或全溶, 因此抛光后的硒化锌光学零件务必防止在酸性气氛中停放。鉴于我们淀积的多晶不溶于碱溶液, 当零件表面受沾污、用有机溶剂无法洗净时, 也可试用强碱溶液。

表 3 硒化锌化学稳定性

溶液名称	硝酸	盐酸	硫酸	氢氧化钠
纯度	化学纯	化学纯	分析纯	分析纯
浸泡时间 (min)	30	30	30	30
温度 (°C)	10	10	34	34
溶解性	溶解	微溶	微溶	不溶
表面光洁度	严重破坏	出现斑点	出现斑点	不变

用阿基米德法测量了样品的密度, 测试过程中的环境温度为 26.5°C , 称重后对空气密度和水密度的影响进行了修正, 最后得密度值为 5.263 g/cm^3 。因此与单晶相比, 多晶的相对密度达 99.9%。由于用电子探针检测未发现富锌或富硒的第二相夹杂物, 证明我们的硒化锌多晶结构均匀致密。

用塞曼效应原子吸收法测量了多晶样品中几种金属杂质元素的含量, 对比国产高纯试剂粉末的纯度 (光谱纯), 可以发现 (见表 4), 借助我们建立的汽相淀积工艺, 可从低纯试剂出发, 获得比高纯试剂的纯度高二个数量级的多晶材料。为检验测试方法的可靠性, 特选用铜作回收率试验, 结果表明铜的回收率达 100%。

表 4 硒化锌的组分纯度

金属杂质元素	Fe	Al	Cu	Mo	Mn	Mg
灵敏度 (0.2g 试样) 测量下限 (%)	2×10^{-6}	5×10^{-7}	5×10^{-7}	1×10^{-6}	5×10^{-8}	2×10^{-7}
多晶样品中测得含量 (%)	3.8×10^{-5}	1.2×10^{-5}	6.2×10^{-5}	3.2×10^{-4}	2×10^{-6}	5.5×10^{-5}
高纯试剂粉末的额定含量 (%)	0.001~0.003	0.001	0.001	—	—	0.001~0.003

六、结 论

1. 利用低纯试剂汽化-冷凝淀积工艺获得的透红外硒化锌多晶, 其透射率、折射率、反射率、激光破坏阈值、光吸收系数、显微硬度、比热等与国外目前报道的数据相当, 电阻率、散

射斑点等较优,化学稳定性、介电常数、热冲击和组分纯度的测量结果由于未见报道而无法比较。

2. 基于上述各项的测试结果,可以判定,这种透红外多晶材料具有良好的光学、力学、化学、热学和电学性能以及均匀致密的结构。

3. 实践证明,这种多晶可以满足多方面的要求,应用前景十分广阔,例如可用作红外探测器窗口、布儒斯特窗片、大功率激光窗口和透镜、激光辐射衰减片、远红外吸收光谱介质膜基片等,此外它还是真空镀膜的优质蒸发源。

4. 低纯试剂的价格只及高纯试剂的 $1/5\sim 1/10$,所以以低纯试剂为原料淀积多晶还具有显著的经济效益。

致谢——作者衷心感谢中国科学院上海光机所苏宝熔、钱铮、蒋安民,复旦大学赵有源、高自芳,中国科学院上海技术物理所于福聚、陈伯良、贾沛民、杨似燕、季华美以及上海激光所、上海钢研所、上海测试所、上海纺研院的有关同志对我们的测试工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] Dodge M. J., *Laser Induced Damage in Optical Materials*, NBS, 1977, 85.
- [2] *Kodak Intran Infrared Optical Materials*, Kodak Publication U-72, 14.
- [3] Donadio R. N. et al., AD-A083005 (1980).
- [4] Spalding I. J., *Optics and Laser Technology*, 10 (1978), 2:32.
- [5] Hinguley O. A. et al., *Laser Induced Damage in Optical Materials*, NBS, 1975, 189.
- [6] Lussier Frances M., *Laser Focus*, 12 (1976), 12:47~50.
- [7] Pappis J. et al., AD-A042147 (1977).

ANALYSES OF PERFORMANCES OF IR-TRANSPARENT POLYCRYSTAL ZnSe DEPOSITED BY LOW PURITY REAGENT

CHENG NINGCHIANG, XUE KUIWU, TANG XIUYUN
(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

After having developed the vapour deposition technology of low purity reagent, a lot of ZnSe polycrystals with good performances are deposited. In this paper, the measurements and analyses of optical properties, mechanical properties, chemical properties, thermal properties, electrical properties and polycrystal structure of this sort of ZnSe are reported.