

热压硫化锌后处理改性研究及其高温特性分析

甘硕文, 杨 勇, 廉伟艳, 张高峰, 商青琳, 王跃忠, 马金鹏

(天津津航技术物理研究所, 天津 300308)

摘 要: 硫化锌(ZnS)是一种重要的红外光学材料,在 8~10 μm 波段范围内拥有较高的透过率,广泛应用于导弹整流罩、红外天文卫星、红外光谱仪、测量仪和热像仪等领域。采用高温后处理工艺方法可促进晶粒生长,并起到消除热压多晶 ZnS 内部的残余六方相和气孔的作用,进而可提升材料光学透过性能。对于厚度 5 mm 的热压 ZnS 试验片,1.064 μm 处透过率达到 60%,2~10 μm 平均透过率达到 73%。经后处理的光学窗口其抗冲击性能测试结果表明,材料保留了原有热压 ZnS 材料的力学特性,且在 400 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下能够满足光电探测系统清晰成像的要求。

关键词: 热压硫化锌; 后处理改性; 红外透过率; 抗冲击性能

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)08-2435-06

Hot-pressed ZnS post-treatment modification and analysis of its high temperature properties

Gan Shuowen, Yang Yong, Lian Weiyan, Zhang Gaofeng, Shang Qinglin, Wang Yuezhong, Ma Jinpeng

(Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300308, China)

Abstract: Zinc sulfide (ZnS) is an important infrared material because of its optical characters in 8–10 μm . It is widely used in the area of missile dome, infrared astronomical satellite, infrared spectrometer, measure instrument and thermal imager. The high temperature treatment make hot-pressed ZnS crystal develop, therefore, hexagonal ZnS and crystal pores are eliminated in the polycrystal ZnS samples. The infrared transmittance is increased. The average transmittance of post-treatment ZnS sample is 73% in the range from 2 μm to 10 μm , and 60% at 1.064 μm , with 5 mm in thickness. The thermal shock resistance test results that the post-treatment ZnS reserve mechanics characters of hot-pressed ZnS before, and it make optical-electro detecting system imaging clarity through post-treatment ZnS window at 400 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: hot-pressed ZnS; post-treatment modification; infrared transmittance; thermal shock resistance

收稿日期: 2014-12-14; 修订日期: 2015-01-15

作者简介: 甘硕文(1980-), 男, 硕士生, 主要从事红外光学材料方面的研究。Email: ganshuowen@163.com

导师简介: 张荣实(1971-), 男, 研究员, 硕士, 主要从事红外光学材料方面的研究。Email: zhangrongshi@hotmail.com

0 引言

根据韦恩位移定律,温度300 K 物体的辐射能量峰值在 9.6 μm ,800 K 物体的辐射能量峰值在3.6 μm 。因此,在光电探测系统应用时,对室温物体探测一般选用长波红外探测系统,对高温物体探测一般选用中波红外探测系统^[1-3]。因此,采用中长波相结合的探索方式,一方面可以扩大光电系统的环境适应性,满足不同气候环境的要求;另一方面可同时对不同典型物体进行探测,提高光电探测系统的目标识别能力,是未来光电探测系统的发展趋势之一。

硫化锌(ZnS)是一种应用广泛的宽带隙半导体材料,在红外波段范围内具有良好的透过性能,同时拥有较好的机械稳定性和热稳定性,500 $^{\circ}\text{C}$ 时透过率仍能够保持在 60%以上,是中、长波红外光学窗口和整流罩的主要候选材料之一^[4]。ZnS 在熔点(1 830 $^{\circ}\text{C}$)附近的饱和蒸汽压为 375 kPa,难以通过无压烧结方法获得大尺寸的 ZnS 晶体材料。真空热压成型和化学气相沉积是获得大尺寸 ZnS 晶体最常用的方法^[5]。

1 影响热压硫化锌性能的几个因素

在制备热压 ZnS 多晶材料的过程中,往往存在以下问题:(1) 模具或脱膜剂进入材料中,造成对 ZnS 的污染;(2) 热压过程中所产生的密度分布不均,造成材料中存在大量的微气孔成为散射中心;(3) ZnS 粉体中残留了少量的六方相,造成其对光的散射^[6-7]。因此,去除上述材料的内部缺陷,改善材料的微观结构,提高热压 ZnS 的光学性能,以及探究改性后热压 ZnS 的高温特性是文中研究的重点。

1.1 晶粒中的杂质

杂质^[8]是晶体材料对入射光产生散射的主要原因之一。除了与入射光波长有关外,杂质的大小、分布和数量以及杂质与基体的相对折射率大小都会对晶粒的散射产生影响。当介质中的杂质尺寸比入射光波长小很多时,遵循瑞利散射定律(公式(1)):

$$\alpha_s = \frac{N\alpha}{16\pi\lambda^4} \quad (1)$$

式中: N 为单位体积内的微粒个数; α 为材料的吸收系数; λ 为入射光波长。在该条件下散射系数与入射光波长的四次方成反比,这表明在瑞利散射中短波占优。

当杂质尺寸与入射光波长相近时,杂质颗粒遵循米氏散射定律(公式(2)):

$$\alpha_m = \pi\rho e_\lambda l^2 \quad (2)$$

式中: l 为散射中心尺寸; ρ 为单位体积中散射中心数; e_λ 为每个散射中心的散射截面与球形散射中心粒子截面之比,即散射截面比。在该条件下,散射系数与散射粒子的横截面积成正比,即如果微粒尺寸为微米量级,则材料对红外波段入射光将产生严重的散射。

1.2 晶粒中的气孔

气孔^[9]对入射光产生损耗的机理与杂质相似,可统称为散射颗粒,只是二者相对于基体的折射率不同。产生气孔的主要原因在于材料烧结过程中,晶粒逐渐生长,而素坯中的残余气体未被完全排除而造成的。气孔可存在于晶界处以及晶胞内,由于气孔具有不同于基体的光学性质,极易造成对入射光的强烈散射。晶界处的气孔相对容易通过处理而被排出,晶内气孔的排出则更为困难。

1.3 材料中的六方相晶体

当材料不是各向同性的立方晶体或玻璃态时,光线透过晶界必然产生双折射现象。对于多晶体材料,结晶取向不会完全一致,因此晶粒间产生折射率差别,从而引起晶界处的反射和折射损失,降低了材料的透射比^[10]。

ZnS 在自然界中分为立方相和六方相两种结构,立方相 ZnS 又被称作闪锌矿,六方相 ZnS 被称作纤锌矿。ZnS 矿石由于含有很多过渡金属元素,一般呈黑色,而纯净的 ZnS 是无色透明的。纯的闪锌矿结构在 1 020 $^{\circ}\text{C}$ 时转变为纤锌矿结构,但杂质的存在会使转变温度降低。因此,避免在制备过程中形成六方相晶体是研究改善热压 ZnS 光学性能的关键之一。

2 试验过程

ZnS 因为制备工艺不同而被分成热压 ZnS、标准 ZnS、多光谱 CVDZnS^[11]。标准 ZnS 具有较高的机械强度,弯曲强度达到 91~100 MPa,在 8~10 μm 透过率达到 70%,但红外中波波段不可透^[12-14]。CVDZnS 经热等静压处理后晶粒长大形成多光谱 CVDZnS,在 2~10 μm 波段范围内的平均透过率可达到 74%,但由于晶粒生长至 20~200 μm ,则材料机械强度降低 30%,硬度降低 35%,无法承受雨滴和砂砾的高速

冲击^[5]。与热压 ZnS 和标准 ZnS 相比,多光谱CVDZnS 更软,强度更低,耐热冲击性能更差,更易受雨滴和沙砾冲刷的影响,在使用环境不苛刻的条件下可以用于多光谱光电探测系统。

热压 ZnS 采用真空热压方法获得,在 8~10 μm 透过率可达到 70%,拥有较高的表面硬度,弯曲强度可达到 100 MPa。但受晶粒尺寸和内部残余六方相、局部气孔的影响,热压 ZnS 在中波红外波段范围内的透过性能较差。

为了改善热压 ZnS 在中波红外波段范围内的光学性能,同时保留其机械性能好的优点,在样品成型过程中采用热处理的方法进行了试验。试验条件及试验结果如表 1 所示。对比不同处理温度,经 820℃ 热处理后中波和长波红外透过率涨幅达到最大;再对比不同处理时间,经 5 h 热处理后中波和长波红外透过率涨幅达到最大,因此,选用温度 820℃ 和保温时长 5 h 的工艺条件可得到理想的改性热压 ZnS 样品。

热处理促进了 ZnS 晶粒的生长,改善了晶粒的分布,后文重点对材料的微观组织结构和高温特性进行了分析。

表 1 处理前后 ZnS 样片透过率

Tab.1 Transmittance of ZnS samples before and after treatment

No.	Treatment temperature/℃	Soaking time/h	Transmittance			
			3-5 μm		8-10 μm	
			Before	After	Before	After
1	750	2	63.28%	63.91%	70.90%	70.16%
2	750	5	44.84%	69.21%	66.13%	70.77%
3	750	10	54.72%	71.29%	68.06%	73.40%
4	820	2	61.25%	72.19%	67.81%	72.97%
5	820	5	45.71%	69.42%	67.71%	72.53%
6	820	10	56.68%	72.25%	61.44%	73.42%
7	900	2	59.13%	8.88%	67.61%	47.57%
8	900	5	61.00%	55.23%	67.83%	70.20%
9	900	10	58.38%	23.81%	66.62%	58.73%

3 试验结果及分析

3.1 显微结构分析

图 1 是处理前后热压 ZnS 内部的显微图片,可以看出,处理前热压 ZnS 的晶粒尺寸很小,集中分布

在 5~8 μm,晶粒较多,存在晶粒异常长大现象,相应地存在众多晶界,且在晶界处存在气孔,从而导致入射光在晶界和气孔处发生散射,造成透过率降低。处理后的热压 ZnS 晶粒长大明显,小尺寸的晶粒已基本消失,晶粒尺寸可达到 60~100 μm。晶粒长大导致晶界数量减少,晶界处的气孔基本消失,进而降低了入射光在材料内部产生散射的几率,改善了材料的光学性能。

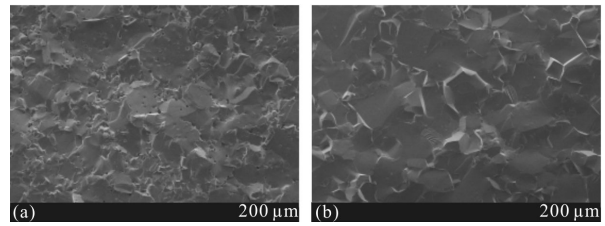


图 1 处理前后 ZnS 样片显微图

Fig.1 Micromorphology of ZnS samples before and after treatment

3.2 X 射线衍射图谱分析

对热处理前后的热压 ZnS 晶体结构进行 X 射线衍射图谱分析,图 2 是 ZnS 晶体的衍射图谱。从处理前热压 ZnS 的衍射图中可以发现,在 2θ=26.9° 位置处出现了微弱的纤锌矿 ZnS 特征峰,表明真空热压成型工艺难以消除原始粉料中的残余六方相晶粒,而 ZnS 经热处理后其晶体衍射图谱中已无纤锌矿 ZnS 特征峰,表明高温可促使 ZnS 由六方相结构向立方相结构转变进而消除此类有害相,降低了纤锌矿 ZnS 对入射光线的散射。

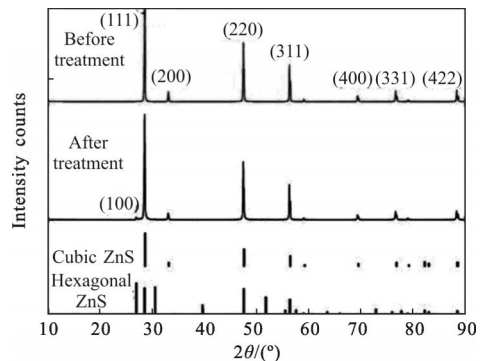


图 2 ZnS 样片 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD pattern of ZnS samples

3.3 能谱分析

图 3 是热处理后的 ZnS 能谱图。从图中可以看到,材料内部并无其他杂质。

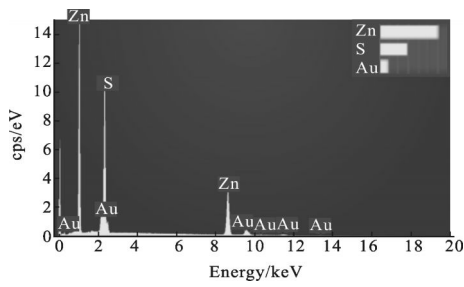


图 3 ZnS 样片能谱图

Fig.3 Electron energy spectrometer of ZnS samples

3.4 光学性能

处理后的热压 ZnS 晶粒尺寸趋于一致, 残余的六方相晶体完全消失, 使热压 ZnS 材料外观趋于透明, 光学性能得到了改善。图 4 为热压 ZnS 样片, 图 5 为透过率曲线。1.064 μm 处透过率达到 60%, 2~10 μm 平均透过率达到 73%。

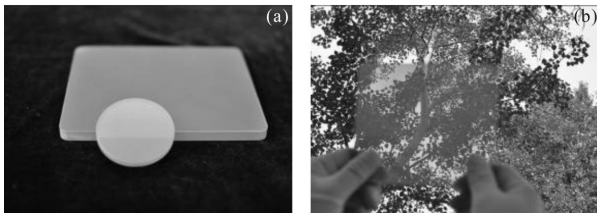


图 4 处理后的热压 ZnS

Fig.4 ZnS samples after treatment

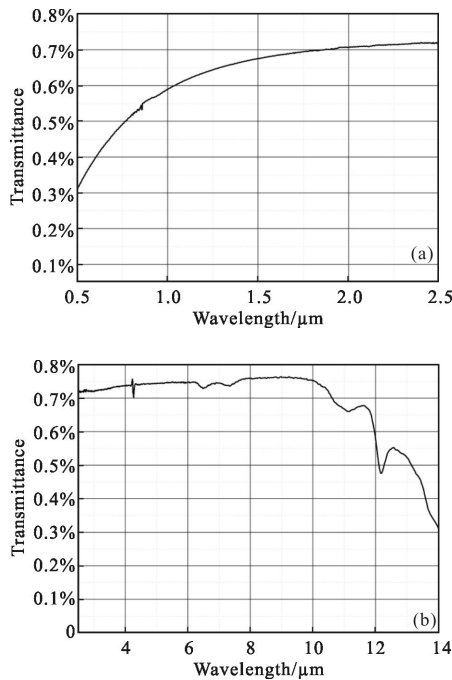


图 5 热压 ZnS 样片透过率曲线(厚度 5 mm)

Fig.5 Transmittance of hot pressed ZnS samples after treatment (5 mm in thickness)

3.5 弯曲强度

强度是衡量材料力学性能的主要指标, 尤其是作为结构件材料, 需确保其结构完整性为应用的前提。弯曲强度是广泛采用的一种测量陶瓷材料力学性能的指标, 试验以三点弯曲方法通过万能材料试验机对热压 ZnS 进行测量, 表 2 为测量结果。

表 2 弯曲强度测量结果

Tab.2 Results of bending strength

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Measuring result/MPa
20	92.5
300	86.2
400	85.2
500	79.2
600	81.5

3.6 抗热冲击性能

材料的抗热冲击性能是指在快速冷却环境下, 试件保持完好时所能承受的温度差, 该性能指标可对材料的耐热冲击特性进行表征。图 6 是抗热冲击性能测试工装。将样件和工装组装后加热, 保温一段时间后迅速取出放入冷水中。由于工装为耐热材料, 热导率低, 温度变化小, 可认为样件与工装接触的一面温度没有变化, 与冷水接触的一面则迅速降温。当两面温差超过样品的承受极限时将发生破裂。此时, 样件与冷水的温度差即为材料的抗热冲击温度值。表 3 为抗热冲击性能测试结果。改性后热压 ZnS 材料的可承受温差变大、标准差变小, 表明材料的抗热冲击性能和一致性均得到了改善。



图 6 抗热冲击试验工装

Fig.6 Frock of thermal shock resistance test

表 3 抗热冲击测试结果(单位:°C)

Tab.3 Result of thermal shock resistance(Unit:°C)

No.	Before treatment	After treatment
1	168	183
2	168	204
3	168	214
4	197	214
5	215	232
Average	183.2	209.4
Standard deviation	19.47	15.99

3.7 高温光学性能

为了测试热压 ZnS 材料的高温光学特性, 通过搭建红外光学系统测试评价系统对窗口材料进行静态高温成像性能测试, 验证材料在高温状态下的成像特性。系统响应波长范围在 8~10 μm。

试验过程中采用箱式电阻炉对被测热压 ZnS 窗口进行加热, 温度升至 420 °C 后恒温 30 min 以使材料达到热平衡。取出测试件后迅速放置在光路中, 同时测量窗口的温度, 观察红外图像的变化。图 7 为试验示意图。

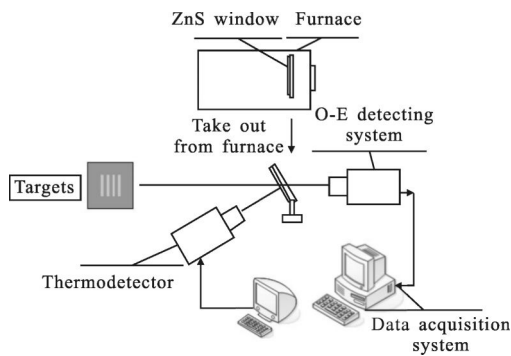
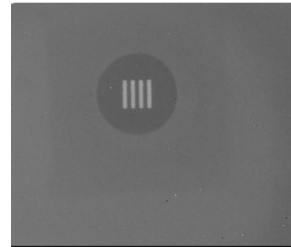


图 7 试验示意图

Fig.7 Diagram of experiment

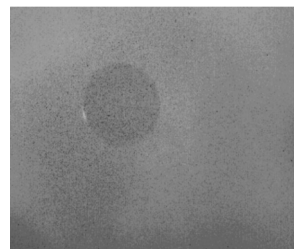
试验中采集红外图像信息, 根据红外图像计算相应的成像性能指标。试验结果表明, 在窗口温度 400 °C 的条件下, 光电探测系统通过未经处理的热压 ZnS 窗口观察靶标, 所生成图像中的噪声明显, 靶标不清晰, 表明窗口自身辐射能量偏高影响到了探测器的成像质量(图 8(b))。通过工艺改进后的热压 ZnS 窗口观察靶标, 所生成的图像中靶标清晰可见(图 8(c)), 仅因为引入高温辐射源而使得图像亮度明显增加。

对比前后的试验现象, 表明通过热压 ZnS 的后处理工艺促进了晶粒的生长、消除了残余六方相晶粒、并确保材料内部并无其地杂质, 进而改善了材料的光学性能, 降低了自身的发射率, 使材料拥有更强的环境适应能力。

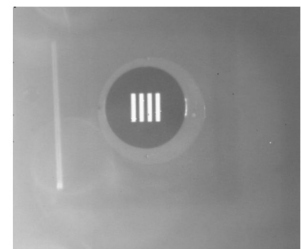


(a) 无窗口状态

(a) Without window



(b) Window at 400°C
(before treatment)



(c) Window at 400°C
(after treatment)

图 8 光电探测系统通过改进前后热压 ZnS 窗口观测到的图像

Fig.8 Images through the O-E detecting system mounted hot-pressed ZnS window before and after treatment

4 结论

采用文中所述的后处理工艺方法, 可以促进 ZnS 晶体的生长, 同时起到消除材料内部气孔和残余六方相晶粒的目的, 从而获得纯净的多晶 ZnS 材料。测试结果表明: 热压 ZnS 材料的透波范围拓展到 0.6~12 μm, 1.064 μm 处透过率达到 60%, 2~10 μm 平均透过率达到 73%; 可确保光电探测系统在红外窗口不低于 400 °C 的条件下仍可清晰成像。同时, 经后处理改性的热压 ZnS 还保留了原有热压 ZnS 材料优异的机械性能, 具有更好的应用前景。

参考文献:

[1] Wang Xiangyang, Huang Cunxin. Window materials for 8-14 μm infrared region [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1995, 24(4): 358-363. (in Chinese)

- 王向阳, 黄存新. 8-14 μm 红外波段的窗口材料 [J]. 人工晶体学报, 1995, 24(4): 358-363.
- [2] Huang Zhanjie. The trends of development of midwave infrared guided flow dome and optical window materials[J]. *Materials Review*, 1998, 12(3): 30-33. (in Chinese)
黄占杰. 中红外导流罩及窗口材料的发展趋势[J]. 材料导报, 1998, 12(3): 30-33.
- [3] Li Yubin, Xu Yunsheng. Preparation of polycrystalline ZnS for 8-12 μm long-wave infrared [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, 32(5): 508-511. (in Chinese)
李玉斌, 徐运生. 8-12 μm 长波红外材料 ZnS 多晶的制备 [J]. 人工晶体学报, 2003, 32(5): 508-511.
- [4] John McCloy. International development of chemical vapor deposited zinc sulfide[C]//SPIE, 2007, 6545: 654503-1.
- [5] Yu Huaizhi. Infrared Optical Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 252-253. (in Chinese)
余怀之. 红外光学材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 252-253.
- [6] Yu Huaizhi. Infrared Optical Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 183-185. (in Chinese)
余怀之. 红外光学材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 183-185.
- [7] Yu Huaizhi, Zheng Yuehua, Liu Jianping, et al. Infrared transmitting material ZnS [J]. *Laser and Infrared*, 1997, 27(6): 367-370. (in Chinese)
余怀之, 郑岳华, 刘建平, 等. 红外透射材料 ZnS [J]. 激光与红外, 1997, 27(6): 367-370.
- [8] Yu Huaizhi. Infrared Optical Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 26-30. (in Chinese)
余怀之. 红外光学材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 26-30.
- [9] Ying Jianxin, Zhang Bin, Cui Xin, et al. Influencing factors of laser transparent ceramics [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(3): 581-585. (in Chinese)
应建新, 张彬, 崔鑫, 等. 透明陶瓷透光性能的影响因素 [J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(3): 581-585.
- [10] Tian Shi. Physical Properties of Matirals [M]. Beijing: Beihang University Press, 2004: 152-156. (in Chinese)
田蔚. 材料物理性能 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2004: 152-156.
- [11] Klein C A, Donadio R N. Infrared-active phonons in cubic zinc sulfide[J]. *J Appl Phys*, 1980, 51: 797-800.
- [12] Hrris D C. Materials for Infrared Window and Domes[M]. US: SPIE Optical Engineering Press, 1999: 105.
- [13] Fang Zhenyi, Chai Yichao, Hao Yongliang, et al. CVD Growth of bulk polycrystalline ZnS and its optical properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 1710: 237-239.
- [14] Yang Hai, Huo Chengsong, Yu Huaizhi, et al. Preparation of CVD ZnS polycrystalline material for infrared optics [J]. *Journal of Applied Optics*, 2008, 29(1): 57-61. (in Chinese)
杨海, 霍承松, 余怀之, 等. 红外用 CVDZnS 多晶材料的研制[J]. 应用光学, 2008, 29(1): 57-61.
- [15] Harris Daniel C. Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows[C]//SPIE, 2007, 6545: 6545-14.