

Выводы

1. Исследована зависимость скорости съема от температуры размягчения полировальной смолы в процессе механического полирования селенида цинка с использованием микропорошков АСМ 2/1 и 1/0 в одинаковых условиях.

2. Показано, что с увеличением температуры размягчения смолы скорость съема материала увеличивается. Наибольшая скорость достигнута при использовании полировальной смолы на основе канифоли при температуре размягчения 73,5 °С. Однако наилучшее качество поверхности получено на полировальной смоле при температуре размягчения 64 °С.

3. Качество поверхности селенида цинка соответствовало 3-му классу чистоты согласно ГОСТ 11141—84, для сульфида цинка качество поверхности близко ко 2-му классу. Отклонение по плоскости как для сульфида, так и для селенида цинка не превышало одного интерференционного кольца

($N \leq 1$), с местной ошибкой не более 0,1 интерференционного кольца ($\Delta N \leq 0,1$).

*Работа проводилась в рамках гранта
"Президента Российской Федерации
для поддержки молодых российских ученых —
кандидатов наук и их научных
руководителей" и "Фонда содействия
отечественной науке".*

Литература

1. Гаврищук Е. М., Потелов В. В., Сенюк Б. Н., Тимофеев О. В. // Прикладная физика. 2005. № 5. С. 107—111.
2. Винокуров В. М., Куклева З. А. // Оптико-механическая промышленность. 1959. № 7. С. 49—55.
3. Винокуров В. М. Исследование процессов полировки стекла. — М.: Машиностроение, 1967. — 196 с.
4. Девярых Г. Г., Корицунов И. А., Гаврищук Е. М. и др. // Высококачественные вещества. 1993. № 3. С. 16—23.

Статья поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

Investigation of the polishing process for polycrystalline zinc chalcogenides with the use of colophony-based resins

O. V. Timofeev, E. Yu. Vilkova, V. A. Shikhov

Institute of Chemistry of High-Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, Russia

S. R. Kushnir, B. A. Radbil

Open JSC "Lesma Research-promotional Company", Nizhny Novgorod, Russia

The explored process mechanical polishing of the zinc chalcogenides with use of colophony — based polishing and of the resins on base of rosin, having different features. The studied influence of the temperature of the softening polishing resins on velocity of the removal and optical features to surfaces CVD - zinc selenide and zinc sulfide.

УДК 546.47'221'231:548.736

Получение сульфоселенидов цинка ZnS_xSe_{1-x} CVD-методом

Е. М. Гаврищук, Д. В. Савин, В. Б. Иконников, Т. И. Сторожева

Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Предложена CVD-методика получения массивных однородных по составу ZnS_xSe_{1-x} . Проведен сравнительный анализ оптических и структурных характеристик сульфоселенидов цинка до и после высокотемпературной газостатической обработки.

Твердые растворы халькогенидов цинка ZnS_xSe_{1-x} являются широкозонными полупроводниками, применяемыми в качестве материалов для оптоэлектроники, разнообразных фотоэлектриче-

ских и оптических устройств. Представляет интерес их применение в качестве рабочих сред твердотельных лазеров и в градиентной оптике. Для получения халькогенидов цинка с одновременно

высокими оптическими и прочностными характеристиками наиболее перспективным является метод химического газофазного осаждения (CVD), однако получить однородные по составу образцы ZnS_xSe_{1-x} в реакторах, используемых для получения ZnS и $ZnSe$, не удается. В связи с этим задача получения сульфоселенидов цинка заданного постоянного состава CVD-методом представляется весьма актуальной.

Цель работы — разработка методики получения массивных однородных по составу образцов сульфоселенидов цинка CVD-методом и исследование влияния высокотемпературной газостатической обработки (HIP) на структуру и оптические свойства ZnS_xSe_{1-x} .

Методика эксперимента

Синтез сульфоселенидов цинка проводили на установке с горизонтальным проточным реактором с перпендикулярным по отношению к газовому потоку расположением подложек (рис. 1). Гетерогенная реакция образования ZnS_xSe_{1-x} протекала по уравнению

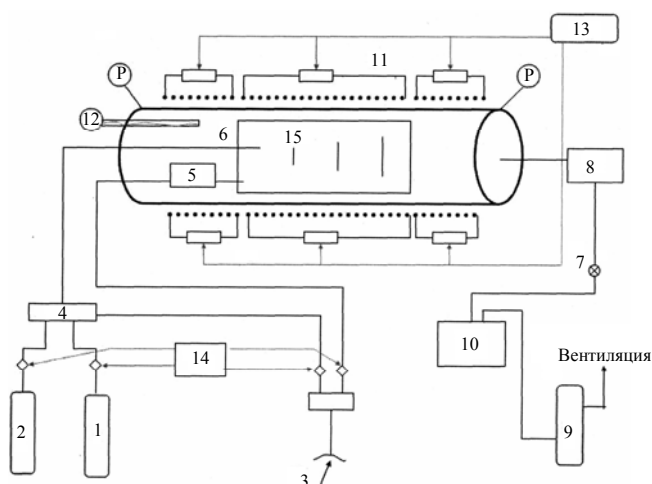


Рис. 1. Блок-схема установки синтеза ZnS_xSe_{1-x} :

- 1 — баллон с селеноводородом; 2 — баллон с сероводородом;
- 3 — линия подачи аргона; 4 — смеситель; 5 — цинковая ванна; 6 — реактор; 7 — вентиль регулировки давления;
- 8 — фильтр; 9 — ловушка утилизации сероводорода и селеноводорода; 10 — вакуумный насос; 11 — резистивные нагреватели; 12 — термопара; 13 — блок управления и регулировки температуры; 14 — блок регулировки расхода газов;
- 15 — вертикальные подложки

Состав сульфоселенидов цинка контролировали методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с дисперсией по энергии на растровом электронном микроскопе Philips SEM-515 с анализатором EDAX-9900 и рентгенодифракционным методом (РДМ) на дифрактометре ДРОН-3М с

$Cu-K\alpha$ -излучением и с графитовым монохроматором на вторичном пучке.

Спектры пропускания образцов сульфоселенидов цинка разных составов регистрировались в диапазоне $30000-11000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре SPECORD-M40 и в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ — на спектрометре SPECORD-M80.

Высокотемпературную газостатическую обработку ZnS_xSe_{1-x} проводили на установке ленточного типа в атмосфере аргона при давлении $90-175\text{ МПа}$, температуре $960-1000\text{ }^\circ\text{C}$ и времени выдержки $22-44\text{ ч}$.

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

Модуль Юнга E и внутреннее трение Q^{-1} ZnS_xSe_{1-x} до и после HIP-обработки измеряли методом акустического резонанса путем возбуждения изгибных колебаний при комнатной температуре в диапазоне частот $1,5-2,5\text{ кГц}$ на образцах размером $100 \times 10 \times 5\text{ мм}$.

Результаты эксперимента

При варьировании соотношений исходных реагентов (гидридов серы и селена) и давления в реакторе ($7-20\text{ Торр}$) были получены пластины ZnS_xSe_{1-x} ($0,1 < x < 1$) толщиной до 10 мм . Результаты определения составов с ростовой (P) и подложечной (П) сторон образцов ZnS_xSe_{1-x} представлены в таблице.

Данные по составу сульфоселенидов цинка ZnS_xSe_{1-x}

Шифр образца	$x \pm 1, \%$ (РДМ)	$x, \%$ (РСМА)	Примечание
1-1	9,1	$10,4 \pm 0,6$	P
	8,6	$9,2 \pm 0,6$	П
1-2	12,2	$15,2 \pm 0,6$	P
	12,0	$16,0 \pm 0,6$	П
1-3	17,1	$22,4 \pm 0,4$	P
	17,9	$22,2 \pm 0,4$	П
2-1	23,8	$26,0 \pm 0,4$	P
	24,6	$25,6 \pm 0,2$	П
2-2	35,6	$37,4 \pm 0,2$	P
	35,6	$36,8 \pm 0,2$	П
3-1	44,4	$47,2 \pm 0,2$	P
	45,6	$47,6 \pm 0,3$	П

Как видно из таблицы, полученные разными методами данные коррелируют друг с другом. Некоторые отличия абсолютных значений результатов определений методами РСМА и РДМ можно объяснить присутствием неисключенной систематической погрешности. В целом аксиальная (по

толщине) однородность образцов сульфоселенидов цинка находилась в пределах 1 %. Кроме того, для ряда образцов на ростовой стороне определена радиальная (перпендикулярно направлению роста) вариация состава, которая также не превышала

1 %. Следует отметить, что в ходе одного эксперимента удавалось получать сразу несколько пластинок ZnS_xSe_{1-x} заданного постоянного состава, обогащающихся серой по мере удаления от места ввода реагентов. Методом рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что все образцы имели кристаллическую структуру сфалерита.

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам ИК-оптики, является их высокая степень чистоты. Различные формы вхождения примесей в материал могут приводить к увеличению оптического поглощения и рассеяния. Определение концентрации примесей в полученных образцах ZnS_xSe_{1-x} проводили атомно-эмиссионным методом. Было установлено, что суммарное содержание контролируемых примесей (Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Pb, Ti) в полученных образцах ZnS_xSe_{1-x} не превышало 10^{-4} мас. % и находилось на уровне лучших по чистоте CVD-ZnSe и CVD-ZnS [1, 2].

На рис. 2 приведены спектры пропускания образцов сульфоселенидов цинка разного состава. При увеличении содержания серы в ZnS_xSe_{1-x} (см. рис. 2, а, кривые 1—3) наблюдаются смещение края фундаментального поглощения и уменьшение пропускания (T) ZnS_xSe_{1-x} в коротковолновой области, связанное, вероятно, с ростом числа

рассеивающих центров.

Поскольку механические свойства (в частности, прочность на изгиб, микротвердость) осадков, получаемых CVD-методом, связаны с величиной их среднего размера зерна (d), представлялось интересным изучение зависимости d от состава ZnS_xSe_{1-x} . Средний размер зерна определяли методом случайных секущих согласно методике [3]. Для минимизации влияния рекристаллизации зерен за время CVD-процесса их средний размер определялся с ростовой стороны. Измерение не менее 150 зерен позволяло получать погрешность при определении d в каждом случае, не превышающую 10 %. Результаты определения среднего размера зерна для CVD- ZnS_xSe_{1-x} разного состава представлены на рис. 3. Отметим, что величина d для ZnS_xSe_{1-x} ($0,15 < x < 0,9$) практически не зависела от условий их получения (концентраций H_2Se и H_2S). По-видимому, в данной области составов на стадии их синтеза образуется неравновесная дефектная структура, характеризующаяся скоплениями мелких зерен неправильной изогнутой формы с криволинейными границами. Образование структурных дефектов сульфоселенидов цинка, полученных различными методами: выращиванием из расплава под давлением инертного газа [4], методом горячего прессования порошкообразных ZnS и ZnSe [5], методом сублимации [6], — отмечалось и ранее, что свидетельствует об общности наблюдаемой тенденции. Для ZnS_xSe_{1-x} ($x > 0,9$) d уменьшался при увеличении пересыщения, что типично для CVD-кондесатов, полученных в условиях гетерогенного роста [7].

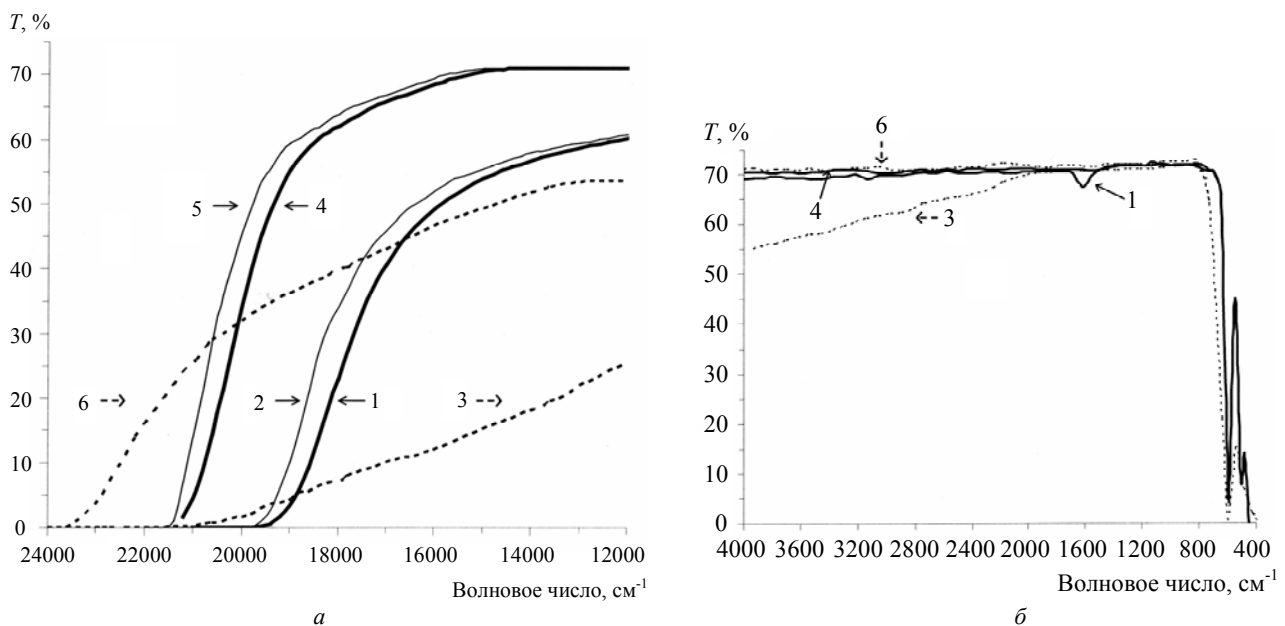


Рис. 2. Спектры пропускания ZnS_xSe_{1-x} :

а — в видимой области до и после HIP для $x = 0,1$ (1 — CVD; 4 — CVD+HIP),

$l = 3$ мм; $x = 0,15$ (2 — CVD; 5 — CVD+HIP), $l = 2$ мм; $x = 0,5$ (3 — CVD; 6 — CVD+HIP), $l = 1,5$ мм;

б — в ИК-области до и после HIP для $x = 0,1$ (1 — CVD; 4 — CVD+HIP), $l = 3$ мм; $x = 0,5$ (3 — CVD; 6 — CVD+HIP), $l = 1,5$ мм

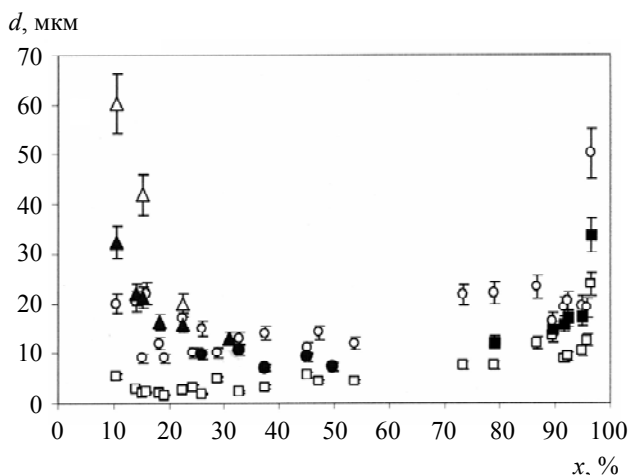


Рис. 3. Влияние состава на средний размер зерен ZnS_xSe_{1-x} :
 □ — CVD- ZnS_xSe_{1-x} ; ▲ — CVD+HIP ($T = 980^\circ C, P = 90$ МПа, $t_{esc} \sim 22$ ч); Δ — CVD+HIP ($T = 1000^\circ C, P = 90$ МПа, $t_{esc} \sim 22$ ч); ● — CVD+HIP ($T = 980^\circ C, P = 170$ МПа, $t_{esc} \sim 22$ ч); ■ — CVD+HIP ($T = 960^\circ C, P = 145$ МПа, $t_{esc} \sim 22$ ч); ○ — CVD+HIP ($T = 980^\circ C, P = 175$ МПа, $t_{esc} \sim 44$ ч)

Для улучшения оптических характеристик ZnS_xSe_{1-x} проводили их HIP-обработку. Установлено, что после HIP-обработки оптическое пропускание образцов ZnS_xSe_{1-x} разного состава во всем диапазоне пропускания (0,3—20 мкм) возрастает (для составов с $x < 0,15$ во всем диапазоне прозрачности величина T близка к теоретической), расширяется также окно прозрачности за счет уменьшения рассеяния в видимой области спектра (см. рис. 2, а, кривые 4—6; рис. 2, б, кривые 4, 6). Остаточное рассеяние образцов ZnS_xSe_{1-x} с $x > 0,15$ (см. рис. 2, а, кривая 6) может быть связано как с их большей дефектностью после CVD-синтеза, так и неоптимальностью выбранных для их обработки параметров HIP.

Высокотемпературная газостатическая обработка существенно влияет и на структуру ZnS_xSe_{1-x} . Данные РФА об уменьшении в 2—3 раза полуширины дифракционных пиков образцов ZnS_xSe_{1-x} , подвергнутых HIP-обработке, свидетельствуют о "залечивании" дефектов структуры под воздействием высоких температур и давлений. Следует отметить, что фазовый состав ZnS_xSe_{1-x} при HIP-обработке не изменялся. Структура HIP- ZnS_xSe_{1-x} ($x < 0,15$ и $x > 0,9$) отличается наличием большого количества двойников, для HIP- ZnS_xSe_{1-x} ($0,15 < x < 0,9$) характерно чередование крупных (20—30 мкм) и мелких (2—5 мкм) зерен с углами разориентировки, далекими от равновесных (120°).

Наблюдается значительное возрастание скорости роста зерен HIP- ZnS_xSe_{1-x} ($x < 0,15$) при увеличении содержания селена в ZnS_xSe_{1-x} , причем эта тенденция усиливается с ростом температуры HIP-обработки (см. рис. 3). Аналогичная картина наблюдается для HIP- ZnS_xSe_{1-x} ($x > 0,9$) при увеличении содержания серы. Величина d HIP- ZnS_xSe_{1-x}

($0,15 < x < 0,9$) в области исследованных условий слабо зависит от их состава, а скорость роста их зерен существенно ниже, чем HIP- ZnS_xSe_{1-x} ($x < 0,15$ и $x > 0,9$).

Среди механических свойств оптических материалов особое место занимают упругие характеристики. Установлено, что модуль Юнга для CVD- ZnS_xSe_{1-x} ($0,5 < x < 0,9$) изменялся в пределах 75—81 ГПа ($\pm 0,8$ ГПа), возрастая при увеличении содержания серы. После HIP-обработки величина E увеличивалась в зависимости от состава образцов на 2—8 %, при этом показатель внутреннего трения уменьшался в 1,5—2 раза. Этот эффект, по видимому, связан с уменьшением концентрации дефектов в виде оборванных связей в широких неравновесных межзеренных и межслоевых границах и упорядочением структуры в ZnS_xSe_{1-x} при HIP-обработке, как это отмечалось ранее для HIP- ZnS [8].

Заключение

Химическим осаждением из газовой фазы получены однородные по составу образцы сульфоселенидов цинка. Исследованы оптические свойства, кристаллическая структура и упругие характеристики образцов ZnS_xSe_{1-x} . Установлено, что в сульфоселенидах цинка образуется неравновесная дефектная структура, зависящая от их состава и оказывающая влияние на оптические характеристики материала.

Улучшение упругих свойств (рост модуля Юнга и уменьшение показателя внутреннего трения) и величины оптического пропускания образцов ZnS_xSe_{1-x} , прошедших HIP-обработку, связано с формированием близкой к равновесной кристаллической структуры ZnS_xSe_{1-x} .

Разработанная CVD-методика может быть использована для получения сульфоселенидов цинка с заданным профилем составов.

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

Литература

1. Гавришук Е. М. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1031.
2. Яшина Э. В. // Там же. 2003. № 7. С. 786.
3. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1970.
4. Атрощенко Л. В., Бринцев Ф. И., Колодяжный А. И. и др. // Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 12. С. 2133.

5. Грошева Л. А., Сахаров В. В., Смоля А. В., Шевченко А. Н.// Там же. 1980. Т. 16. № 5. С. 790.
6. Ананьева Г. В., Горохова Е. И., Демиденко А. А и др.// Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 70.

7. Владыко М. Н., Колчин В. А., Татарченко В. А., Савченко И. Б.//Там же. 1988. № 2. С. 217.

8. Щуров А. Ф., Перевоицков В. А., Гавришчук Е. М. и др.// Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 7. С. 786.

Статья поступила в редакцию 15 марта 2007 г.

Growth of zinc sulfoselenides ZnS_xSe_{1-x} by CVD-method

E. M. Gavrishchuk, D. V. Savin, V. B. Ikonnikov, T. I. Storogeva
Institute of Chemistry of High-Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, Russia

A CVD-technique for production of bulk ZnS_xSe_{1-x} with homogeneous composition has been proposed. A comparative analysis of optical and structural characteristics of zinc sulfoselenides has been carried out prior to and after hot isostatic pressure (HIP).

* * *