

三温区梯度化学气相沉积 ZnS 制备

吴绍华^{1,2,3}, 黄攀³, 赵劲松^{1,2*}, 赵跃进^{4*}, 郑丽和⁵, 董汝昆³

- (1. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081;
2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650217;
3. 云南北方光学科技有限公司, 云南 昆明 650217;
4. 北京理工大学 光电学院, 北京 100081;
5. 云南大学 物理与天文学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 红外热像仪可在全天候条件下实现目标识别, 在安防、夜视辅助及红外测温系统等领域应用广泛, 但红外热像仪成像质量和效果受制于 ZnS 红外光学镜头的品质和性能。文中采用自主研发的三温区梯度化学气相沉积 (TTG-CVD) 及退火热处理制备 ZnS 块体。采用 X 射线衍射表征出 ZnS 块体是立方闪锌矿结构, 具有光学各向同性, 可以满足后续在红外光学镜头中的设计需求。结合红外透过光谱获得 ZnS 块体在 8~12 μm 长波红外波段的平均透过率达 71.6%。ZnS 块体在 1.06 μm 处的折射率均匀性为 1.94×10^{-5} 。进一步采用光学冷加工和单点金刚石车削等工艺, 制作出 ZnS 红外光学透镜和红外镜头。红外光学镜头在空间频率为 20 lp/mm 时, 在半视场 (0.5 视场) 和 0.707 视场的调制传递函数 (MTF) 接近衍射极限。红外成像系统在中心视场、0.707 视场由像差引起的弥散斑均方根值 (RMS) 均小于像元尺寸 20 μm , 系统畸变小于 1%, 各项指标均达到实际使用要求。

关键词: ZnS 块体; 折射率均匀性; 红外光学镜头; 调制传递函数; 红外成像

中图分类号: O734; O435 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20210004

TTG-CVD based ZnS material preparation

Wu Shaohua^{1,2,3}, Huang Pan³, Zhao Jingsong^{1,2*}, Zhao Yuejin^{4*}, Zheng Lihe⁵, Dong Rukun³

- (1. School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650217, China;
3. Yunnan KIRO Photonics Co., Ltd., Kunming 650217, China;
4. School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
5. School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650500, China)

Abstract: Infrared thermal imagers are widely used in security, night vision and infrared temperature measurement with the advantages of target recognition under all-weather conditions. However, the imaging quality is restricted by the quality of ZnS infrared optical lens. The annealed ZnS bulk was fabricated through Three-Temperature zone Gradient Chemical Vapor Deposition (TTG-CVD) furnace. The ZnS bulk with cubic sphalerite structure was characterized by X-ray diffraction. No hexagonal wurtzite structure was detected. It

收稿日期: 2021-01-06; 修订日期: 2021-03-11

基金项目: 云南省科技创新强省计划专项 (2014AA023); 国家自然科学基金联合基金 (U1830104)

作者简介: 吴绍华, 男, 高级工程师, 博士, 主要从事红外光学材料的制备和应用等方面的研究。

通讯作者: 赵劲松, 男, 教授级高级工程师, 博士, 主要从事红外热像仪的总体技术、装配与测试技术、偏振成像技术以及多光谱成像技术等方面的研究。

赵跃进, 男, 教授, 博士, 主要从事光电仪器设计、红外成像技术、太赫兹技术、图像处理技术等方面的研究。

indicates that ZnS bulk possessing optically isotropic property, which can meet the design requirements in lens. The average transmittance of ZnS bulk was measured as 71.6% in the long-wavelength infrared band of 8-12 μm . The refractive index uniformity of ZnS bulk was measured as 1.94×10^{-5} at 1.06 μm . As encouraged by the above optical parameters, ZnS infrared optical lens was further produced by adopting optically cold-mechanical process and single-point diamond turning techniques. When the spatial frequency of ZnS infrared optical lens was 20 lp/mm, the modulation transfer function (MTF) of the half or 0.707 field of view was close to the diffraction limit. The root mean square value (RMS) of the diffuse speckle caused by aberration in the central field and 0.707 field of view was less than 20 μm in the pixel size. Meanwhile, the system distortion was less than 1% in the infrared imaging system. It shows TTG-CVD based ZnS crystal is promising for infrared applications.

Key words: ZnS bulk; refractive index uniformity; infrared optical lens; modulation transfer function; infrared imaging

0 引言

红外光学材料硫化锌是应用于光学系统的最主要宽波段材料,有薄膜和块体两种形态。ZnS 薄膜可应用于 0.3~14 μm 波段减反射薄膜、超宽带减反射薄膜等光学多层膜。而 ZnS 块体在可见光至红外光较宽的波段范围内光学透过良好,同时具有机械强度高、耐磨损、耐潮解、化学稳定性好、透远红外激光光束佳、高品质因数(Q 因数)等优点,是现代国防和航空航天等领域的重要材料。近年来,随着国防、安防及民用领域如车辆夜视系统的红外成像仪和宽波段多光谱成像仪的需求日益增长,带动了红外 ZnS 块状材料的技术进步和发展。ZnS 块体材料被广泛应用于制作热成像光学系统的红外透镜以及抵挡恶劣环境侵蚀的红外光学窗口、整流罩等^[1-3]。

目前,制备 ZnS 块体材料的技术主要包括热压烧结(Hot Press Sintering, HPS)技术和化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)技术^[4-6]。其中,HPS 技术制备的 ZnS 光学窗口具有尺寸小、机械力学性能差、光学吸收和散射高、光学均匀性差、光学损失等特点。CVD 技术制备的 ZnS 块体(CVD-ZnS)在可见光与红外波段范围内具有光学透过率差、抗腐蚀能力弱的特点,且在 6.0 μm 附近存在基于 Zn-H 引起的较强吸收峰等,限制了 CVD-ZnS 在多光谱波段、极端环境等领域的应用^[7]。为了改善 CVD-ZnS 块体在可见光至红外光波段的光学透过率,研究人员采用热等静压(HIP)法对 CVD-ZnS 进行高温高压处理,可有效降低 ZnS 内部残余孔隙率。由此发展出一类可用于制作多光谱 ZnS(MS-ZnS)光学窗口器件的常规技术

手段即 HIP-CVD^[8-9]。但与此同时,采用 HIP-CVD 在高温高压条件下制备 MS-ZnS,由于晶粒取向与晶粒尺寸发生变化,ZnS 机械强度降低^[10]。

文中自主研制出三温区梯度化学气相沉积炉(TTG-CVD),结合退火热处理技术,制备出具有较大尺寸、较高光学质量 ZnS 块体。采用扫描电镜二次电子(SE)与背散射电子(BSE)测定了表面形貌特征。研究了 ZnS 结构、光学性能及机械性能,包括光学均匀性、红外光学透过率、努氏硬度和弯曲强度等。采用单点金刚石车削技术加工制作出 TTG-CVD-ZnS 红外光学镜头,并在其透镜表面镀 8~12 μm 波段增透膜。进一步搭建系统成像模块,并评价其调制传递函数和成像效果。

1 实验

1.1 ZnS 制备

工作采用自主研制的 TTG-CVD 炉制备 ZnS 块体。沉积炉主要由蒸发室与沉积室组成。沉积区使用上、中、下三个独立温区分别控温。初始反应原料为 Zn(纯度 4 N)与 H₂S(纯度 5 N)。表 1 给出了制备 ZnS 块体的工艺参数。

首先,沉积室上、中、下温区分别设置为 680 $^{\circ}\text{C}$ 、620 $^{\circ}\text{C}$ 和 650 $^{\circ}\text{C}$,恒温 2~3 h。恒温阶段,蒸发区 Zn 坩埚被加热至 (550 \pm 10) $^{\circ}\text{C}$ 形成 Zn 蒸气,通入氩气(Ar,纯度 5 N)。Ar 携带 Zn 蒸气经由蒸发室与沉积室之间的 Zn 蒸气喷嘴进入沉积区。与此同时,Ar 携带 H₂S 进入沉积区,与 Zn 蒸气形成 ZnS。采用 TTG 沉积炉,可促使反应气体在沉积区得到充分反应,减少

表 1 制备 ZnS 块体的工艺参数

Tab.1 Deposition conditions for ZnS bulk

Fabrication condition		Parameters
Raw materials ratio	Zn (vapor)/ H ₂ S	1.05-1.2
Deposition temperature/°C	Upper Zone	660-670
	Middle Zone	600-610
	Base Zone	630-640
Ar flow speed/mL·min ⁻¹		500 (Zn) 300 (H ₂ S)
Deposition pressure/kPa		~4
Deposition rate/μm·h ⁻¹		~60
Deposition time/d		~8
Annealing temperature/°C		900-950
Annealing time/h		10-15
Total Run time/d		~9

气体损耗,降低原料浪费,并有效控制尾气处理成本。沉积 5~10 h 后,分别将三个温区的温度下调 10~20 °C、直至沉积结束,高纯石墨衬底上获得 ZnS 块体,厚度 12 mm。为了消除沉积过程中引入残余孔隙率等缺陷,开展了原位退火热处理。

采用单点金刚石车削技术加工制作出 TTG-CVD-ZnS 红外光学镜头,并在透镜表面镀 8~12 μm 增透膜,透过率≥97%、反射率<1%。图 1 给出了 TTG-CVD-ZnS 块体及镀膜后器件的照片。ZnS 块体颜色显黄略偏红、表面平整。

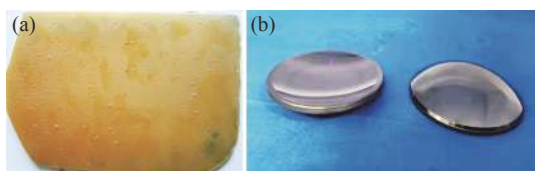


图 1 (a)TTG-CVD-ZnS 块体及 (b) 镀膜后器件

Fig.1 (a) As-grown TTG-CVD-ZnS bulk and (b) device after coating

1.2 性能测试

采用 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司) 测试 ZnS 结构, Cu-K_α 射线为辐射光源, 扫描 2θ 是 20°~80°。采用钨灯丝扫描电子显微镜 (捷克 Tescan) 研究 TTG-CVD-ZnS 的表面形貌, 并与传统 CVD-ZnS 进行对比。加速电压为 30 kV, 二次电子 (SE) 分辨率为 3.0 nm, 背散射电子 (BSE) 分辨率为 3.5 nm。采用傅里叶变换红外光谱仪测量 ZnS 在 2.5~14 μm 透过光谱, 样品厚度 3 mm。

研究了 ZnS 的努氏硬度和弯曲强度。采用相对夹角为 172°20'、130°的金刚石菱形锥体作为努氏压

头; 采用 $H_k = 1.451 \times F/L^2$ 计算努氏硬度, 荷重 F 为 9.81 N、 L 为压痕最长对角线 (国标 GB/T 16534—2009), 单位 GPa。采用材料试验机对 ZnS 施加弯曲载荷直到试样断裂。通过断裂时的临界载荷、夹具和试样尺寸, 可计算弯曲强度 (国标 GB/T 6569—2006)。

采用 CODE V 软件、基于 TTG-CVD-ZnS 进行红外光学镜头 (K1509) 光学设计与建模。ZnS 镀 8~12 μm 增透膜 (德国莱宝)。采用像元中心距为 20 μm 的非制冷型氧化钒探测器 (北方广微) 与光学设计软件 (美国 Radiant Zemax) 开展成像质量分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnS 物相与力学分析

图 2 给出 ZnS 的 XRD 结果, 并与立方结构 ZnS 标准卡片进行对照。由图 2 可见, ZnS 的 XRD 衍射峰与立方结构 ZnS 卡片峰值一致, 无杂峰, 不存在六

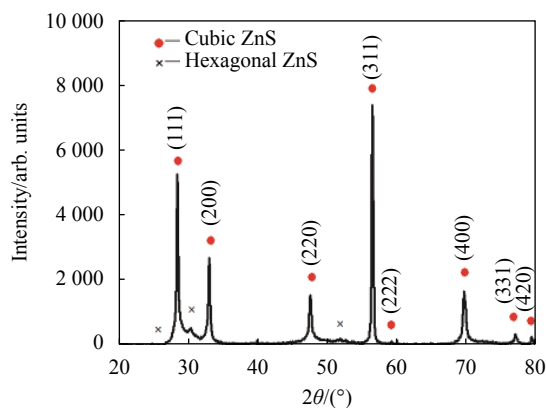


图 2 退火后 TTG-CVD-ZnS 块体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of annealed TTG-CVD-ZnS bulk

角纤锌矿结构。由此, TTG-CVD-ZnS 经退火处理具有光学各向同性。

实验中获得 ZnS 平均弯曲强度 98.4 MPa, 平均努氏硬度 2.0 GPa。

2.2 表面形貌分析

图 3 给出了扫描电镜测定的 TTG-CVD-ZnS 表面形貌特征。传统 CVD-ZnS 制备过程中, 因晶粒生长方向偏移或生长中心不平衡, 易形成 ZnS 大晶粒、引起 ZnS 胞状生长与空隙。传统 CVD-ZnS 在后期加工抛光环节, 需要研磨去除最初沉积的 3~5 mm 大颗粒沉积块体^[11]。由图 3(a)可见: TTG-CVD-ZnS 具有晶粒成核均匀、厚度一致等特征。表明 TTG 技术可有效抑制大尺寸 ZnS 晶粒形成, 减少研磨阶段磨削量, 提高 ZnS 块体利用率, 进而控制生产成本和材料成本。

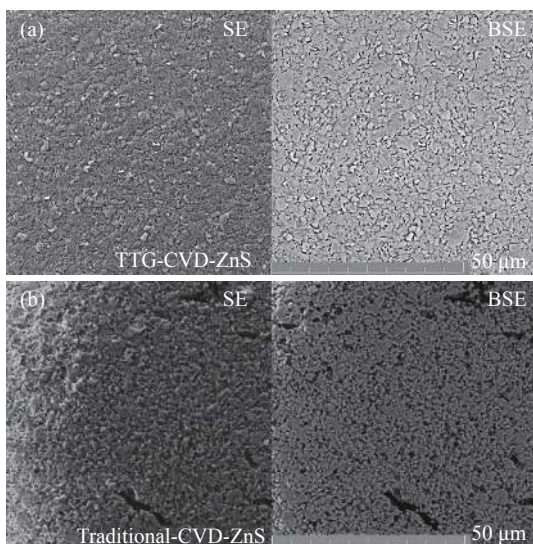


图 3 SEM 测定 TTG-CVD-ZnS 与传统 CVD-ZnS 表面形貌

Fig.3 Surface topography of TTG-CVD-ZnS tested by SEM and traditional CVD-ZnS

2.3 红外透过光谱

图 4 为 TTG-CVD-ZnS 块体的室温透射光谱。ZnS 红外透过截止波长约 12.6 μm (透过率 60%), 基线透过率大于 70% 的范围位于 6.7~10.6 μm。经测试, TTG-CVD-ZnS 在 1.06 μm 处折射率均匀性为 1.94×10^{-5} 。

传统制作长波红外光学镜头的材料包括 Ge、ZnSe、ZnS 等。其中, Ge 的光学特性受温度影响较大, 随温度升高则透过率下降; 300 °C, 8~12 μm 几乎

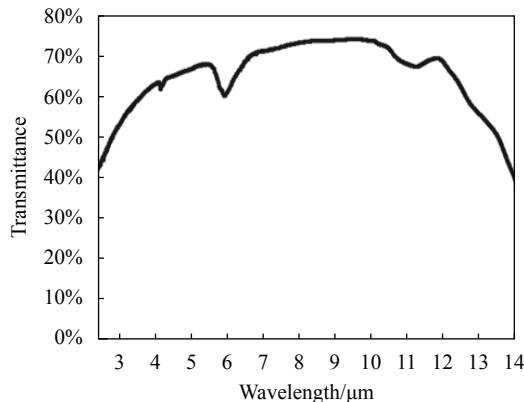


图 4 CVD-ZnS 的光谱透过曲线

Fig.4 Infrared transmittance of CVD-ZnS

完全不透, 因此, Ge 光学镜头不宜在高温下使用^[12]。与 ZnSe 相比, ZnS 硬度高, 断裂强度是 ZnSe 的两倍, 抗恶劣环境能力强, 是长波红外镜头的理想材质。但长波红外光学系统在民用安防领域的公开报道非常有限^[13-14]。工作研制的 TTG-CVD-ZnS 在 8~12 μm 长波红外波段具有较高的透过率、较为合适的努氏硬度与弯曲强度。由此, 可进一步开展基于 TTG-CVD-ZnS 的长波红外手调光学镜头的设计与制作。

2.4 ZnS 光学镜头制作及像质分析

2.4.1 ZnS 光学镜头制作

基于 CODE V 软件进行光学设计与建模, 将 TTG-CVD-ZnS 块体制作成光学透镜, 在入射面引进非球面和衍射面优化光学像差, 提高系统像质。图 5 是设计的 1509 手调红外光学镜头的光学系统示意图, 内置图为实物图。光学元件选取 N 型 Ge 单晶与 TTG-CVD-ZnS, 机械结构采用铝合金镜筒, 镜头前段采用密封防水设计, 密封等级为 IP66。

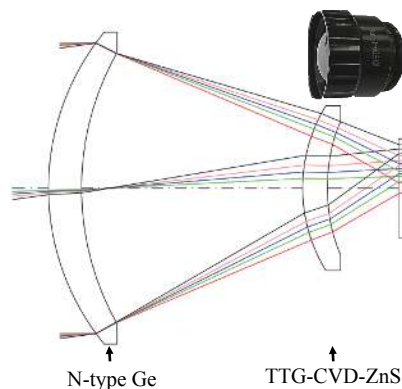


图 5 基于 TTG-CVD-ZnS 的 K1509 红外光学系统

Fig.5 Infrared optical system layout of K1509 IR lens

2.4.2 像质分析

图 6 是基于 TTG-CVD-ZnS 红外光学镜头在不同视场下的 MTF 曲线。视场角从中心往外依次增大。空间频率 20 lp/mm 时,轴上 MTF 高于 0.7。半视场和 0.707 视场 MTF 高于 0.65,均接近衍射极限。边缘视场 MTF 略有下降。

图 7 是基于 TTG-CVD-ZnS 红外光学系统的 (a) 弥散斑和 (b) 畸变。由像差引起的弥散斑用均方根值 (RMS) 表示。中心视场、0.707 视场的 RMS 小于像元 20 μm , 边缘视场 RMS 为 35 μm 。系统畸变小于 1%, 满足实际使用要求。

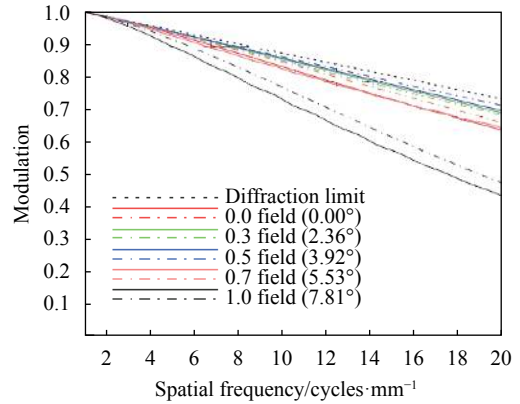


图 6 基于 TTG-CVD-ZnS 红外光学镜头的 MTF 曲线
Fig.6 MTF of TTG-CVD-ZnS based infrared optical lens

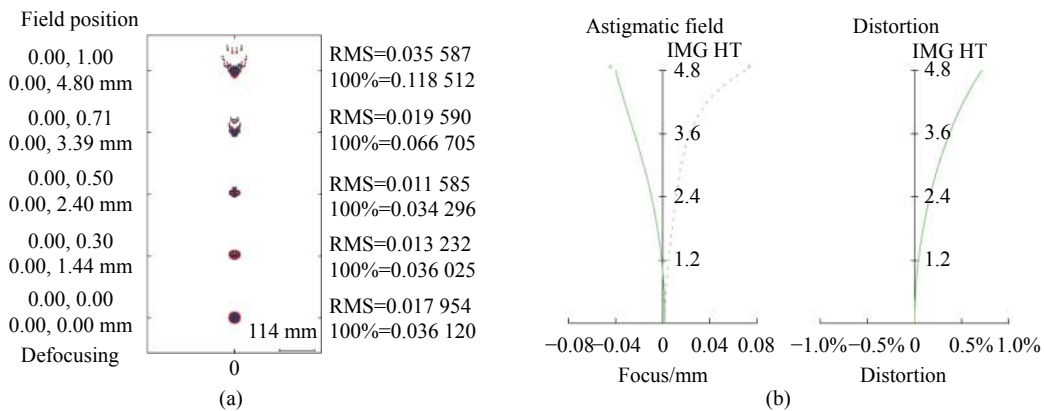


图 7 红外光学镜头由像差引起的 (a) 弥散斑 (单位: mm) 与 (b) 畸变

Fig.7 Aberration raised (a) dispersion spot (unit: mm) and (b) distortion in infrared optical lens

2.4.3 实际成像质量分析

图 8 给出了 (a) 基于 TTG-CVD-ZnS 的红外成像系统模块及 (b) 不同场景下红外成像效果图。红外成像系统模块主要由红外手调光学镜头、非制冷型氧化钒探测器、探测器接口组成。成像清晰,近处可识别人和车辆,远处可对铁塔、房屋、树等景物清晰成像。由此可见,TTG-CVD-ZnS 在红外成像领域具有

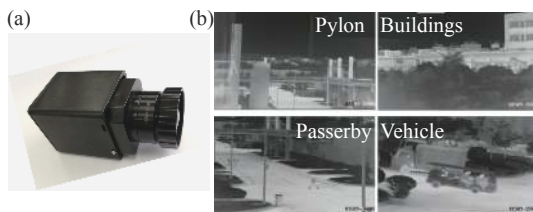


图 8 (a) 基于 TTG-CVD-ZnS 的红外成像系统模块及 (b) 不同场景红外成像效果图

Fig.8 (a) TTG-CVD-ZnS based infrared imaging system module; (b) Infrared imaging for different scenes

广泛的应用前景。

3 结 论

ZnS 块体在可见、近红外、中红外、远红外多个光谱波段具有良好的光学透过性能,在多光谱窗口及透镜应用方面展现出独特的优势。工作采用三温度梯度技术 (TTG) 制备出 TTG-CVD-ZnS, 在 8~12 μm 红外波段显示出较高的透过率 (镀膜后透过率大于 90%), 且具有光学均匀性高、折射率波动小、加工性能佳、膜层附着力大等优势。基于 TTG-CVD-ZnS 制作的红外光学镜头,调制传递函数 MTF 总体较高,空间分辨率为 20 lp/mm 时,轴上 MTF 大于 0.4。进一步制作出基于 TTG-CVD-ZnS 的红外光学系统模块,视场成像质量一致性高,系统畸变小于 2%。表明 TTG-CVD-ZnS 是制作红外热像仪的较为理想候选材料。下一步工作将侧重于掺杂调制、控制晶粒尺寸等,研究 TTG-CVD-ZnS 机械强度,以期满足机载光电、极

端环境下的特定应用需求。

参考文献:

- [1] Chang G Y, Wang Y H, Cheng G H. Writing nanopores on a ZnS crystal with ultrafast Bessel beams [J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 213-225. (in Chinese)
- [2] Gong D W, Fu X H, Geng S Y, et al. Design and manufacture of infrared double waveband laser filter films [J]. *Chinese Optics*, 2011, 4(3): 293-298. (in Chinese)
- [3] Oshima Y, Nakamura A, Lagerlöf K P D, et al. Room-temperature creep deformation of cubic ZnS crystals under controlled light conditions [J]. *Acta Materialia*, 2020, 195: 690-697.
- [4] Li C, Xie T, Dai J, et al. Hot-pressing of zinc sulfide infrared transparent ceramics from nanopowders synthesized by the solvothermal method [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(1): 747-752.
- [5] Chen B, Guo B, Zhao Q L, et al. Ultra-precision grinding of hot-pressed zinc sulfide [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(8): 2109-2116. (in Chinese)
- [6] Wu S, Zhao J, Zhao Y, et al. Preparation, composition, and mechanical properties of CVD polycrystalline ZnS [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, 98: 23-26.
- [7] Fu L G, Huo C S, Lu N O. Analysis on mechanism of different Zn-H content in as-grown CVDZnSe and CVDZnS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(1): 31-33. (in Chinese)
- [8] Cui H M, Xiao H T, Qian X, et al. Effect of heat isostatic press (HIP) processed on the properties of chemical vapor deposition element ZnS [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(235): 1075-1078. (in Chinese)
- [9] Loiko P, Vitkin V, Balabanov S, et al. Saturable absorption properties at 1.54 μm of Cr^{2+} : ZnS prepared by thermal diffusion at hot isostatic pressing [J]. *Laser Physics Letters*, 2019, 16(6): 065801.
- [10] Biswas P, Kumar R, Ramavah P, et al. Effect of post-CVD thermal treatments on crystallographic orientation, microstructure, mechanical and optical properties of ZnS ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1-2): 273-277.
- [11] Yang H, Guo L, Liu X H, et al. Recrystallization mechanism of abnormal large grains in CVD-ZnS [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(5): 72-77. (in Chinese)
- [12] Cheng H J, Yu X H, Peng L, et al. LaF_3 -ZnS-Ge high-durability MWIR antireflective film on Ge substrate [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(11): 1117001. (in Chinese)
- [13] Wang P, Xue D B, Zhang H, et al. ESCV cutting method during infrared crystal single point diamond turning process [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(7): 0742001. (in Chinese)
- [14] Liu H S, Jiang C H, Li S D, et al. Effects of vacuum annealing on optical and microstructure properties of zinc sulfide thin film [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(8): 2038-2045. (in Chinese)