

## 基于不同晶粒尺寸的 PVDZnSe 红外光学材料制备工艺研究

张高峰<sup>1,2</sup>, 张荣实<sup>1,2</sup>, 刘孟寅<sup>1,2</sup>, 廉伟艳<sup>1,2</sup>, 甘硕文<sup>1,2</sup>, 李 特<sup>1,2</sup>, 张 彤<sup>1,2</sup>, 高 原<sup>1,2</sup>

(1. 天津市航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300308;  
2. 王之江激光创新中心, 天津 300308)

**摘 要:** ZnSe 以其优异的光学性能与机械性能, 一直是光学零件的首选材料之一。光学窗口、光学透镜等光学零件的制作成本很大程度上取决于光学材料的可加工性, 加工成本占制作总成本的 50% 以上。从微观结构上来看, 光学晶体材料的可加工性又与晶粒尺寸相关。文中采用物理气相沉积 (PVD) 法制备了 PVDZnSe 红外光学材料, 并从沉积温度与原料性能两个方面研究了 PVDZnSe 制备工艺对其晶粒尺寸和可加工性的影响。研究表明: 在 920、960、1 000 °C 三个温度条件下, 随着沉积温度升高, PVDZnSe 材料晶粒呈现增加的趋势, 其尺寸范围分别为 20~180 μm、300~2 000 μm 和 1 200~2 800 μm。在相同工艺参数条件下, 选用粒径分别为 2~10 μm、10~20 μm 和 300~2 000 μm 的三种 ZnSe 原料制备 PVDZnSe。随着原料 ZnSe 晶粒尺寸的增加, 所得 PVDZnSe 的晶粒尺寸显著增大。结果表明, 随着晶粒尺寸增加, 脆性指数也相应增加, 即 PVDZnSe 可加工性能在逐渐变差。研究还发现, 在一定的晶粒尺寸范围内, 材料的透过率差别不大, 在 2~14 μm 波长范围内, PVDZnSe 材料的平均透过率均能达到 70% 以上。该研究为 PVDZnSe 材料在光学零件领域的应用提供了实践经验和有力的技术支撑。

**关键词:** PVDZnSe; 晶粒尺寸; 沉积温度; 原料

**中图分类号:** TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20210565

## Study of preparation process of PVDZnSe infrared optical materials based on different grain sizes

Zhang Gaofeng<sup>1,2</sup>, Zhang Rongshi<sup>1,2</sup>, Liu Mengyin<sup>1,2</sup>, Lian Weiyan<sup>1,2</sup>, Gan Shuowen<sup>1,2</sup>,  
Li Te<sup>1,2</sup>, Zhang Tong<sup>1,2</sup>, Gao Yuan<sup>1,2</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300308, China;  
2. Wang Zhijiang Laser Innovation Center, Tianjin 300308, China)

**Abstract:** ZnSe has always been one of the preferred materials for optical parts due to its excellent optical and mechanical properties. The manufacturing cost of optical parts such as optical windows and optical lenses largely depends on the machinability of optical materials, and processing costs account for more than 50% of the total manufacturing costs. The machinability of optical materials is related to the grain size. In this paper, the physical vapour deposition (PVD) method was employed to prepare PVDZnSe infrared optical materials, and the influence of the PVDZnSe preparation process on its grain size and machinability was investigated from the aspects of deposition temperature and raw material properties. It was demonstrated that under the three temperature

收稿日期: 2021-08-12; 修订日期: 2021-12-30

基金项目: 国家自然科学基金 (61905179, 61975150); 天津市人才发展专项支持计划高层次创新团队

作者简介: 张高峰, 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事红外光学材料制备技术与应用性能方面的研究。

conditions of 920 °C, 960 °C and 1000 °C, with the higher deposition temperature, the grain size of the PVDZnSe material showed an increasing trend, and the size ranges were 20-180 μm, 300-2000 μm and 1200-2800 μm, respectively. Under the same process parameters, the PVDZnSe materials were prepared from three different ZnSe raw materials with particle diameters of 2 -10 μm, 10-20 μm and 300-2000 μm. With the increase in grain size of the ZnSe raw materials, the grain size also increased. The results show that the grain size of the obtained PVDZnSe increases significantly, and the brittleness index also increases, which indicates that the machinability of PVDZnSe gradually worsens. The study also found that the influence of grain size on the transmittance of the PVDZnSe material is not significant. The average transmittance of the PVDZnSe material can reach more than 70% in the wavelength range of 2-14 μm. This study provides practical experience and technical support for the application of PVDZnSe optical parts.

**Key words:** PVDZnSe; grain size; deposition temperature; raw material

## 0 引言

ZnSe 材料是 II-VI 族半导体材料, 面心立方结构, 在光学上表现为各向同性, 光学透过波段宽 (0.5~14 μm), 光学透过率高, 是一种性能优异的红外光学材料<sup>[1]</sup>。以其热膨胀系数小、硬度高, 在 10.6 μm 处吸收低的特点, 成为高功率 CO<sub>2</sub> 激光系统中光学器件的首选材料<sup>[2]</sup>。并且, 因其热光系数低, 在高温环境下 ZnSe 窗口产生的热辐射效应对红外光学成像系统的影响很小, 被加工成光学窗口、红外透镜、棱镜、滤光片等元件应用于不同的光学系统中<sup>[3]</sup>。

在实际的光学零部件材料选择中, 除考虑材料的光学性能是否满足高精度光学器件的使用需求之外, 材料的可加工性能也同样不可忽视。在红外成像和制导技术中采用的透镜、棱镜、窗口、滤光片、整流罩等高精度光学元件成本普遍偏高, 其中加工成本占比达 50% 甚至更高<sup>[4]</sup>。作为激光系统光学元器件的首选材料, 材料的可加工性能直接影响光学元件的加工成品率, 进而决定着光学元件的加工成本。通常材料的脆性指数被用来评价材料可加工性能, 脆性指数越高, 材料的可加工性越差<sup>[5-6]</sup>。从光学陶瓷材料的微观结构上来看, 在一定的晶粒尺寸范围内, 材料的断裂韧性及硬度与材料的晶粒尺寸遵守 Hall-Petch 关系, 晶粒尺寸越小, 断裂韧性 ( $K_{IC}$ ) 越大, 硬度 (Hardness) 越小, 所以脆性指数 (脆性指数=材料硬度/断裂韧性,  $HV/K_{IC}$ ) 越小<sup>[7-8]</sup>。并且有文献报道, 在微铣削过程中, 材料晶粒尺寸越小, 工件表面粗糙度越好<sup>[9]</sup>。

ZnSe 材料的晶粒尺寸与其制备工艺密切相关。根据制备方法的不同, ZnSe 光学材料主要可以细分

成热压 ZnSe、CVDZnSe 和 PVDZnSe 三大类<sup>[7,10-13]</sup>。通过真空热烧结的方法制备出的 ZnSe 材料称为热压 ZnSe, 其密度接近理论值, 但存在晶粒尺寸不均匀、内部包含气泡和游离态硒及少数有机杂质的问题, 导致热压 ZnSe 光学透过率较低, 无法作为大功率激光窗口使用。通过化学气相沉积法 (CVD) 制备的 ZnSe 材料称为 CVDZnSe, 其特点是纯度高、致密度高、内部缺陷少, 光学性能好。生长工艺已经非常成熟, 且已经商业化。由物理气相沉积法 (PVD) 方法制备的 ZnSe 材料简称 PVDZnSe, 其生长过程仅涉及物理变化。PVDZnSe 材料其优点是纯度高、光学性能优异, 与 CVD 法相比, PVD 沉积法制备 ZnSe 所需的工艺条件更为简单且周期短, 极大地削减了 ZnSe 材料的制作成本。但 PVDZnSe 材料的不足之处是生长温度高, 晶粒尺寸大, 力学性能偏低。

已有研究表明, 原料蒸发温度、沉积温度、炉内压力<sup>[11]</sup>、用不同 Se 原料<sup>[12]</sup> 以及进行热等静压处理<sup>[13]</sup> 等因素均会对 CVDZnSe 材料的晶粒尺寸产生影响。对于 PVDZnSe 材料, 由于生长温度过高的原因, 晶粒尺寸较 CVDZnSe 材料大, 可加工性相对偏差。如果能够通过改善工艺条件降低 PVDZnSe 晶粒尺寸, 达到降低 PVDZnSe 材料脆性指数, 在削减制备成本的同时改善 PVDZnSe 材料的可加工性能, 对实现 PVDZnSe 的广泛应用起到积极地推动作用。但是, 目前关于 PVDZnSe 制备工艺对其晶粒尺寸与性能影响却鲜有报道。

综上, 文中从沉积温度与原料性能两个方面系统地研究了制备工艺对 PVD 沉积法制备的 ZnSe 材料

晶粒尺寸的影响,旨在为 PVDZnSe 材料在光学元器件中的应用提供技术经验与理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 制备工艺原理及过程

PVDZnSe 材料的制备工艺原理是将 ZnSe 原料放入蒸发区,在真空加热状态下,使 ZnSe 粉体原料气化升华,通过沉积腔体达到低温沉积区,从而沉积凝结形成所需要的 ZnSe 晶体材料。总的反应过程为:  $ZnSe(s) \rightarrow ZnSe(g) \rightarrow ZnSe(s)$ 。

PVDZnSe 具体制备工艺如下:

(1) 将纯度不低于 99.9% 的 ZnSe 粉体原料置入沉积坩锅原料蒸发区, ZnSe 粉体原料。

(2) 将炉腔真空度抽至  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下,以  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热,通过调节沉积坩锅的温区,使生长温度在  $920 \sim 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  之间。

(3) 根据 ZnSe 晶体材料的生长厚度,选择保温时间,沉积速率在  $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}/\text{h}$ 。当生长至目标厚度时开始缓慢降温,控制降温速率不高于  $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

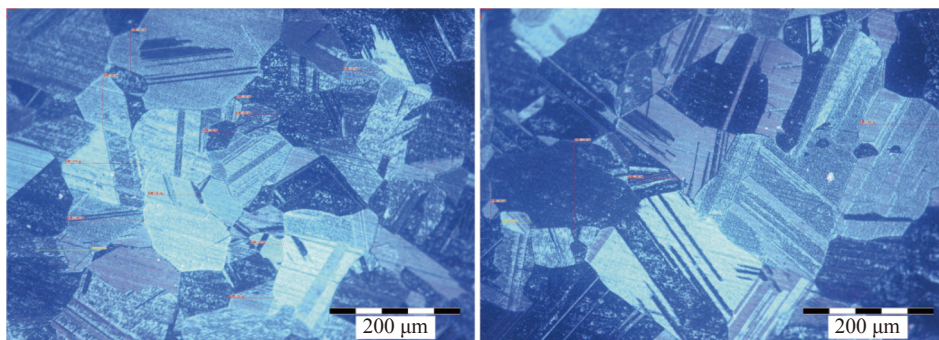
### 1.2 材料测试与表征

采用日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪测定 ZnSe 晶体的晶相结构, X 射线的靶材 CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ), 滤波片为 Ni, 测试管压为 40 kV, 管流为 100 mA, 扫描速度为  $2 \text{ }^\circ/\text{min}$ , 扫描角度为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 角度间隔为  $0.1^\circ$ 。通过金相显微镜观察 ZnSe 样品的表面形貌,采用 KYKY-2008 B 型扫描电子显微镜分析样品的微观形貌。借助 PE 公司的傅利叶变换光谱仪,测试波数为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ , 波数间隔为  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , 测量了 ZnSe 样品的透过性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生长温度对 PVDZnSe 晶粒尺寸和透光性的影响

生长温度是指生长 ZnSe 晶体基板的温度,根据物理气相沉积的工艺原理,此温度为影响 ZnSe 晶体质量的关键因素。为了研究生长温度对 PVDZnSe 晶体尺寸的影响,选择  $920$ 、 $960$ 、 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  三个生长温度来进行样品沉积。图 1 是利用金相显微镜观察到的在三个不同生长温度下所制备样品的表面形貌,可以看出三种样品的晶粒尺寸存在明显差异。生长温度为  $920$ 、 $960$ 、 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  的 ZnSe 晶粒尺寸分别约为  $20 \sim 180$ 、 $300 \sim 2\,000$ 、 $1\,200 \sim 2\,800 \text{ }\mu\text{m}$ 。可见随着生长温度的升高, PVDZnSe 材料的晶粒尺寸也在变大。这是因为,随着生长温度的升高,粉体原料的蒸发速率增加,晶核在沉积基板上可以接触到更多的气体分子,从而加快了晶体生长速率。同时,晶粒还会将周围的小晶粒进行吞,即发生二次结晶现象。生长温度越高,晶粒的二次结晶现象就越明显。因此, ZnSe 晶体材料的晶体尺寸随着沉积温度的增加而快速增大。生长温度越低得到的 PVDZnSe 材料晶粒尺寸越小。理论上讲,小晶粒尺寸利于优化 ZnSe 材料的可加工性。为了表征所制备材料的可加工性能,对材料的断裂韧性与硬度进行了测试,并根据测试数据对其脆性指数进行了计算。表 1 为不同温度条件下制备的 PVDZnSe 材料的可加工性数据情况,其中  $920 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下制备的 PVDZnSe 由于厚度较小,无法进行断裂韧性测试。从表 1 中可以看出,随着晶粒尺寸的增加,材料的硬度在缓慢增加,断裂韧性逐渐降低,所以其脆性指数在逐渐增加,可加工性能变差。



(a)  $920 \text{ }^\circ\text{C}$

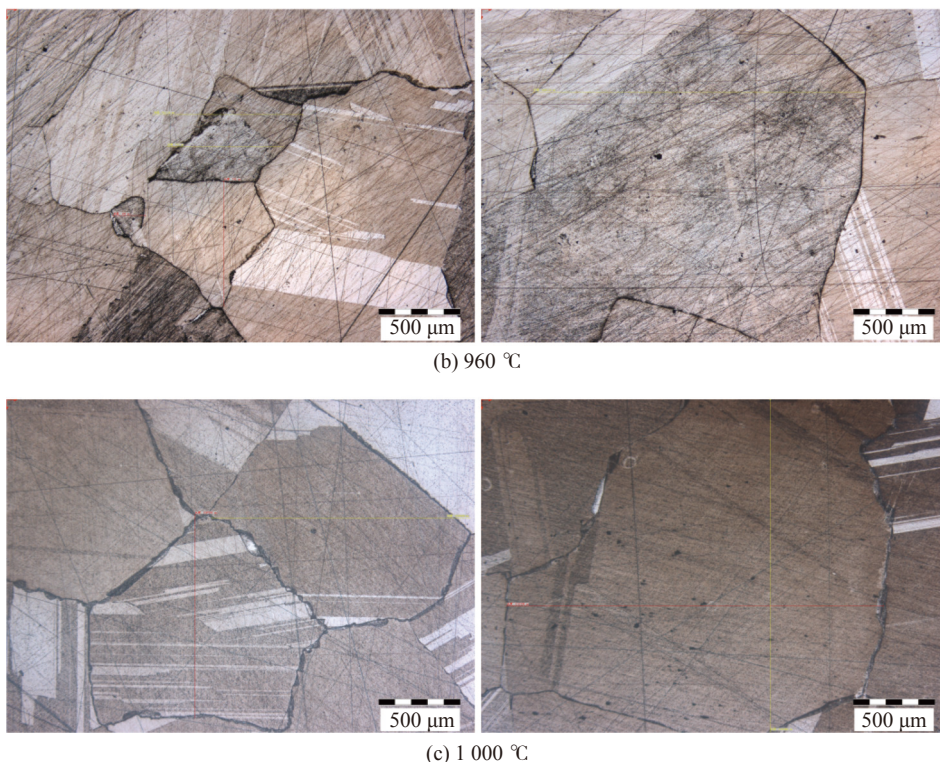


图 1 不同温度条件下制备的 PVDZnSe 材料的表面形貌图

Fig.1 Surface morphology of PVDZnSe prepared at different temperatures

表 1 不同温度条件下制备的 PVDZnSe 材料的可加工性相关数据

Tab.1 Machinability data of PVDZnSe materials prepared at different temperatures

No.	T/ °C	Grain size/μm	HV/GPa	K <sub>IC</sub> /MPa·m <sup>1/2</sup>	HV/K <sub>IC</sub> /μm <sup>-1/2</sup>
1	920	20 -180	0.93	-	-
2	960	300-2000	1.02	0.63	1.62
3	1000	1200-2800	1.07	0.46	2.32

但实验过程中发现,当生长温度为 920、960、1 000 °C 时,PVDZnSe 晶粒的生长速率分别为 0.1、0.5、0.6 mm/h,即 PVDZnSe 生长速率会随着生长温度的降低而显著减慢。生长速率过于缓慢会延长晶体生长周期,导致生产成本增加,并且在长时间生长条件下,晶粒也会慢慢长大,0.5 mm/h 被认为是最佳的生长速度。因此,从晶粒尺寸与生长速度两方面综合考虑,960 °C 为 PVDZnSe 的最佳生长温度。

对上述三种 PVDZnSe 材料进行光学性能测试,测试结果如图 2 所示。在 2~14 μm 波长范围内,三种材料的平均透光率分别为 70.1%、70.3%、70.2%。说明晶粒尺寸对 PVDZnSe 材料在 2~14 μm 波段范围内的光学透过率基本没有影响。

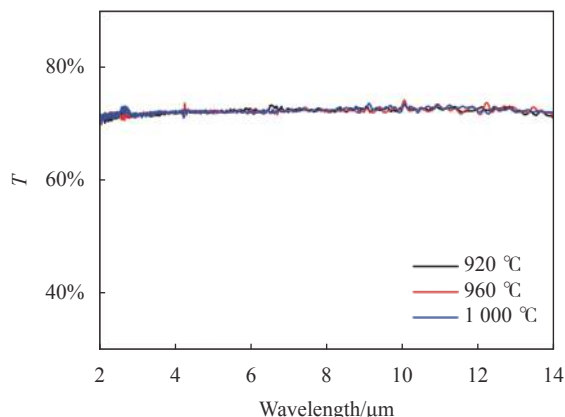


图 2 三个不同温度下的 ZnSe 材料的光学性能

Fig.2 Optical properties of ZnSe materials at three different temperatures

## 2.2 原料对 PVDZnSe 材料的微观形貌及结构的影响

ZnSe 的原料特性会影响其蒸发速率,而蒸发速率又会影响 PVDZnSe 材料的晶体生长过程进而影响材料的晶粒尺寸。对比分析相同沉积工艺条件下由不同 ZnSe 粉体原料制备的 PVDZnSe 材料的微观形貌。所选三种原料分别标记为 I、II、III,原料 I 和 II 为粉体原料,原料 III 为块体材料。采用场发射扫描

电子显微镜测得三种原料的微观形貌如图 3 所示。原料 I 和原料 II 的微观形貌图放大倍数为 5000×,是采用场发射扫描电子显微镜在 5000×放大条件下获得。原料 III 为采用金相电子显微镜在 50×放大条件下获得。从图 3 可以看出原料 I、II、III 的晶粒尺寸范围分别为 2~10 μm、10~20 μm 和 300~2 000 μm。

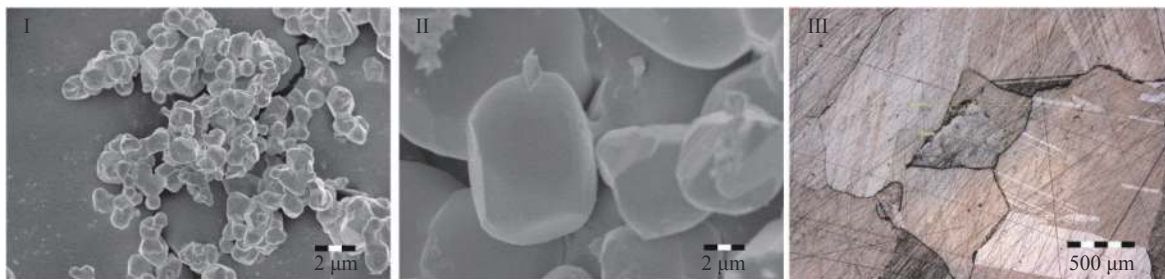


图 3 三种原料的微观形貌图

Fig.3 Micromorphology of the three raw materials

图 4 为所选三种原料的 X 射线衍射图。三种原料都在相同的位置出现衍射峰,与 ZnSe 的 JCPDS 卡片库中 PDF#37-1463 标准卡片的特征峰位完全吻合。三种原料的晶粒尺寸尽管不同,但是均为微米级别,所以三种原料的 XRD 图谱均未出现宽化现象,峰型十分相似。

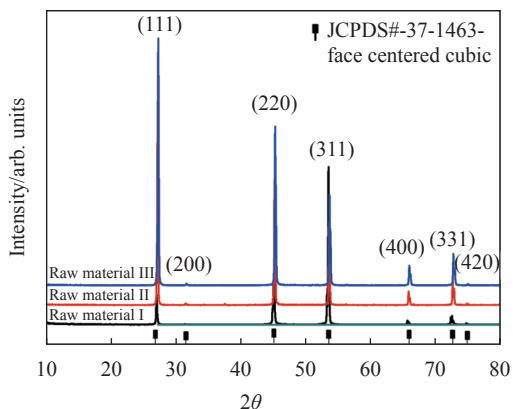


图 4 选用三种原料 (I、II 和 III) 的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the three raw materials (I, II and III)

图 5 为利用金相显微镜观察到的三种原料在生长温度为 960 °C 条件下制备出的 PVDZnSe 晶体材料的表面形貌图。从图中可以看出,采用 I、II 和 III

三种原料制备得到 PVDZnSe 晶体材料的粒径分别为 200~1 500 μm, 300~2 000 μm 以及 880~2 500 μm。PVDZnSe 晶体材料的粒径随着原料粒径的增加而呈现增加的趋势。这是因为,在相同温度下,原料粒径尺寸越大就越难蒸发,使得 ZnSe 气体分子在沉积基板上的生长速率远大于成核速率,沉积基板上的 ZnSe 晶核快速长大,从而导致晶粒尺寸偏大。图 6 为三种原料在室温至 1200 °C 范围内的热重曲线。从图中可以看出,在 760~820 °C 之间,三种原料的失重程度为原料 I>原料 II>原料 III。在 820~940 °C 范围内,原料 I 失重程度最大,原料 II 和原料 III 程度相近。在 940~1 200 °C 之间,原料失重程度为原料 I>原料 II>原料 III。因此,可以推测出,当生长温度为 960 °C 时,原料 I 的蒸发速率最快,原料 II 次之,原料 III 最慢。这也解释了在相同制备工艺条件下,由原料 I 制备的 PVDZnSe 晶粒尺寸最小的原因。

表 2 为采用不同原料在相同生长条件下制备的 PVDZnSe 材料的可加工性数据情况,从表 2 中很容易可以看出,随着晶粒尺寸的增加,材料的硬度也在缓慢增加,断裂韧性逐渐降低,因此脆性指数增加,可加工性能变差。

图 7 为三种材料的透过率曲线值。采用原料 I、

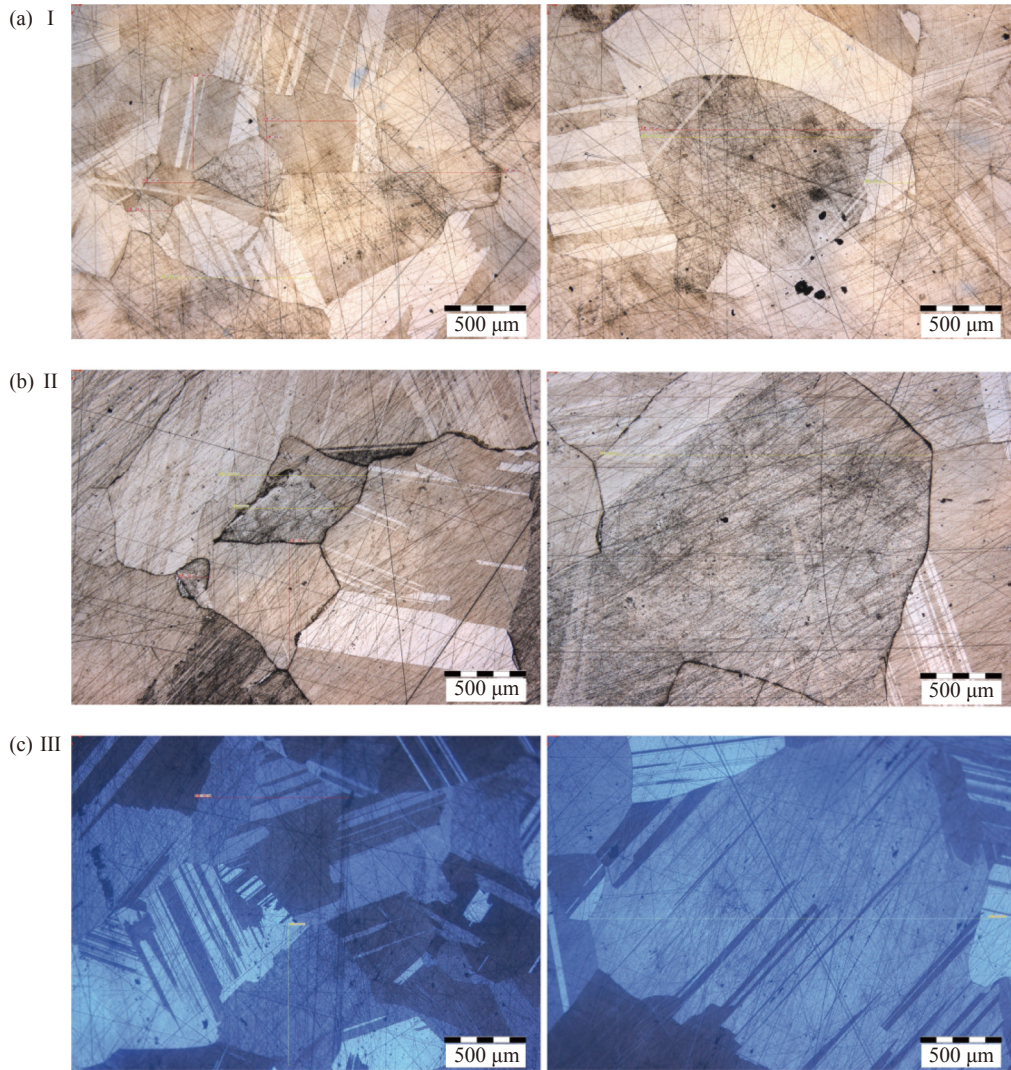


图 5 分别采用三种原料在相同工艺条件下制得的 PVDZnSe 材料的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of PVDZnSe materials from three kinds of raw materials respectively under the same process

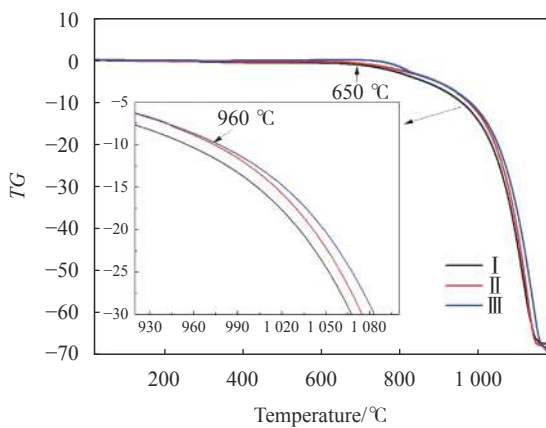


图 6 三种 ZnSe 原料在室温至 1200 °C 温度范围内的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curves of the three kinds of ZnSe raw materials in the temperature range from room temperature to 1200 °C

表 2 三种原料制备的 PVDZnSe 材料的可加工性数据

Tab.2 Machinability data of PVDZnSe materials prepared with three kinds of raw materials

No.	Raw material	Grain size/ μm	HV/ GPa	$K_{IC}/$ $MPa \cdot m^{1/2}$	$HV/$ $K_{IC}/\mu m^{-1/2}$
1	I	200-1 500	0.98	0.66	1.48
2	II	300-2 000	1.02	0.63	1.62
3	III	880-2 500	1.04	0.61	1.70

原料 II 和原料 III 制备的 PVDZnSe 材料的透过率分别为 70.1%、70.3%、70.3%。可见原料尺寸对 PVDZnSe 的透过率影响不大。

由 PVDZnSe 材料加工得到的光学零件实物样件如图 8 所示。

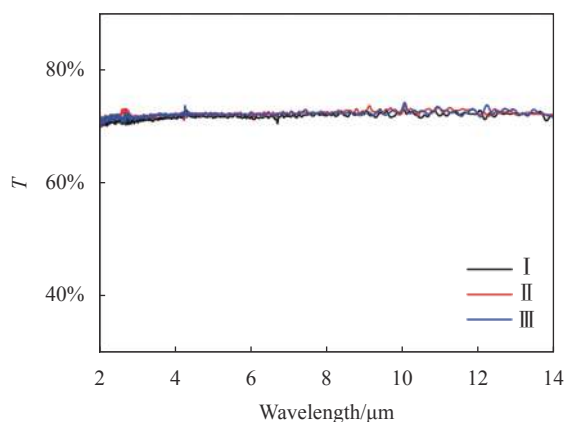


图 7 相同工艺条件下由三种原料制备的 PVDZnSe 样品光学性能  
Fig.7 Optical properties of PVDZnSe prepared with three kinds of raw materials under the same process

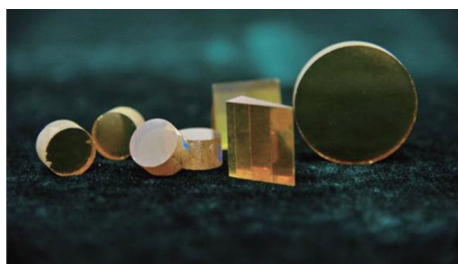


图 8 PVDZnSe 光学零件的实物样件图  
Fig.8 Sample of PVDZnSe optical parts

### 3 结 论

文中从生长温度与沉积原料两个方面,研究了制备工艺对其晶粒尺寸的影响。研究结果如下:

(1) 在选取的 920、960、1 000 °C 三个温度条件下,随着沉积温度越来越高,所制备的 PVDZnSe 材料晶粒尺寸越来越大,晶粒尺寸分别为 20~180、300~2 000、1 200~2 800 μm。

(2) 在相同工艺参数条件下,选用粒径分别为 200~1 500、300~2 000、880~2 500 μm 的三种原料进行 ZnSe 材料的制备。随着沉积原料的晶粒尺寸越大,所制备的晶体尺寸越大。

(3) 随着晶粒尺寸的增加在不断增加, PVDZnSe 材料的脆性指数增加,其可加工性能变差。

(4) 在可调节的晶粒尺寸范围内,晶粒尺寸对材料透过率的影响不大,都能达到 70% 以上。

### 参考文献:

- [1] Wang Y T, Sun H Q, Guo Z Y, et al. Structures and thermodynamic properties of ZnSe [J]. *Journal of Function Material*, 2010, 41(3): 481-483,487.
- [2] Wei N G, Jiang L P, Li D X, et al. Study on the defects of ZnSe polycrystalline materials prepared by chemical vapor deposition method [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(1): 152-157.
- [3] Chen Q, Fu X H, Jia Z H, et al. Research on processing technology of ZnS crystal [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 36(3-4): 119-123.
- [4] Zhang W Y, Gao H. Microstructure properties and fabrication of machinable ceramics [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(1): 169-173.
- [5] Lawn B R, Marshall D B. Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis [J]. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62(7-8): 347-350.
- [6] Boccaccini A R. Machinability and brittleness of glass-ceramics [J]. *J Mat Pro Tech*, 1997, 65(1-3): 304-306.
- [7] Yu H Z. Infrared Optical Material [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 143, 164, 183, 252. (in Chinese)
- [8] Townsend D, Field J E. Fracture toughness and hardness of zinc sulphide as a function of grain size [J]. *J Mater Sci*, 1990, 25(2): 1347-1352.
- [9] Popov K B, Dimov S S, Pham D, et al. Micromilling: Material microstructure effects [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2006, 220(11): 1807-1813.
- [10] Yu J F, Wu G J, Zhu L. Research progress of the infrared material zinc selenide preparation methods [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 16(44): 141-142.
- [11] Yang Y Y, Fang Z Y, Cai Y C, et al. Growth of transparent polycrystal zinc selenide by chemical vapor deposition [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(8): 946-949.
- [12] Yang H, Guo L, Wei N G. Numerical simulation of CVDZnSe gas flow pattern and experimental study on optical properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 546: 125779.
- [13] Wei N G, Jiang L P, Li D X, et al. A hot isostatic pressing strategy for improving the optical transmission of polycrystalline CVD ZnSe [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125: 777.