

**ВКЛЮЧЕНИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ В КЕРАМИКАХ КУБИЧЕСКОГО ZnS**А. А. Дунаев<sup>1</sup>, П. М. Пахомов<sup>2</sup>, С. Д. Хижняк<sup>2</sup>, А. Е. Чмель<sup>3\*</sup>

УДК 548.75:661.8

<sup>1</sup> Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской АН, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, Россия; e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

(Поступила 28 мая 2018)

Представлены ИК-фурье-спектры отражения в области 50–500 см<sup>-1</sup> керамик ZnS, полученных методами химического газофазного осаждения (в том числе с дополнительной обработкой горячим изостатическим прессованием), горячего прессования, физического газофазного осаждения. В спектрах отражения и рассчитанных оптических постоянных всех образцов проявилась слабая полоса вблизи 295 см<sup>-1</sup>, характерная для гексагональной фазы кристалла ZnS (вюрцит). Перекристаллизация сфалерит → вюрцит ниже номинальной температуры фазового перехода (1023 °C) может быть следствием склонности соединения ZnS к образованию политипных форм, что в данном керамическом материале обусловлено высокой неоднородностью строения собственно кристаллитов.

**Ключевые слова:** керамики ZnS, ИК спектр отражения, оптические постоянные, перекристаллизация, абразивная обработка, остаточные напряжения.

The IR Fourier reflectance spectra (50–500 cm<sup>-1</sup>) of ZnS ceramics synthesized by the chemical vapor deposition (including those with an additional hot isostatic pressing), hot pressing, and physical vapor deposition are presented. The phase composition of raw materials and the temperature prehistory of the samples assumed their cubic crystallographic structure (sphalerite). However, a weak band at ~295 cm<sup>-1</sup>, which is characteristic of the hexagonal phase in ZnS crystals (wurtzite) manifested itself both in the reflectance spectra and in the spectra of optical constants of all samples. The recrystallization sphalerite → wurtzite below the nominal phase transition temperature (1023 °C) may be a consequence of the tendency of the ZnS compound to the polytypical structure formation, which is facilitated in this ceramic material by the high heterogeneity of the structure of the crystallites themselves.

**Keywords:** ZnS ceramics, IR reflectance spectra, optical constants, recrystallization, abrasive treatment, residual strain.

**Введение.** Соединения А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup> являются перспективными оптическими материалами для ИК-техники. Из этого семейства наибольшим разнообразием применений обладает сульфид цинка (ZnS) [1], который в зависимости от специфики устройств может быть приготовлен в виде монокристаллов [2], тонких пленок [3] или керамик [4]. Ввиду простоты варьирования геометрической формы и механической изотропности керамических изделий, а также при их относительно низкой стоимости по сравнению с монокристаллами во многих применениях керамики предпочтительнее монокристаллических аналогов. Соединение ZnS имеет две кристаллические модификации — низкотемпературную кубическую (сфалерит) и высокотемпературную гексагональную (вюрцит). В монокристаллах переход от кубического к гексагональному строению происходит при температуре 1023 °C [5], но имеется ряд свидетельств того, что в поликристаллических соединениях ZnS температура фазового перехода существенно снижается [6, 7]. Керамики из монофазного сфалерита обеспечивают максимальную прозрачность оптики.

**INCLUSIONS OF HEXAGONAL PHASE IN CUBIC ZnS CERAMICS**А. А. Dunaev<sup>1</sup>, P. M. Pakhomov<sup>2</sup>, S. D. Khizhnyak<sup>2</sup>, A. E. Chmel<sup>3\*</sup> (<sup>1</sup> Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, Russia; <sup>2</sup> Tver' State University, Tver', Russia; <sup>3</sup> Ioffe Institute, 26 Polytekhnikeskaya Str., St.-Petersburg, 194021, Russia; e-mail: chmel@mail.ioffe.ru)

Проблема включений вюрцита в кубические поликристаллы ZnS подробно рассмотрена в [8]. В частности, отмечалось, что для сульфида цинка характерно образование целого ряда промежуточных между кубической и гексагональной модификациями политипных форм. Электронно-микроскопическое исследование показало [8], что зерна поликристаллов, полученных методом химического газозафазного осаждения (CVD), имеют линейчатую структуру с чередованием внутри ламелей гексагональных искажений различной степени.

Результаты ИК-спектроскопического исследования [9] свидетельствуют об аномалии в контуре полосы отражения в области  $TO$ -колебания кубического поликристалла ZnS, полученного методом CVD. Ранее такая же особенность спектра отражения наблюдалась для монокристалла ZnS [10], причем авторы провели расчет спектра методом классического дисперсионного анализа (КДА), но численным подбором параметров единственного осциллятора, моделирующего  $TO$ -колебание вблизи  $276\text{ см}^{-1}$  [11], не смогли добиться совпадения расчетного спектра ( $R_{\text{calc}}$ ) с экспериментальным ( $R_{\text{exp}}$ ) в области аномалии. Авторы [9] объяснили эффект искажения спектра присутствием гексагональной фазы в керамике (оптические постоянные не рассчитывались). Наличие в составе примеси вюрцита может вести к росту рассеяния света на межфазных границах, поскольку гексагональная структура более объемная.

В настоящей работе возможный полиморфизм керамик ZnS изучен для набора образцов, синтезированных различными методами. Получены спектры отражения и рассчитаны оптические постоянные как для полированных образцов, так и для образцов с абразивным повреждением поверхности, имитирующим условия эксплуатации защитных окон приборов тепловидения на мобильных носителях [12, 13], подверженных воздействию атмосферных осадков и твердых пылевых частиц [14, 15].

**Эксперимент.** Исследованы образцы керамик, приготовленных методами CVD, горячего прессования (HP) и физического газозафазного осаждения (PVD), размер зерен в которых различается более чем на два порядка, а микротвердость по Виккерсу ( $H_V$ ) — почти в 1.5 раза. Образцы, полученные методом CVD, подвергались дополнительной обработке горячим изостатическим прессованием (HIP). Изостатическая обработка образцов (прогрев при температуре  $980\text{ °C}$  под давлением  $180\text{ МПа}$  в среде аргона в течение 2 ч) позволяет улучшить однородность материала за счет рекристаллизации, при которой формируются тонкие равновесные слои между крупными зёрнами [9, 16]. (Керамики различного происхождения обозначены индексами HP, PVD, CVD, CVD+HIP:  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$ ,  $\text{ZnS}^{\text{PVD}}$  и т. д.) Образцы приготовлены в виде дисков диаметром  $20\text{—}30\text{ мм}$  и толщиной  $2\text{ мм}$ .

ИК спектры отражения в области  $50\text{—}500\text{ см}^{-1}$  полированных и обработанных абразивом (размер зерна  $\sim 100\text{ мкм}$ ) поверхностей записаны с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex-70. Спектры отражения полированных образцов  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  (рис. 1, а) имеют сложную форму вследствие дисперсии показателя преломления в области сильных полос поглощения. Расчет спектра отражения методом КДА с собственной частотой единственного осциллятора вблизи  $276\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебания в кубической фазе [17], не позволяет описать структуру в максимуме полосы отражения.

В ИК спектре поглощения вюрцита имеется полоса при  $294\text{ см}^{-1}$  [18]. Кроме того, в спектре КР наноматериалов из ZnS наблюдалась очень слабая полоса оптического поверхностного колебания на частоте  $335\text{ см}^{-1}$  [19]. Добавление в расчетную формулу пары осцилляторов с собственными частотами в области  $290\text{—}300\text{ см}^{-1}$  (в зависимости от метода получения и обработки керамик) и  $\sim 335\text{ см}^{-1}$  позволило удовлетворительно воспроизвести “тонкую структуру” полос отражения. Некоторое расхождение между рассчитанным и экспериментальным спектрами связано с диффузным рассеянием ИК излучения на границах зерен, что трудно компенсировать в модели осцилляторов.

Успешное включение в расчет осциллятора с собственной частотой, близкой к  $294\text{ см}^{-1}$  в спектре вюрцита, дает серьезные основания полагать, что во всех исследуемых образцах содержится некоторое количество гексагональной фазы ZnS, что ранее предполагалось для материала  $\text{ZnS}^{\text{CVD}}$  [8, 9]. Фазовый переход сфалерит→вюрцит может быть следствием теплового режима при синтезе керамик. Можно полагать, что гранулярная структура керамик способствует снижению температуры перехода; например, в нанопорошках появление гексагонального компонента наблюдалось при  $\sim 400\text{ °C}$  [20]. На рис. 1, б видно, что “тонкая структура” в области максимума полосы отражения в спектрах всех керамик становится более выраженной после сухого шлифования поверхности. Это происходит из-за заметного низкочастотного сдвига полосы сфалерита после абразивного воздействия (табл. 1), существенно изменившего дисперсию коэффициента отражения. Спектральные зависимости показателя преломления  $n(\omega)$  и экстинкции  $\epsilon''(\omega)$  полированных и поврежденных абразивом образцов показаны

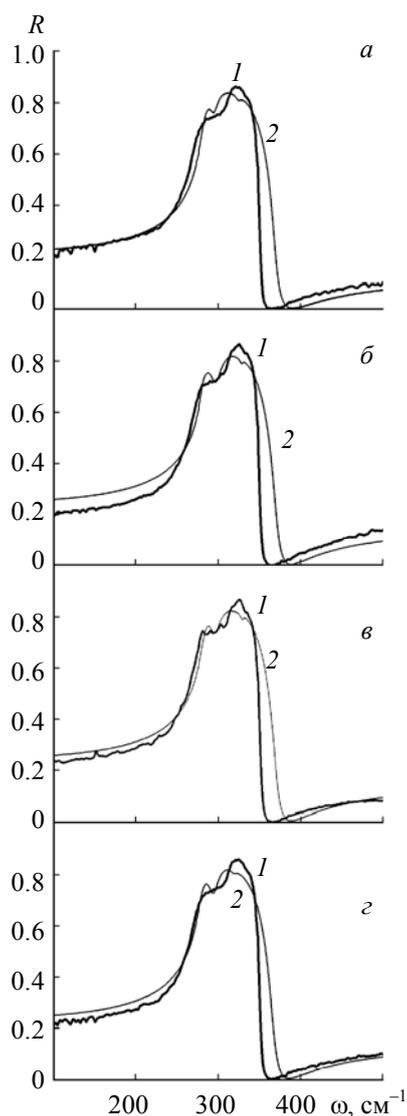


Рис. 1. Экспериментальные (1) и расчетные (2) спектры отражения полированных образцов  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$  (а),  $\text{ZnS}^{\text{PVD}}$  (б),  $\text{ZnS}^{\text{CVD}}$  (в) и  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  (г)

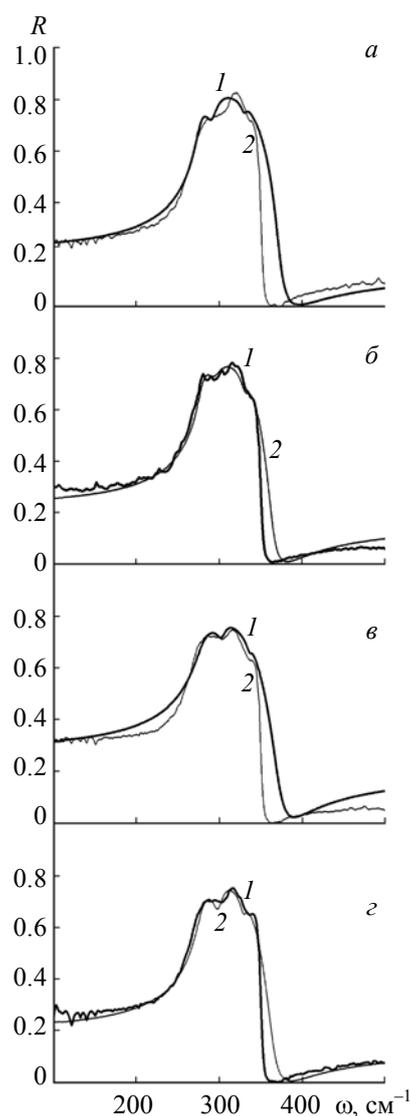


Рис. 2. Экспериментальные (1) и расчетные (2) спектры отражения образцов керамик  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$  (а),  $\text{ZnS}^{\text{PVD}}$  (б),  $\text{ZnS}^{\text{CVD}}$  (в) и  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  (г) после абразивного воздействия

на рис. 3 и 4. Положение основного пика  $\varepsilon''$  приближается к таковому для монокристалла сфалерита ( $276 \text{ cm}^{-1}$  [17]) по мере увеличения среднего размера зерна в образцах.

Сопоставляя спектры керамик, полученных по четырем указанным выше технологиям, можно выделить следующие закономерности, общие для всех образцов.

Интенсивность полос в спектрах отражения и, соответственно, в расчетных спектрах  $\varepsilon''(\omega)$  ниже для шлифованных образцов из-за увеличения диффузного рассеяния отраженного ИК света. На зависимостях  $\varepsilon''(\omega)$  проявляется слабая полоса (плечо) в области  $295 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для гексагональной фазы кристалла  $\text{ZnS}$ . После абразивной обработки поверхности в спектрах  $\varepsilon''(\omega)$  наблюдается низкочастотный сдвиг наиболее интенсивной полосы  $\sim 276 \text{ cm}^{-1}$ , причем он уменьшается при увеличении размера зерна керамики. Частота слабой полосы поверхностных колебаний  $\sim 335 \text{ cm}^{-1}$ , напротив, возрастает после абразивного воздействия на  $3\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$  в мелкозернистых образцах  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$  и  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  и на  $7\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$  в образцах, сложенных из крупных кристаллитов  $\text{ZnS}^{\text{CVD}}$  и  $\text{ZnS}^{\text{PVD}}$ . Положение полосы вюрцита  $\sim 295 \text{ cm}^{-1}$  изменяется незначительно. Сдвиги полос свидетельствуют о нарушении кристаллического строения зерен материала. Направление сдвигов (низкочастотное или высокочастотное) определяется типом колебаний и характером приложенной нагрузки.

**Т а б л и ц а 1.** Размер зерен в керамиках ZnS и положение полосы  $TO$ -колебаний в спектрах  $\epsilon''(\omega)$  полированных (I) и шлифованных (II) образцов

Метод	Максимальная температура процесса, °C	Размер зерен, мкм	$\omega_{TO}, \text{см}^{-1}$		Смещение пика, $\text{см}^{-1}$
			I	II	
HP	950	~1	281.8	274.8	7.0
CVD	750	~10	283.0	278.7	4.3
CVD+HIP	980	200–500	281.5	277.7	3.8
PVD	1000	500–1000	279.1	276.4	2.7

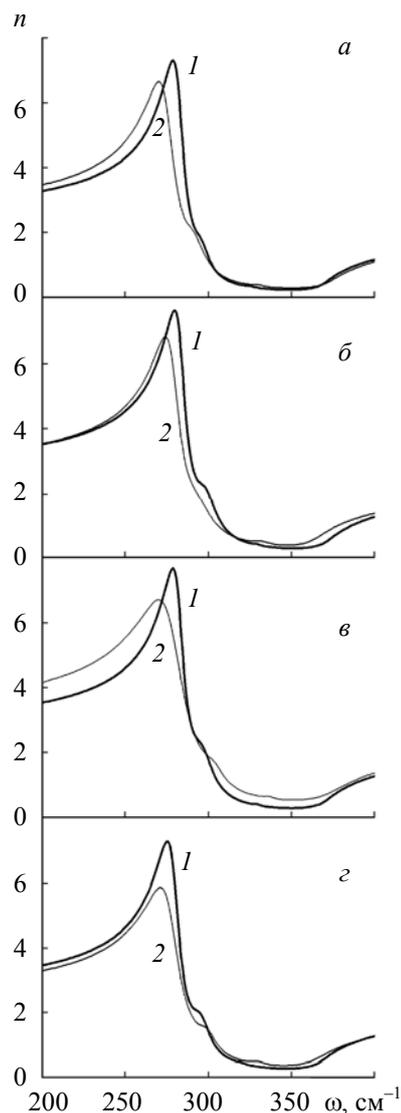


Рис. 3. Рассчитанные спектральные зависимости показателя преломления керамик полированных (1) и шлифованных (2) образцов  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$  (а),  $\text{ZnS}^{\text{PVD}}$  (б),  $\text{ZnS}^{\text{CVD}}$  (в) и  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  (г)

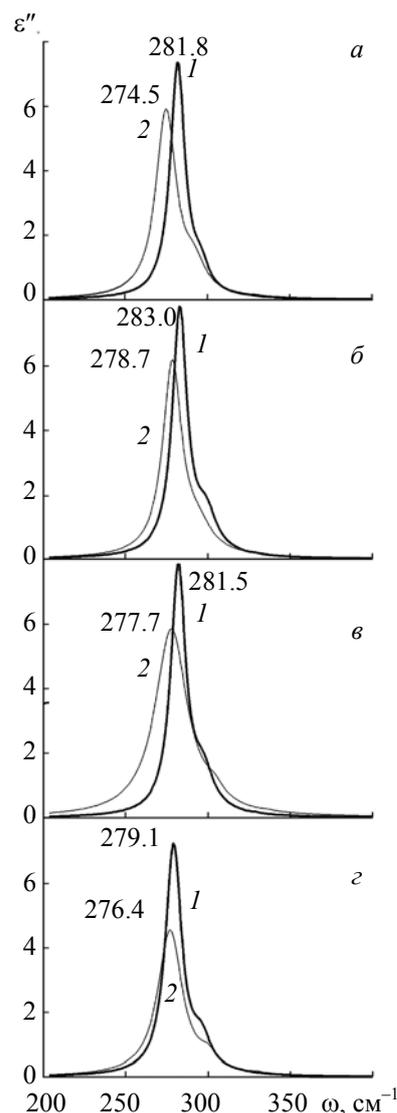


Рис. 4. Рассчитанные спектральные зависимости экстинкции керамик полированных (1) и шлифованных (2) образцов  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$  (а),  $\text{ZnS}^{\text{PVD}}$  (б),  $\text{ZnS}^{\text{CVD}}$  (в) и  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  (г)

**Заклучение.** Проведенное ИК-спектроскопическое исследование показало полиморфную структуру керамик ZnS различного происхождения — наличие включений гексагональной фазы в кристаллитах с преимущественно кубической структурой. Эти включения ведут к неравномерности показателя преломления в изделиях [21]. Поскольку разрушение пластичных материалов очень чувст-

вительно к морфологии микроструктуры [22], при абразивном воздействии проявляется сдвиг полос ИК поглощения, указывающий на возникновение деформаций и/или остаточных напряжений в керамиках ZnS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета, а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00359 а).

- [1] **S. Ummartyotin, Y. Infahsaeng.** *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **55** (2016) 17—24
- [2] **M. Saleh, K. G. Lynn, J. S. McCloy.** *Proc. SPIE*, **10179** (2017) 1017904
- [3] **Е. В. Яшина.** *Неорг. матер.*, **39** (2003) 788—792
- [4] **R. Zaware, B. Wagh.** *Mater. Sci. Poland*, **32** (2014) 375
- [5] **Z. Shizen, M. A. Hongli, R. Jean, M.-C. Odile, A. Jean-Luc, L. Jacques, Z. Xianghua.** *J. Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun.*, **1** (2007) 667—671
- [6] **D. Dinsmore, D. S. Hsu, S. B. Qadri, J. O. Cross, T. A. Kennedy, H. F. Gray, B. R. Ratna.** *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 4985—4990
- [7] **M. Motlan, G. Zhu, K. D. Tomisa, K. McBean, M. R. Phillips, E. M. Goldys.** *Opt. Mater.*, **29** (2007) 1579—1584
- [8] **Л. А. Кетова.** Гетерофазные неоднородности как источник неселективных оптических потерь высококочистых оптических материалов для волоконной и силовой оптики ИК диапазона, дис. ... д-ра хим. наук, Нижний Новгород (2018)
- [9] **Э. В. Караксина, Т. А. Грачева, Д. Н. Шеваренков.** *Неорг. матер.*, **46** (2010) 11—16
- [10] **A. Manabe, A. Mitsuishi, H. Yoshinaga.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6** (1967) 593—599
- [11] **O. Brafman, S. S. Mitra.** *Crystals Phys. Rev.*, **171** (1968) 931—934
- [12] **K. G. Rozenburg, E. H. Urruti.** *Polycrystalline Chalcogenide Ceramic Material*, Patent USA 2013/0271610 A1 (2013)
- [13] **P. R. Yoder Jr.** In: *Opto-Mechanical Systems Design*, 4th ed., Eds. P. Yoder, D. Vukobratovich, **1**, CRC Press, ch. 6 (2017)
- [14] **R. H. Telling, G. H. Jilbert, J. E. Field.** *Proc. SPIE*, **360** (1997)
- [15] **C. S. Chang, J. L. He, Z. P. Linb.** *Wear*, **255** (2003) 115—120
- [16] **А. Ф. Щуров, Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, Э. В. Яшина, А. Н. Сысоев, Д. Н. Шеваренков.** *Неорг. матер.*, **40** (2004) 4000—4007
- [17] **W. G. Nilsen.** *Phys. Rev.*, **182** (1969) 838—850
- [18] **H. Poulet, W. E. Klee, J. P. Mathieu.** *Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen* (1965) 337—341
- [19] **Q. Xiong, J. Wang, O. Reese, L. C. Lew Yan Voon, P. C. Eklund.** *Nano Lett.*, **4** (1991) 2004—2008
- [20] **C. S. Tiwary, P. Kumbhakar, A. K. Mitra, K. Chattopadhyay.** *J. Lumin.*, **129** (2009) 1366—1370
- [21] **J. S. McCloy.** *Properties and Processing of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide*, Ph. D. Thesis, University of Arizona (2008)
- [22] **D. Paquet, S. Ghosh.** *Eng. Fract. Mech.*, **78** (2011) 205—225