T. 84, № 3

V. 84, N 3

MAY — JUNE 2017

ПРОЯВЛЕНИЕ В ИК СПЕКТРАХ ОТРАЖЕНИЯ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В КЕРАМИКАХ ZnSe, ПОДВЕРГНУТЫХ АБРАЗИВНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

В. Е. Ситникова¹, А. А. Дунаев², Р. И. Мамалимов³, П. М. Пахомов¹, С. Д. Хижняк¹, А. Е. Чмель^{3*}

УДК 535.3;666.7

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Государственный оптичекий институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской АН,

194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, Россия; e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

(Поступила 27 июня 2016)

Представлены ИК-фурье-спектры отражения керамик ZnSe, полученных методом одноосного горячего прессования (HP), физического осаждения (PVD) и сочетания физического осаждения и изостатического горячего прессования (HIP). Сравниваются оптические постоянные полированных и подвергнутых сухой шлифовке образцов. Шлифовка имитировала эрозию наружной поверхности оптических элементов из селенида цинка под воздействием твердых пылевых частиц и осадков. В полированных образцах остаточные напряжения проявились в ИК спектрах отражения керамик ZnSe^{PVD} и ZnSe^{HIP}, имеющих выраженную ориентированную структуру зерен, но отсутствовали в ZnSe^{HP} вследствие взаимной компенсации напряжений в случайно ориентированных методом Крамерса—Кронига, значительно возросли в образцах, подвергнутых абразивной обработке. Для всех обработанных керамик многократно увеличилась интенсивность полос поглощения, возникающих вследствие внагряжений в поврежденной кристаллической решетке. Величина последнего эфекта также зависит от технологической предыстории получения керамик.

Ключевые слова: керамика ZnSe, ИК спектр отражения, оптическая постоянная, абразивная обработка, остаточное напряжение.

The FTIR reflection spectra of ZnSe ceramics prepared by hot pressing (HP), physical vapor deposition (PVD), and PVD combined with isostatic hot pressing (HIP) are presented. The optical constants of polished and dry-ground specimens were taken for comparison. The grinding treatment simulated the erosion of faces of optical elements made of zinc selenide under hard dust particles and weathering. In polished spectra, the residual stresses manifested themselves in the IR reflection spectra of the ZnSe^{PVD} and ZnSe^{HIP} ceramics characterized by the pronounced orientation of grains but were lacking in the spectra of the ZnSe^{HIP} ceramics due to a cancellation effect in randomly oriented grains of the latter material. The stresses detected by shifts of the absorption bands calculated by the Kramers-Kronig method increased significantly after the abrasive treatment of the specimens. In addition, the absorption bands caused by anharmonicity of the distorted lattice increased several times. The latter effect was dependent on the processing pre-history of the ceramics.

Keywords: ZnSe ceramics, IR reflection spectra, optical constant, abrasive treatment, residual stress.

MANIFESTATION OF DISTORTIONS OF CRYSTAL LATTICE IN THE IR REFLECTION SPECTRA OF ABRASION TREATED ZnSe CERAMICS

V. E. Sitnikova¹, A. A. Dunaev², R. I. Mamalimov³, P. M. Pakhomov¹, S. D. Khizhnyak¹, A. E. Chmel^{3*} (¹ Tver' State University, Tver, Russia; ² Vavilov State Institute, St. Petersburg, Russia; ³ Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, 26 Polytekhnicheskaya Str., St. Petersburg, 194021, Russia; e-mail: chmel@mail.ioffe.ru)

Селенид цинка (ZnSe) — типичный представитель широкозонных полупроводниковых материалов группы A^{II}B^{VI}. Совокупность физико-химических свойств обеспечивает ему широкое применение в полупроводниковой технике и оптике. Развитие тепловидения и лазерной техники ИК диапазона сделало селенид цинка чрезвычайно привлекательным материалом для защитных люков и линзовой оптики благодаря сочетанию оптических, термических и механических свойств. Поликристаллическая структура керамики ZnSe, не внося анизотропию в оптические свойства, увеличивает механическую прочность и термостойкость, что расширяет функциональные возможности этого конструкционного оптического материала, в том числе для изделий, испытывающих воздействие атмосферных осадков и твердых пылевых частиц.

Поскольку селенид цинка является высокопластичным материалом с низкой микротвердостью (1.1—1.3 ГПа в зависимости от метода получения), представляет интерес определение возможных структурных изменений при эрозии керамики под влиянием внешних микромеханических факторов. В настоящей работе проведено ИК-фурье-спектроскопическое исследование керамик ZnSe, полученных различными технологическими методами, при абразивном воздействии на их поверхность. Сравниваются оптические постоянные полированных образцов и образцов, подвергнутых сухой шлифовке, моделирующей воздействие на материал реальных атмосферных факторов. Коэффициент поглощения Ламберта—Бэра и экстинкция (мнимая часть диэлектрической проницаемости) найдены из спектров отражения в области 50—700 см⁻¹.

Ранее методы ИК отражательной спектроскопии [1, 2] и спектроскопии КР [2, 3] многократно применялись для исследования напряжений в тонких пленках материалов A^{II}B^{VI} на подложках [4—6] и межпленочных границах в слоистых структурах [2, 7, 8]. В то же время работы по изучению деградации кристаллической структуры ZnSe и других соединений A^{II}B^{VI}, насколько нам известно, отсутствуют, хотя спектроскопические проявления искажений кристаллической решетки в монокристаллах достаточно подробно описаны не только в области наиболее интенсивных *LO*- и *TO*-полос [1, 2, 9], но и в диапазоне 300—650 см⁻¹, где лежат полосы многофононных переходов [10, 11]. Образцы керамик ZnSe приготовлены: ZnSe^{HP} — горячим прессованием (HP) тонкодисперсного

Образцы керамик ZnSe приготовлены: ZnSe^{HP} — горячим прессованием (HP) тонкодисперсного порошка; ZnSe^{PVD} — физическим осаждением из газовой фазы (PVD); ZnSe^{HIP} — изостатическим горячим прессованием (HIP) материала, предварительно полученного методом PVD. Горячее прессование порошка проводилось в вакууме (1.33 Па) при температуре 1200 °C под давлением 200 МПа в течение 0.5 ч. Физическое осаждение осуществлялось в вакууме (0.13 Па) при температуре испарения сырья 1000—1100 °C и скорости конденсации 0.5 мм/ч. Изостатическая обработка образцов ZnSe^{PVD} выполнялась при температуре 1120 °C под давлением 180 МПа в течение 2 ч (инертная среда — аргон). Этот вид обработки позволяет улучшить оптические свойства материала. ИК спектры отражения записаны с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex-70. Оптические постоянные рассчитаны методом Крамерса—Кронига.

Спектры отражения показаны на рис. 1. Видно некоторое уменьшение коэффициента отражения *R* в шлифованных образцах вследствие увеличения рассеяния отраженного света. Кроме того, после абразивной обработки заметны изменения в области 300—650 см⁻¹. В этом диапазоне глубина проникновения ИК излучения $d = 10^4$ мкм (рис. 1, ε) многократно превышает толщину нарушенного шлифовкой слоя (~150 мкм). Поэтому расчет оптических постоянных в шлифованных образцах в области 300—650 см⁻¹ проведен по модели "пропускание тонкой пленки на подложке". Напротив, в области полосы 207 см⁻¹, где глубина проникновения света существенно меньше толщины поврежденного слоя (рис. 1, ε), образец считается однородным со структурой, нарушенной механической обработкой.

Рассчитанные оптические постоянные в области полосы поглощения 207 см⁻¹ представлены на рис. 2 спектральными зависимостями экстинкции ε'' , положение пика которой определяет частоту моды *TO* в кристалле. Частота полосы для всех полированных образцов (табл. 1) совпадает в пределах погрешности с частотой в спектре монокристаллов ZnSe (207 см⁻¹ [11]).

После шлифования поверхности происходит заметный высокочастотный сдвиг полосы 207 см⁻¹ для всех трех керамик (табл. 1). В области 300—650 см⁻¹ в спектрах отражения шлифованных образцов появляются две широкие полосы, едва заметные для полированных образов (рис. 3). Полосы поглощения в этом диапазоне наблюдались ранее в спектрах пропускания тонких пленок ZnSe и в рассчитанном из них спектре коэффициента поглощения Ламберта—Бэра α [12]. Прямое сравнение с данными [12, 13] показывает (рис. 3), что спектр α шлифованных образцов близок спектру, характерному для тонких пленок ZnSe, имеющих искаженное строение кристаллической решетки.



Рис. 1. Спектры отражения полированных (*a*) и шлифованных (*б*) керамик ZnSe^{HP} (*1*), ZnSe^{PVD} (*2*) и ZnSe^{HIP} (*3*) в дальней ИК области; *в* — глубина проникновения отраженного ИК излучения в образец



Рис. 2. Спектральные зависимости экстинкции є" полированных (*a*) и шлифованных (б) керамик $ZnSe^{HP}(I)$, $ZnSe^{PVD}(2)$ и $ZnSe^{HIP}(3)$ в области полосы поглощения 207 см⁻¹

Таблица 1. Положение пика (±0.2, см⁻¹) экстинкции ε", рассчитанной из спектров отражения полированной и шлифованной керамик ZnSe

Материал	Полирован	Шлифован
ZnSe ^{HP}	206.7	208.4
ZnSe ^{PVD}	207.2	208.5
ZnSe ^{HIP}	206.6	209.3

Соединения $A^{II}B^{VI}$ являются высокопластичными материалами, деформация которых определяется движением и размножением дислокаций [14, 15]. В поликристаллических керамиках движение дислокаций ограничивается границами между зернами монокристаллического материала. Скопления дислокаций на границах приводят к возникновению локальных напряжений, которые могут проявляться в колебательных спектрах смещением полос. Как видно из табл. 1, в керамике ZnSe^{HP}, полученной горячим прессованием, ИК-спектроскопически различимые напряжения отсутствуют, в то же время они проявляются в образцах, полученных физическим осаждением (ZnSe^{PVD}), в том числе дополнительно обработанных методом HIP (ZnSe^{HIP}).



Рис. 3. Рассчитанные из спектров отражения частотные зависимости коэффициента поглощения α полированных (*1*—3) и шлифованных (*1'*—3') керамик ZnSe^{HP} (*1*, *1'*), ZnSe^{PVD} (2, 2') и ZnSe^{HIP} (3, 3') в области полос поглощения многофтононных переходов (*a*); экспериментальная (×) и рассчитанные (модель из [12] (сплошная линия) и из [13] (○)) из спектров пропускания частотные зависимости коэффициента поглощения α тонких пленок ZnSe (б), воспроизводится из [12] с разрешения Optical Society of America

Действительно, после шлифования образцов возникает сдвиг полосы 207 см⁻¹, причем наибольший эффект (2.7 см⁻¹) наблюдается в образце ZnSe^{HIP}. По-видимому, это объясняется особенностью движения дислокаций в этом материале. В образцах ZnSe^{HP} и ZnSe^{PVD} дислокации создают напряжения преимущественно на границах мелких зерен. Изостатическая обработка, которая проводится с целью улучшения прозрачности керамики, облегчает стимулированное зернами абразива движение дислокаций через границы зерен и приводит к возникновению более крупных скоплений на поверхности образца и на внесенных механических дефектах. Иначе говоря, более однородный материал ZnSe^{HIP} оказывается менее стойким к эрозии поверхности.

Еще более значительное влияние шлифования наблюдается в высокочастотной области ИК спектра. В диапазоне $300-600 \text{ см}^{-1}$ полосы многофононного поглощения возникают вследствие искажений кристаллической решетки и связанного с этим ангармонизма колебаний. Имеются значительные расхождения как в отнесении многофононных полос к различным комбинациям колебательных мод *LO*, *LA*, *TO* и *TA*, так и в их точном положении в спектре [10, 12, 16, 17]. В нашем случае наиболее заметно поглощение в области $300-600 \text{ см}^{-1}$, причем наибольший эффект от шлифования имеет место в образце ZnSe^{HIP}.

Таким образом, оптические и механические свойства поликристаллических керамик ZnSe определяются двумя факторами. Первый связан с наличием границ между зернами (микроскопическими монокристаллами), геометрия и ориентация которых влияют на возникновение напряжений за счет неравномерного распределения скоплений дислокаций при деформации керамики. Вторым фактором являются искажения кристаллической решетки, которые присутствуют во всех кристаллах после их механической обработки (резки, шлифования, полирования). В образцах с полированной поверхностью остаточные напряжения (сдвиг полос) в ИК спектрах отражения керамик не проявляются. После сухого шлифования поверхности, имитирующего воздействие пылевых частиц и осадков на оптические элементы из соединений А^{II}В^{VI}, во всех образцах возникают остаточные напряжения. Кроме того, многократно увеличивается интенсивность полос поглощения, возникающих вследствие повреждений кристаллической решетки и связанного с этим ангармонизма колебаний. Величина последнего эффекта также зависит от технологической предыстории получения керамик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

- [1] M. Stoehr, M. Maurin, F. Hamdani, J. P. Lascaray, D. Barbusse, B. Fraisse, P. Abraham, Y. Maurin. Mater. Sci. Eng., B21 (1993) 257-261
- [2] В. С. Виноградов, Л. К. Водопьянов, С. П. Козырев, Ю. Г. Садофьев. ФТТ, 41, № 11 (1999) 1948—1952 [V. S. Vinigradov, L. K. Vodop'yanov, S. P. Kozyrev, Yu. G. Sadof'ev. Phys. Solid. State, 41, N 11 (1999) 1786—1789]
- [3] M. Panfilova, A. Pawlis, A. Shchekin, S. Lemeshko, K. Lischka. Phys. Status Solidi C, 7, N 6 (2010) 1675–1677
- [4] M. Drozdowski, M. Kozielski. Acta Physica Polonica A, 80, N 5 (1991) 723-730
- [5] T. M. Khana, T. BiBib. Chin. Phys. B, 21, N 9 (2012) 097303 (1-6)
- [6] L. J. Cui, U. D. Venkateswaran, B. A. Weinstein. Phys. Rev. B, 44, N 19 (1991) 10949-10952
- [7] C. A. Klein, R. P. Miller. J. Appl. Phys., 87 (2000) 2265-2268
- [8] Yamamoto, Y. Yamada, Y. Masumoto. J. Crystal Growth, 117, 1-4 (1992) 488-491
- [9] A. Hadni, P. Henry, J.-P. Lambert, G. Morlot, P. Strimer, D. Chanal. J. Phys. Colloq., 28 (1967) C1-118—C1-128
- [10] A. Deneuville, A. Tanner, F. H. Holloway. Phys. Rev. Phys., 43, N 8 (1991) 6546-6550
- [11] A. Manabe, A. Mitsuishi, H. Yoshinaga. Jpn. J. Appl. Phys., 6, N 5 (1967) 593-597
- [12] H. V. Hahn, M. E. Thomas, D. W. Blodget. Appl. Opt., 44, N 32 (2005) 6913-6920
- [13] E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids, Orlando, Academic Press (1985)
- [14] С. И. Бредихин, С. З. Шмурак. ЖЭТФ, 73, № 4 (1977) 1460—1464 [S. I. Bredikhin, S. Z. Shmurak, JETP, 46 (1977) 768—771]
- [15] С. И. Бредихин, С. З. Шмурак. ЖЭТФ, 76, № 3 (1979) 1028—1037 [S. I. Bredikhin, S. Z. Shmurak. JETP, 49 (1979) 520—524]
- [16] M. Aven, D. Marple, B. Segall. Appl. Phys., 32 (1961) 2261-2264
- [17] S. S. Mitra. Phys. Rev., 32 (1963) 986–990