

CVD-ZnS 胞状生长现象抑制方法

杨德雨¹, 杨海¹, 李红卫², 霍承松¹, 魏乃光¹, 黎建明¹, 李冬旭¹, 史晶晶¹

- (1. 北京有色金属研究总院 有研国晶辉新材料有限公司, 河北 三河 065201;
2. 北京有色金属研究总院 有研新材料有限公司, 北京 100088)

摘要: 实验采用化学气相沉积方法制备硫化锌体材料(CVD-ZnS), 并对材料中普遍出现的胞状生长现象进行了系统研究。通过微观结构表征及宏观形貌分析, 发现胞状生长起始于大尺寸的晶体生长中心, 其内部晶粒的生长方向发生了横向偏移, 且生长速率大于正常晶粒, 最终导致了产物表面的球状凸起, 产物侧剖面表现出“倒圆锥”状生长形貌。同时, 依据实验中所出现的不同胞状生长现象, 探究了胞状物异常生长中心形成的主要原因。在此基础之上, 设计了不同条件的沉积实验, 探究了各类胞状生长现象的抑制方法, 并在实际生产过程中得到了验证, 从而实现了对该异常现象的有效抑制。

关键词: CVD-ZnS; 胞状生长; 抑制方法; 微观结构

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1121001

Counteracting methods of nodular growth in CVD-ZnS

Yang Deyu¹, Yang Hai¹, Li Hongwei², Huo Chengsong¹, Wei Naiguang¹,
Li Jianming¹, Li Dongxu¹, Shi Jingjing¹

- (1. GRIREM Guojing Advanced Material Co., Ltd., General Research Institute for Nonferrous Metals, Sanhe 065201, China;
2. GRIREM Advanced Materials Co., Ltd., General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Chemical vapor deposition method was used to manufacture bulk ZnS materials (CVD-ZnS). Nodular growth phenomenon in bulk CVD-ZnS was studied systematically. Through the analysis of microstructure and macrostructure, some growth centers with larger size were seen as the origin of nodular cells. Growth direction of nodular cells was changed to cross direction, while growth rate of nodular cells was faster than other normal grains. All of these factors led to the spherical objects on the surface of products. A turbinate structure was observed from nodular cell in cut-plane samples as well. Meanwhile, according to the different nodular phenomena, the main mechanisms of different growth centers were discussed. The counteracting methods, based on above conclusions, were explored and confirmed through different deposited experiments. Thus, the nodular growth in CVD-ZnS could be restrained effectively.

Key words: CVD-ZnS; nodular growth; counteracting methods; microstructure

收稿日期: 2018-06-10; 修订日期: 2018-07-20

作者简介: 杨德雨(1992-), 男, 硕士生, 主要从事 CVD-ZnS 晶体异常生长现象方面的研究。Email: csuyangdeyu@163.com

导师简介: 李红卫(1957-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事有色金属冶金及材料方面的研究。Email: Lihw0923@126.com

0 引言

ZnS 体材料具有宽禁带,宽红外透射波段,良好的机械稳定性和耐高温性能,是红外光电材料领域制备加工红外窗口与头罩的重要材料^[1]。自其应用价值被发现至今,先后出现过热压法(HP),化学气相沉积法(CVD)等合成方法。采用 HP 法处理 ZnS 粉末可制得 HP-ZnS,但其对红外光的散射现象严重,因此该方法逐渐遭到淘汰^[2]。美国 Raython 公司于 20 世纪 70 年代率先开展利用 CVD 技术制备 CVD-ZnS (也称 s-ZnS) 的研究,产物光学性能较 HP-ZnS 显著提升^[2-3]。因此,利用 CVD 法生产 ZnS 体材料已成为工业生产的主流。需要注意的是,CVD-ZnS 体材料的光学性能虽然优异,但 CVD 方法也会造成一些独特的异常生长现象^[4-5],影响材料性能。胞状生长现象就是 CVD-ZnS 中一种典型的异常生长现象。在后续加工过程中,该现象会导致在样品内部和表面产生明显的云雾状花纹和胞状斑点^[6],影响材料的正常使用。近些年来,由于对 ZnS 体材料各方面性能要求的提高,胞状生长现象日益成为制约 ZnS 体材料发展的关键。

有研究表明胞状生长现象的产生与晶体生长速率失衡有关。生长速率的不均匀会导致材料内部应力积累,降低材料力学性能^[7],材料内部物质传输速率也受到胞状物的影响^[8]。需要指出的是,当前对胞状生长现象的形成机理虽有经验性认知,但是对胞状物的微观结构研究鲜有报道,无法对其经验性形成机理做出有力支撑。同时,对该现象的抑制方式也尚未出现系统有效的方案。因此,该研究针对该现象,通过金相显微镜表征胞状物微观结构,分析了胞状生长现象的晶体结构,验证其形成机理。并针对不同胞状生长现象,设计实验探究了各类抑制胞状生长现象的有效方法。

1 实验

1.1 CVD-ZnS 体材料生长实验

该研究依托有研国晶辉新材料有限公司的生产研发实际^[9],采用 H₂S 模式制备 CVD-ZnS 体材料:在一定温度及压力范围内,Zn 蒸汽与 H₂S 气体经 Ar 气携带,以一定流量通入立式沉积炉内,各工艺

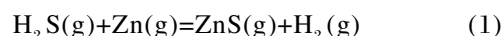
参数在表 1 所示范围内依实验需要动态调控。

表 1 CVD-ZnS 沉积工艺参数

Tab.1 Deposition technology parameters of CVD-ZnS

Parameter	Value
T/K	923-933
P/Pa	3 000±100
Deposition time/h	200±5
Flow rate of Ar /L·min ⁻¹	30±2
Flow rate of H ₂ S / L·min ⁻¹	5±1

沉积室内主要发生如公式(1)所示的化学反应得到 ZnS,副产物 H₂ 经扩散进入主气流排出炉外。反应产物沉积于石墨衬底表面,获得 CVD-ZnS 体材料。



1.2 样品制备

样片经切割从产物毛坯上取下,抛光至表面光洁度 Ra=0.08 μm,厚度 6 mm。对于金相观测的样片在 90℃下进行表面腐蚀操作,所用腐蚀液为 1:1 配比的 15%K₃Fe(CN)₆ 溶液与 15%KOH 溶液,腐蚀时间 15 min。采用 11XD-PC 型倒置金相显微镜表征晶体微观形态。

2 结果分析与讨论

2.1 胞状生长现象微观结构及其产生原因

CVD-ZnS 胞状生长现象通常是指在材料表面形成的半球状凸起现象,如图 1 上半部分所示。对材料进行侧剖、抛光,可以从侧剖图看出胞状物形成于材料底部,呈倒圆锥状向上生长,延伸出表面后形成

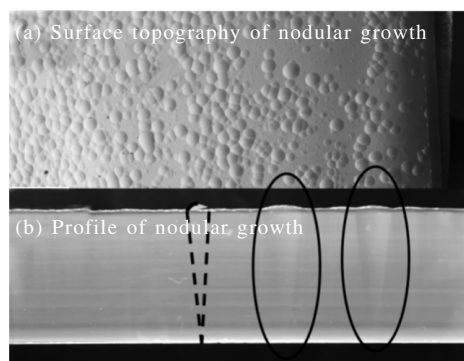


图 1 CVD-ZnS 胞状生长现象

Fig.1 Nodular growth in CVD-ZnS

球状凸起，所有宏观观测均表明胞状物具有图 1(b) 半部分所示结构。

首先需要说明的是 CVD-ZnS 体材料正常生长方向是沿垂直于衬底表面方向，晶粒的形貌应该呈典型的长条状，且沿垂直于衬底表面方向向上分布。图 2(a)为 CVD-ZnS 侧剖面的金相微观结构图。可以看出胞状物边界处存在一条明显的分界线(图中虚线所示)，在该线两侧，晶粒生长的方向呈现出差异。胞状物外部晶粒大体仍沿垂直于衬底的方向正常沉积生长，而胞状物内部的晶粒生长方向则出现了一定角度的横向偏移，两种生长方向的不同，导致胞状物边界的出现。对沿平行于衬底方向(横向)切割、抛光、腐蚀后所得的测试片进行金相显微观测，可以得到如图 2(b)所示结果。图 2 中表现出胞状物内部晶粒尺寸大于胞状物外部晶粒的尺寸，这是因为胞状物内部晶粒的生长方向发生了横向偏移，在该角度切割所得的横向测试片中，虽然胞状物内外晶粒尺寸在三维结构尺寸上差异不明显，但胞状物内部单个晶粒在横向测试片中所暴露部分的尺寸理应大于胞状物外部晶粒尺寸，实际的观测结果与理论分析相吻合，证明胞状物确实导致了其内部晶粒生长方向、分布方式的改变。

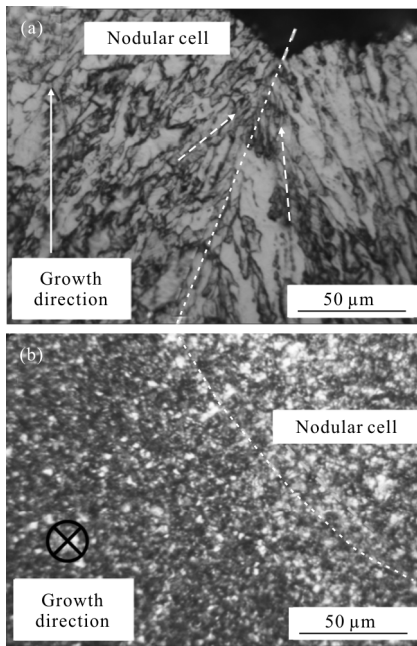


图 2 CVD-ZnS 胞状物微观结构图

Fig.2 Microstructure of nodular cell in CVD-ZnS

基于以上有关胞状生长现象的宏观和微观结构

观测结果可以看出，胞状物起始于沉积产物根部。即在沉积初期，晶体生长方向在胞状物产生部位发生了变化，从而导致了胞状物内部的晶粒分布方式有别于正常区域晶粒。同时结合胞状物表现为材料表面的球状凸起，证明胞状物区域的晶体生长速率大于正常区域的晶体生长速率。相关参考文献 [7-8,10] 所报道的胞状物形成机理为在沉积初期形成了大尺寸异常生长中心，从而导致在该类区域生长速率过快，最终形成胞状特征。该研究中有关胞状物晶体结构的分析可以充分验证该形成机理。

由以上分析可知，胞状生长现象的产生最初是由于异常大尺寸生长中心的形成，从而导致的晶体不均匀生长。依据笔者所在研究所得实验现象及日常工业化生产经验，可得出异常生长中心的主要产生原因主要有三类，各类原因下所导致的胞状物形貌如图3 所示。

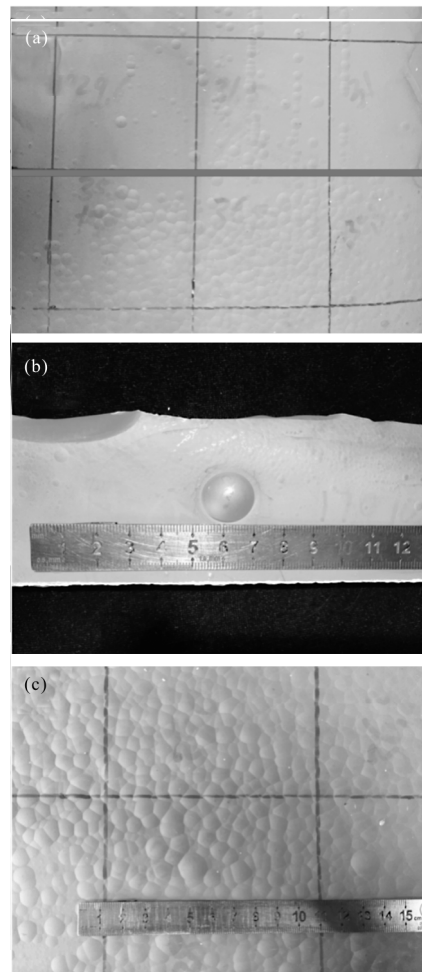


图 3 不同生长核心导致的胞状生长现象

Fig.3 Different nodular growth caused by various growth cores

从图3(a)可观察到由衬底表面形貌起伏所导致的胞状生长现象。图中粗线以上为抛光衬底上的沉积产物,表面较为平整,胞状生长现象微弱;粗实线以下为未抛光衬底表面上的沉积产物,表面分布有密集的胞状物。从图3(b)可观察到以杂质为生长中心所形成的特殊胞状生长现象。该类胞状物多在表面形貌较好区域偶然出现,尺寸较大,可达到20 mm以上。图3(c)所示为初期胞状生长现象。该类胞状生长现象通常有两类表现形式。一种表现为某一区域内密集分布着尺寸相近的胞状物,另一种则表现为在表面形貌相对较好区域分布着零星的小尺寸胞状物。

2.2 胞状生长现象的抑制方法探究

探寻胞状生长现象的抑制方法需要针对不同的形成机理分类讨论,如此才能得出最行之有效的抑制方法。

2.2.1 衬底胞状生长现象的抑制

针对衬底胞状物,未抛光衬底表面存在高低不平的形貌起伏。相对较高的凸起部位具有更大的生长面积,能够吸附更多的反应剂气体,这些优势导致其生长速率大于其它区域,形成胞状物生长中心。已有研究表明^[11-12],对衬底的生长表面进行抛光,可以有效地降低衬底表面形貌起伏所导致的胞状生长现象。该研究基于前述内容进行实验,用两块石墨沉积拼接进行沉积实验,其中一块衬底表面做抛光处理,另一块衬底表面不做处理。所得沉积产物表面形貌如图3(a)所示,图中上半部分为抛光衬底表面的沉积产物,胞状生长现象并不明显。下半部分为未抛光衬底上所得到的沉积产物,其表面则分布有非常明显且密集的胞状生长现象。以上结果及分析证明对衬底表面进行抛光可以有效抑制衬底胞状生长现象的形成。

2.2.2 杂质胞状生长现象的抑制

针对杂质胞状物,杂质的引入途径可能为:实验准备阶段落入的纤维、毛发,御料箱内掉落的沉积颗粒,石墨硬件因热胀冷缩而崩坏产生的颗粒等。因此可从以下角度进行抑制。第一,在实验准备阶段,保持室内足够的洁净度,严格清理沉积室及锌坩埚,同时提高载气及反应物纯度。第二,提高沉积室硬件质量,严防在沉积过程中因石墨等硬件的崩坏而引入杂质。

2.2.3 初期胞状生长现象抑制

结合胞状物形成机理及化学气相沉积原理可知,利用化学气相沉积法生产ZnS体材料时沉积初期是一个非常关键的阶段,它是指从沉积温度升高至设定值、开始通入H₂S气体为起始,直到沉积过程可以稳定进行为终止。而在H₂S气体通入沉积室内之前,由于Zn坩埚和沉积室内部的温度已经升到Zn的熔点之上,Zn已被大量蒸发,沉积室内已经分布了一定量的Zn蒸汽。因此,在沉积初期沉积室内部会维持一种富Zn缺S的气氛状态。因为空间浓度的不均匀,局部H₂S浓度过高的区域会率先发生反应,产物ZnS在沉积衬底表面进行晶体生长。这些率先生成的ZnS会成为优势生长核心,即大尺寸异常生长中心,可以吸附更多的生成为进行晶体生长,生长速率快于其他区域,从而在后续生长过程中形成胞状生长现象。其中,稳定时间是指空间气氛中H₂S浓度从不均匀到均匀分布所需要的时间,可以通过调控Zn坩埚温度、沉积压力、H₂S流量等方式动态调控,从而缩短这一稳定时间。而稳定时间的缩短,可以有效抑制因空间浓度不均匀而导致的局部优先反应,从而可以抑制大尺寸异常生长中心在沉积初期的形成,胞状生长现象由此得到抑制。

在化学气相沉积过程中,发生的主要化学反应为Zn蒸汽与H₂S气体反应生成ZnS与H₂,其中未参与反应的Zn与H₂S气体会随主气流排出炉外,形成尾气。因此,检测尾气中的H₂S气体含量可以直观反应沉积室内部化学反应进行的实际情况。如果尾气中H₂S气体含量低于目标值,则证明沉积室内部Zn含量相对过剩,反之则证明H₂S含量相对过剩。而当沉积条件并未显著变化,但尾气中H₂S含量短时间内起伏过大,则证明沉积室内空间浓度分布并不均匀,化学反应与晶体生长无法正常进行。因此,可通过监测尾气中H₂S含量是否稳定在目标区间内以确定沉积初期炉内气氛稳定所需时期长短,称为稳定时间变量。

基于以上分析,实验通过动态调控Zn坩埚温度、沉积压力及H₂S通入流量等方式实现对稳定时间(Stable time)的控制,从而设置不同稳定时间下的沉积实验。图4(a)~(d)为在其他所有实验参数相同,设备硬件情况一致的情况下,稳定时间分别为

24、18、12、6 h 时的胞状物分布情况。

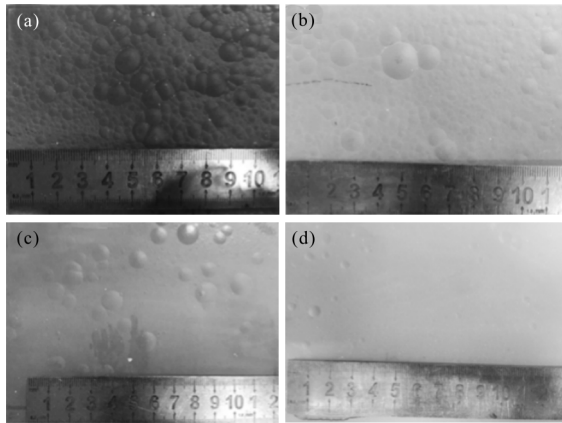


图 4 不同稳定时间下 CVD-ZnS 胞状生长现象图

Fig.4 Nodular growth of CVD-ZnS in different stable time

各组实验产物厚度介于 10~15 mm 之间。除去边角滞留区产物，实际统计中部有效产物区域内胞状生长现象情况。在各实验产物中，分别在各中距离进气口端 200、500、800、1 100、1 400 mm 选取面积为 50 mm×50 mm 的区域，标记为 A、B、C、D、E。对各区域内胞状物(直径>2 mm)个数进行统计，计算得胞状物个数平均值及胞状物数量密度，具体数据见表 2 及图 5。

表 2 不同稳定时间下胞状物分布情况

Tab.2 Distribution of nodular cell in different stable time

Stable time/h	No. A	No. B	No. C	No. D	No. E	Ave No.	Ave density/mm ²
24	418	324	208	255	437	382	0.13
18	132	240	276	210	306	232	0.09
12	13	26	41	12	50	28	0.01
6	7	0	4	14	13	8	0

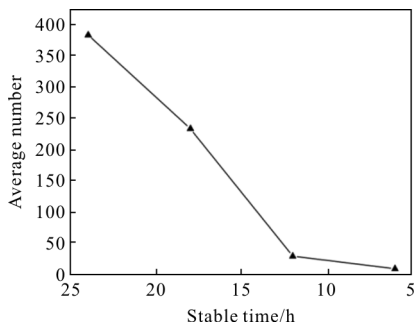


图 5 平均胞状物个数统计结果图

Fig.5 Statistical result of average number of nodular cell

从图 5 及表 2 结果中可以看出，随着稳定时间的缩短，胞状生长现象整体呈现减弱趋势。在稳定时间大于 12 h 的实验中，可以看出胞状生长现象在整个沉积表面呈现不间断的分布。而当稳定时间小于 12 h 时，沉积表面部分区域并未分布有明显胞状现象。实验结果与理论分析结果相吻合，不仅得出了初期胞状物的抑制方法，同时验证了胞状生长现象的形成机理。

3 结 论

综上所述，该研究通过胞状物的晶体结构表征及胞状生长现象的抑制方法探究，可得出以下具体结论：

(1) 胞状物微观结构及宏观结构表明胞状生长现象发生于沉积初期，以大尺寸异常核心为生长中心，生长速率大于正常区域，生长方向横向偏移。这种生长方式的差异最终导致宏观上胞状物形貌的产生，即材料表面的球状凸起。

(2) 胞状物大尺寸异常生长中心的形成原因主要有 3 种，分别是衬底表面形貌起伏，外来杂质成核，沉积初期空间浓度匹配失衡。

(3) 对沉积衬底表面进行抛光处理可以有效抑制衬底胞状生长现象的产生。严格控制实验室洁净度，提高所用气体纯度，保证设备硬件质量等方式可以避免杂质的引入，有效抑制杂质胞状生长现象的产生。通过动态调控温度、压力、气流量等实验参数，缩短沉积初期空间浓度稳定所需时间，可以有效抑制初期胞状生长现象的产生。

参考文献：

[1] Yu Huaizhi. Infrared Optical Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015. (in Chinese)

[2] Harris D C. Development of hot pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the united states for optical windows[C]//SPIE, 2007, 6545: 654502.

[3] Donadio R N, Connolly J F, Taylor R L. New advances in chemical vapor deposited(CVD) infrared transmitting materials[C]//SPIE, 1982, 297(12): 65-69.

[4] Fu Ligang, Huo Chengsong, Zhang Fuchang, et al. Form mechanism and restrain method of hexagonal in

- CVDZnS[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(6): 1100–1104. (in Chinese)
- [5] Fu Ligang, Huo Chengsong, Zhang Fuchang, et al. Analysis of microcosmic defects in CVDZnS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(1): 139–143. (in Chinese)
- [6] McCloy J, Eric F, Ralph K, et al. Anisotropy in structural and optical properties of chemical vapor deposited ZnS[C]//SPIE, 2011, 8007: 80070K.
- [7] Goela J S, Taylor R L. Monolithic material fabrication by chemical vapor deposition[J]. *J Mater Sci*, 1988, 23(12): 4331–4339.
- [8] McCloy J, Randal T. Chemical Vapor Deposited Zinc-sulfide[M]. Washington: SPIE, 2013: 74–76.
- [9] Huo Chengsong, Yang Hai, Fu Ligang. Fabrication of large diameter multi-spectrum ZnS dome [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(4): 719–722. (in Chinese)
- [10] Tilman Z, Wolfgang W, Christian R. Microstructure and texture of polycrystalline CVD-ZnS analyzed via EBSD [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(23): 4969–4974.
- [11] Fu Ligang. Research on preparation technics and crystal constructure, defects of chemical vapor deposition ZnS [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2010: 52–53. (in Chinese)
- [12] Fu Ligang, Huo Chengsong, Zhang Fuchang. Effect of technical parameters on bowing of CVD -ZnS [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(6): 1596–1600. (in Chinese)