На правах рукописи

КАРАКСИНА Элла Владимировна

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА ДЛЯ ИК ОПТИКИ

(02.00.01 - НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород - 2004

Работа выполнена в Институте химии высокочистых веществ Российской академии наук, г. Нижний Новгород.

Официальные оппоненты:

Академик РАН, доктор химических наук, профессор
Петровский Гурий Тимофеевич
Доктор технических наук, профессор
Федоров Валентин Александрович
Доктор химических наук, профессор
Зломанов Владимир Павлович

Ведущая организация:

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

Защита диссертации состоится 2 июля 2004 г. в **10** ^{00} часов на заседании диссертационного совета по химическим наукам Д. 002.104.01 в Институте химии высокочистых веществ РАН по адресу, Н. Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХВВ РАН.

Автореферат разослан **«__»** _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета доктор химических наук Гаврищук Е.М.

Общая характеристика работы.

Актуальность работы. Современное оптическое приборостроение требует разработки и создания материалов, сочетающих термомеханическую прочность с высокой прозрачностью. В видимой и ИК области спектра из известных оптических материалов этим требованиям удовлетворяет поликристаллический сульфид цинка. Поскольку область пропускания сульфида цинка (0.4-16 мкм), перекрывает основные области прозрачности атмосферных окон, материал находит широкое применение для изготовления элементов различных оптических приборов и устройств. Элементы из ZnS используется в системах формирования изображения (медицинская диагностика, неразрушающий контроль деталей и т.д.), в системах обнаружения и радиометрии, в лазерах с излучением в ИК диапазоне: 2.8, 3.8, 5.5 мкм, и др.

Важное значение сульфид цинка имеет и для оборонной техники. Оптические элементы из ZnS используются в различных приборах высокоскоростных летательных аппаратов, таких как устройства поиска цели и передачи изображения, для аэрофотосъемки объектов, в оборудовании сопровождения и устройствах сигнализации, в системах наведения боеголовок ракет и т.д. Перспектива использования ZnS для изготовления таких элементов определяется способностью материала противостоять большим аэродинамическим нагрузкам без существенной деградации оптических характеристик. Благодаря высоким механическим характеристикам, высокой химической стойкости и термостабильности сульфид цинка представляет интерес не только как индивидуальный материал, но и как элемент композиционного материала, где ZnS выполняет роль покрытия на оптических элементах, в частности, из селенида цинка, являющегося менее прочным и твердым материалом.

Сульфид цинка получают различными методами. За рубежом разработана и в основном используется технология крупногабаритных заготовок на основе метода химического осаждения из газовой фазы по реакции паров цинка с сероводородом **[1].** Также получил развитие метод высокотемпературного прессования порошка [2]. В нашей стране развивались два способа получения материала: сублимационный и метод прессования порошкообразного ZnS. Методом прессования в ГОИ (С.-Петербург) были получены пластины до 320 мм и линзы из ZnS до 154 мм в диаметре. Метод прессования порошка привлекателен с точки зрения возможности получения профильных заготовок практически любой формы. Однако оба способа не обеспечивают высокого оптического качества материала.

Для получения высокопрозрачного материала наиболее перспективным является метод газофазного химического осаждения ZnS по реакции паров цинка и сероводорода (CVD) с последующим высокотемпературным газостатическим прессованием **(HIP).** Он позволяет получать материал с максимально высоким пропусканием во всем диапазоне прозрачности. Ни

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
ОЭ 2007 ВГ 452

один из других существующих к настоящему времени методов получения материала не обеспечивает оптического качества, достигаемого данным способом. За рубежом большую часть материала, используемого для изготовления различных оптических элементов ИК диапазона, получают газофазным осаждением с последующей газостатической обработкой. Основными монополистами в производстве ZnS являются американские фирмы.

Имеющаяся к настоящему времени в литературе информация об условиях процесса получения ZnS методом CVD с последующим прессованием и свойствах материала, как правило, носит технологический и рекламный характер. Из открытых публикаций по получению ZnS основная доля принадлежит патентной литературе, однако, используя имеющиеся данные, невозможно воспроизведение параметров получения материала с высокими оптическими и механическими характеристиками.

В связи с этим актуальной является задача разработки метода получения сульфида цинка на основе исследования связи состава, структуры и свойств материала, а также зависимости свойств от условий газофазного осаждения и последующего газостатического прессования.

Цель работы. Целью работы явилось создание физико-химических основ метода получения высокочистого поликристаллического сульфида цинка с высокими оптико-механическими характеристиками, включающего стадии химического осаждения из газовой фазы по реакции паров цинка и сероводорода и высокотемпературной газостатической обработки.

Для достижения поставленной цели было необходимо решение следующих задач:

- определение условий процесса химического газофазного осаждения, позволяющих выращивать монолитные образцы высокочистого сульфида цинка. Для этого, в свою очередь, было необходимо исследование кинетики и механизма осаждения слоев ZnS по реакции цинка с сероводородом. Проведение данных исследований требовало разработки конструкционных элементов и изготовление установки для получения материала с использованием высокотоксичных реагентов при пониженном давлении и высокой температуре;
- установление зависимости структуры, оптических и механических свойств материала от условий выращивания: температуры, концентрации, общего давления в реакторе;
- определение природы дефектов в ZnS, лимитирующих пропускание в коротковолновом диапазоне, механизма их образования и влияния на характеристики материала;
- разработка методики газостатического прессования образцов сульфида цинка для уменьшения содержания структурных дефектов и, как следствие, улучшения оптических характеристик образцов;
- исследование влияния условий газостатической обработки на оптико-механические свойства материала;
- оптимизация условий газостатического прессования в зависимости от

предыстории материала.

Научная новизна. В диссертации впервые проведено исследование процесса химического осаждения поликристаллического сульфида цинка в условиях высокого пересыщения, обеспечивающего высокую скорость роста материала. Показано, что процесс протекает в области смешанного кинетически-диффузионного контроля роста с малой энергией активации. Определены кинетические характеристики осаждения ZnS по реакции цинка с сероводородом из зависимости состава твердофазного продукта ZnS_xSe_{1-x}, образующегося при введении в > систему осаждения селеноводорода, от координаты реактора. По результатам исследования кинетических закономерностей формирования слоев ZnS в проточном реакторе сделан вывод о том, что скорость осаждения лимитируется процессами, протекающими на поверхности растущего слоя. На основе кинетических данных определены условия синтеза, позволяющие достигать высоких (до 100 мкм/ч) скоростей роста материала, однородной морфологии и равномерного профиля осаждаемых слоев.

Полученный на стадии газофазного синтеза материал обладает интенсивным рассеянием в видимом спектральном диапазоне при всех значениях исследуемых параметров CVD процесса. С целью повышения оптической однородности и прозрачности сульфида цинка была разработана методика высокотемпературного газостатического прессования сульфида цинка, полученного методом CVD. Выявлено влияние температуры, давления и продолжительности прессования на структуру, механические и оптические свойства материала. Проведено исследование кинетики уплотнения кристаллов в процессе прессования, установлены механизмы «залечивания» дефектов под действием высоких температур и давлений. Показано, что в процессе газостатического прессования ZnS в интервалах 810-1100 °С и 900-2000 атм. реализуются механизмы диффузионной коалесценции и пластической деформации. Результаты исследования кинетики уплотнения материала позволили оптимизировать параметры газостатического прессования, при которых достигается минимальный коэффициент рассеяния в видимом диапазоне (0.04 $см^{-1}$ на длине волны 0.5 мкм) при максимально высокой прочности и твердости ZnS.

Методами рентгеноспектрального анализа, ИК спектроскопии, люминесцентного анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии исследован состав, структура и свойства материала в зависимости от условий синтеза и последующего прессования. Полученные данные позволили определить область значений параметров обоих процессов, при которых достигается близкий к стехиометрическому состав кристаллов, минимально возможный размер зерна после газостатической обработки, минимальные значения коэффициентов поглощения в области 6 мкм и рассеяния в видимом спектральном диапазоне. На стадии синтеза материала изучено влияние температуры, общего давления и концентрации реагентов в зоне осаждения ZnS на величину эффективного свободного объема, характеризующего отклонение плотности полученного материала от плотности

монокристаллического ZnS. Определены параметры CVD процесса, обеспечивающие минимальное значение эффективного свободного объема.

Впервые выполнены систематические исследования влияния основных параметров процессов газофазного осаждения и последующего высокотемпературного прессования • на кристаллическую структуру сульфида цинка. Показано, что средний размер зерна поликристаллов в основном определяется температурой процессов на обеих стадиях. Выявлена структурная неоднородность слоев ZnS как в направлении роста, так и в направлении потока реагентов на стадии CVD. Определены условия газофазного процесса, при которых достигается - структурная однородность материала по всему объему осаждаемого слоя. Исследованы внутризеренные дефекты структуры и их эволюция в зависимости от условий осаждения и газостатического прессования.

На основе результатов изучения диэлектрических свойств ZnS установлено, что материал, получаемый на стадии газофазного синтеза, обладает высокой концентрацией заряженных оборванных связей в ядрах межслоевых и зернограничных дислокаций, соответственно, неоднородным показателем преломления, что обусловливает интенсивное рассеяние полученного ZnS.

Исследование механических характеристик материала до и после газостатической обработки показало, что прочность, микротвердость и коэффициент сопротивления развитию трещин определяются размером зерна ZnS и вследствие роста последнего при HIP обработке уменьшаются, в то время как упруго-пластические характеристики материала, напротив, улучшаются.

Впервые проведены исследования природы рассеивающих центров в ZnS, полученном осаждением из газовой фазы. Предложены методики для оценки размеров рассеивающих дефектов. Показано, что рассеяние в видимом диапазоне определяется, как наличием пор, так и образованием внутризеренной слоистой структуры вследствие нарушения упаковки атомов в кубической решетке кристалла. На основании результатов изучения структуры, механических и диэлектрических свойств материала сделан вывод о единой природе изменений данных свойств в результате газостатической обработки, связанной с уменьшением концентрации дефектов структуры. По совокупности характеристик полученного сульфида цинка как на стадии синтеза, так и на стадии последующего прессования определены оптимальные условия проведения обоих процессов, которые позволяют получать материал высокого качества, сравнимого с лучшими образцами, производимыми за рубежом.

Совокупность результатов исследований обеспечивает необходимую научно-техническую базу для создания метода получения крупногабаритных заготовок высокочистого, прозрачного, с высокими механическими свойствами сульфида цинка и представляет собой решение важной научно-практической задачи.

Практическая ценность и реализация результатов. Разработана методика получения высокочистого поликристаллического сульфида цинка (суммарное содержание примесей менее 10^{-4} ат.%) с высокими значениями пропускания (72 %) в ИК диапазоне (1-14 мкм) и механических параметров: прочности - 85 МПа, твердости - 2 ГПа, коэффициента трещиностойкости — 0.85 $МПа \cdot м^{1/2}$.

Разработана методика уплотнения ZnS с помощью высокотемпературного газостатического прессования с целью повышения оптического пропускания материала. Выполненные исследования влияния условий газофазного осаждения и последующей газостатической обработки на структуру и свойства сульфида цинка позволили установить оптимальную область параметров процессов, при которых достигаются высокие оптические и механические характеристики материала.

Изготовлены опытные партии образцов сульфида цинка диаметром до 100 мм и толщиной до 10 мм с высоким пропусканием во всей области прозрачности и максимальным значением прочности, твердости и коэффициента трещиностойкости.

Исследования проводились в рамках ГНТПР «Новые материалы» (проект «Высокочистые простые и сложные вещества для технологии изделий микро- и оптоэлектроники»).

На защиту выносятся:

- методика получения поликристаллического сульфида цинка в высокочистом состоянии;
- результаты исследования влияния условий процесса химического газофазного осаждения сульфида цинка на его состав, кристаллическую структуру, механические и оптические свойства;
- результаты исследования зависимости структуры и оптико-механических характеристик материала от параметров процесса высокотемпературного газостатического прессования;
- кинетические закономерности осаждения ZnS из газовой фазы и последующей рекристаллизации в процессе газостатической обработки;
- результаты изучения природы рассеивающих дефектов в ZnS и механизмов их «залечивания» при газостатическом прессовании.

Апробация работы: Основные результаты работы докладывались на **IV** национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва. 2003 г.;

V Всероссийской конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург. 2003 г.;

X и XI конференции по химии высокочистых веществ. Н. Новгород. 1995,2000 гг.;

VII и VIII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький. 1985,1988 гг.;

VI Всесоюзном совещании «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов». Горький. 1991 г.;

I Всесоюзной конференции по процессам химического осаждения слоев из газовой фазы. Черноголовка. 1991 г.;
I Украинской республиканской конференции «Газофазное получение новых функциональных материалов и пленок». Ужгород. 1989 г.;
VIII Научно-практической конференции «Химия, физика и технология халькогенидов». Ужгород. 1994 г.;
Международном техническом семинаре «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах». Москва. 1998,2000 гг.;
городских семинарах по химии высокочистых веществ, Н. Новгород.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 20 статей в научных журналах и 25 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем **диссертации:** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 283 страницах машинописного текста, включая 149 рисунков, 33 таблицы и библиографию из 194 наименований.

Основное содержание работы.

Введение содержит общую характеристику работы, обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость исследования. Приводится краткое содержание глав диссертации. Определяются основные научные положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе, являющейся литературным обзором, приведены физико-химические, механические и оптические свойства сульфида цинка. Основное внимание уделено отличительной особенности материала - существованию различных кристаллических модификаций и их промежуточных форм. При сравнении с другими ИК материалами отмечаются высокие механические параметры ZnS, выгодно отличающие его при использовании в различных системах, в том числе, приборах высокоскоростной авиационной и космической техники.

Основной проблемой использования ZnS как ИК материала является низкое пропускание в видимом и ближнем ИК диапазоне вследствие интенсивного рассеяния. На примере технологии получения компактных заготовок ZnS путем прессования порошка показано, что используются различные способы модификации структуры материала с целью уменьшения оптических потерь, основанные на введении примесей. Показано также, что при легировании возможны улучшения и механических параметров материала. Однако совокупности требуемых оптико-механических характеристик такими приемами достичь не удается.

На основе сравнительного обзора методов получения монолитных образцов сульфида цинка, а также свойств материала, достигаемых различными методами, сделан вывод, что наиболее перспективным для выращивания объемных кристаллов ZnS с высокими оптико-механическими характеристиками является двухстадийный метод, включающий газофазное

осаждение по реакции цинка с сероводородом и последующее высокотемпературное газостатическое прессование. Литературные данные для ZnS об условиях проведения процессов ограничены интервалами значений температур и давлений на обеих стадиях. Информации о природе рассеивающих дефектов в ZnS-CVD, механизме их образования, а также о механизмах «залечивания» на стадии газостатической обработки в литературе к моменту представления данной работы не обнаружено. Также отсутствуют систематические исследования влияния параметров обеих стадий на структуру и свойства получаемого материала. Имеющиеся данные не достаточны для выбора оптимальных условий проведения процессов газофазного осаждения и дальнейшего газостатического прессования ZnS.

Необходимость разработки метода получения крупногабаритных заготовок прозрачного с высокими механическими характеристиками материала определила цели и задачи исследования.

Глава 2. Получение сульфида цинка химическим осаждением из газовой фазы по реакции цинка с сероводородом.

Исследование процесса получения поликристаллического сульфида цинка методом химического осаждения из газовой фазы на основе реакции паров цинка и сероводорода (1)

$$Zn + H_2S = ZnS + H_2 \quad (1)$$

проводилось на установке, блок-схема которой представлена на рис. 1.

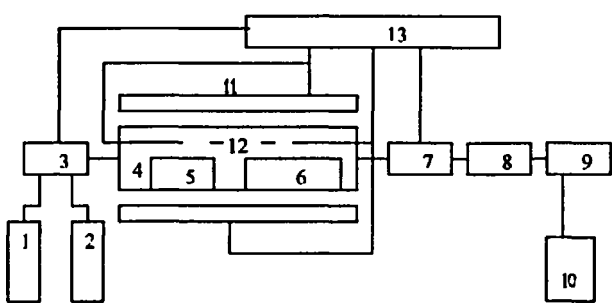

Рис. 1. Блок-схема установки синтеза ZnS.

1 - баллон с аргоном, 2 - баллон с сероводородом, 3 - блок регулировки расхода газов, 4 — герметичная камера, 5 - резервуар с цинком, 6 - реактор, 7 - узел регулировки давления, 8 - фильтр, 9 - ловушки для сероводорода, 10 - форвакуумный насос, 11 - резистивные нагреватели, 12 - термопары, 13 - автоматизированная система управления температурой, расходами газов и скоростью откачки.

Изучение процессов химического осаждения материалов из газовой фазы в реакторах проточного типа связано с решением проблем целенаправленного изменения, поддержания и контроля параметров технологического процесса в течение длительного промежутка времени. Без решения этой задачи невозможно получение воспроизводимых результатов исследований. Поэтому все исследования выполнялись на CVD установках с автоматизированной системой управления, выполненной на базе персонального компьютера PC и аппаратурой в стандарте КАМАК.

Эксперименты по получению сульфида цинка проводили следующим образом. В рабочем объеме установки 4 достигался необходимый профиль температуры. С помощью регуляторов расхода газов 3 устанавливали потоки газа-носителя и сероводорода. Суммарный поток аргона состоял из потока через источник цинка 5 и потока, используемого для разбавления сероводорода. Поток цинка определялся условиями, создаваемыми в испарителе, и зависел от температуры расплава и расхода газа-носителя через резервуар с цинком. Общее давление в реакторе устанавливали, регулируя скорость откачки газов из рабочего объема. Стационарные условия осаждения ZnS поддерживали на протяжении 100-150 часов.

Для создания необходимой конфигурации и профиля осаждаемого материала были разработаны газодинамические параметры процесса роста ZnS, обусловливающие однородность структуры осадка. Одним из основных условий формирования однородной структуры, без включений порошкообразной фазы, является отсутствие вихревых и возвратных течений в реакторе, характерных для CVD процессов в проточных системах. Для процесса осаждения ZnS были определены условия ламинарного течения газа внутри реактора, что снижает вероятность гомогенной кристаллизации материала. С целью симметрии профилей осаждаемых слоев на всех пластинах реактора, и соответственно, увеличения коэффициента полезного использования материала, была разработана конфигурация сопел для подачи реагентов и газа-носителя относительно заданной геометрии реактора.

Выбор газодинамических параметров системы осаждения ZnS определил критерий однородности R получаемых слоев, который характеризуется отношением значений толщины осадка, соответствующих продольной координате реактора.

В табл.1 приведены значения суммарных скоростей газовых потоков, задаваемых в процессе осаждения ZnS в реакторе с поперечным сечением 100 **см^2,** а также значения параметра R для полученных слоев. R = h(40)/h(8), где h(x) - толщина осаждаемого слоя на расстоянии «x» (см) от начала реактора. Из таблицы видно, что наиболее высокая однородность осадка достигается при скорости газового потока 42 см/с. Однако при этом наблюдается уменьшение выхода сульфида цинка за счет выноса материала в виде продукта гомогенной реакции за пределы реактора. Минимизируя суммарное влияние скорости потока на профиль осаждаемого ZnS и выход материала,

Таблица 1. Значения критерия R и выхода материала в зависимости от скорости газового потока.

Скорость потока, см/с	R	Выход ZnS, %
13	0.65	80
17	0.77	90
20	0.82	95
42	0.87	75

определили оптимальную линейную скорость газового потока во всех CVD экспериментах в реакторе с поперечным сечением 100 $см^2$ - 17 - 20 см/с.

Одним из основных требований, предъявляемых к сульфиду цинка как к материалу ИК оптики, является высокая степень чистоты материала. Метод химического осаждения из газовой фазы позволяет получить сульфид цинка с низким содержанием примесей. Возможным источником поступления примесей служат исходные реагенты — цинк, сероводород, а также аргон как газ - носитель. Было исследовано влияние примесного состава цинка на содержание микропримесей в сульфиде цинка. Концентрация примесей Cd, Cu, Pb, Fe, Mg, Al, Mn, Si в исходных образцах цинка различалась на два и более порядка. Однако содержание примесей в образцах ZnS оказалось примерно одинаковым по многим элементам, исключая кремний и магний, что свидетельствует о возможности использования исходного цинка различной степени чистоты. Концентрация примесей металлов в сероводороде (жидкая фаза), очищенном ректификацией, составляла $<10^{-5}$ ат.%, что исключало влияние примесного состава H_2S на содержание примесей в ZnS.

Из оптически активных примесей в сульфиде цинка наиболее распространенной является примесь кислорода, образующего либо твердый раствор, либо включения второй фазы ZnO. Основными источниками поступления примеси в ZnS, чаще всего в виде молекулярного кислорода и паров воды, могут являться аргон и сероводород. Для очистки сероводорода от паров воды использовали криофильтрацию, для очистки аргона от H_2O применяли цеолиты, от O_2 - интерметаллические сплавы. Также использовалась очистка газов от возможных взвешенных частиц. Для исключения возможности загрязнения получаемого сульфида цинка материалом аппаратуры в качестве материалов подложек реактора (6) и камеры (4) (рис.1) применяли стойкие к агрессивной среде и воздействию температуры стеклоуглерод (или графит) и кварцевое стекло, соответственно. С использованием перечисленных элементов методики в результате CVD процесса получали образцы сульфида цинка с суммарным содержанием примесей - менее 10^{-4} ат.%.

Глава 3. Термодинамика и кинетика процесса осаждения сульфида цинка из газовой фазы.

С целью исследования возможностей метода CVD, выбора условий экспериментов по получению монолитных образцов сульфида цинка был проведен термодинамическиий анализ процесса осаждения ZnS по реакции цинка с сероводородом в среде аргона. Определен состав твердой и газообразной фазы в зависимости от температуры, разбавления аргоном и стехиометрического соотношения цинка и сероводорода в следующих интервалах значений исходных параметров: температурный интервал - 500-1500 K, значения давлений - 0.1 атм.; 0.01 атм., соотношение концентраций исходных реагентов - **$[Zn]:[H_2S]$ – 1.5; 1; 0.5,** разбавление аргоном R= 4; 10, **$([Ar]=R\cdot([Zn]+[H_2S]))$.**

Исследование влияния стехиометрического соотношения компонентов показало, что

- избыток цинка по сравнению со стехиометрически необходимым его количеством приводит к образованию в твердофазном продукте конденсированной фазы цинка. Однако, это возможно лишь при низких температурах — менее 650 K.

- избыток сероводорода, в свою очередь, хотя и не влияет на состав конденсированного продукта, но обеспечивает значительный уровень концентрации в газовой фазе **S_2** как продукта диссоциации **H_2S.** Причем с уменьшением общего давления на порядок с 0.1 до 0.01 атм. концентрация **S_2** возрастет более чем на два порядка.

Совместное увеличение степени разбавления реагирующей смеси аргоном с 4 до 10 и уменьшение давления с 0.1 до 0.01 атм. приводит к снижению температуры испарения (конденсации) ZnS на 200 K, следовательно, на несколько порядков уменьшается пересыщение в процессе роста, что обусловливает высокое структурное совершенство осаждаемых слоев.

На основе полученных термодинамических расчетов выбраны оптимальные (с точки зрения равновесных условий) режимы процесса осаждения ZnS, обеспечивающие однофазный состав твердого продукта и минимальное содержание в газовой фазе продуктов диссоциации сероводорода: температурный интервал - 700-1000 K, соотношение концентраций исходных реагентов **$[Zn]:[H_2S]$** близкое к единице, разбавление аргоном - 4-5. Термодинамические данные позволили ограничить область параметров CVD процесса осаждения ZnS, в которых проводились дальнейшие кинетические исследования.

Макрокинетические закономерности осаждения ZnS из газовой фазы мало изучены; имеющейся в литературе информации не достаточно для оптимизации параметров процесса получения монолитных образцов поликристаллического сульфида цинка.

Кинетические исследования процесса осаждения ZnS по реакции паров цинка с сероводородом проводили в реакторе проточного типа (рис. 2)

различных сечений от 25 до 100 $см^2$ в интервалах значений температур 550-840 ^oC, концентраций сероводорода (лимитирующий компонент) - 10^{-4} - 10^{-5} моль/л, давлений - 1 - 72 тор, линейных скоростей газовых потоков - 13-70 см/с, разбавлений, т.е. отношений суммарного расхода аргона к суммарному расходу цинка и сероводорода - 2.8-6.2. Осаждение ZnS проводили в избытке цинка: соотношение расходов цинка и сероводорода варьировали в интервале от 1.1 до 2.5.

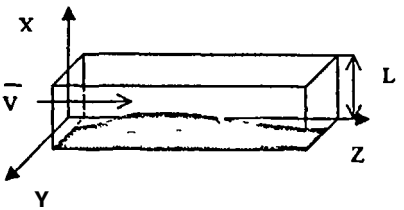

Рис.2. Схема CVD реактора.

Были исследованы зависимости скорости роста слоев ZnS от температуры, суммарной скорости газовых потоков и концентрации лимитирующего компонента - сероводорода. На основании полученных результатов определены интервалы оптимальных значений параметров газофазного синтеза сульфида цинка, позволяющих выращивать материал со скоростью 70-100 мкм/ч.

Для целенаправленного воздействия условий синтеза на состав, структуру и свойства материала было необходимо исследование механизма процесса осаждения ZnS. Основная задача заключалась в выявлении лимитирующей стадии роста кристаллов, т.е. установлении, какая стадия - массоперенос в газовой фазе или гетерогенные процессы, протекающие на поверхности растущего слоя, - определяют скорость осаждения материала. Для исследования механизма осаждения была использована математическая модель массопереноса, основанная на уравнении конвективной диффузии. Основное уравнение модели с граничным условием в безразмерных координатах имеет вид:

$$f(x,y)\,\partial C/\partial z = \alpha\,\Delta C\,, \qquad (2)$$

$$(\partial C/\partial n + \beta C)\big|_{r} = 0\,, \qquad (3)$$

где ось Z направлена вдоль трубы квадратного сечения (рис. 2),
f(x,y) — профиль скорости газа-носителя в реакторе,
C- концентрация лимитирующего компонента,
a = D/ VL, β= KL/D, K- константа скорости гетерогенного процесса, D - коэффициент диффузии лимитирующего компонента,
V- скорость газа в ядре потока,

L- сторона квадратного сечения реактора; индекс «г» означает выполнение условий на границе раздела - газ - твердое тело.

Граничные условия на стенках реактора находят из баланса количества вещества при условии, что гетерофазная химическая реакция (1) имеет первый порядок по лимитирующему компоненту.

Используя для решения-уравнения (2) метод Фурье, можно получить выражение для скорости роста:

$$W = -(DC_0/L)\, W_0(\Gamma) \exp(-\lambda z), \qquad (4)$$

где $W_0(\Gamma)|_r$ - функция, заданная на границе контура осаждения.

Показатель экспоненты λ для продольного профиля скорости роста осадка вдоль оси реактора дает возможность оценить коэффициент диффузии (D) и константу скорости гетерогенного процесса (K). Рассчитанные по данной методике значения K и D составили, соответственно, 1.1 см/с и 6.8 $см^2/с$ для температуры 1023 K. При этом расчетное значение D существенно ниже такового в приближении молекулярного переноса. Это означает, что при реализации диффузионного режима осаждения сульфид цинка должен транспортироваться в виде частиц, диаметр которых d_2 определяли по выражению:

$$D = \frac{0.6\,(kT)^{3/2}}{(d_1 + d_2)^2\, P m_1^{1/2}} \qquad (5),$$

где к - постоянная Больцмана, T - температура, d, m1 - диаметр и масса частиц газа-носителя, P - давление в реакторе.

Для осаждения ZnS размер переносимых частиц составил 3-4- нм. Рассчитанные значения параметра β (в уравнении (3)), характеризующего вклад диффузионной и кинетической составляющей в механизм процесса, находятся в интервале 0.2-2, что свидетельствует о преимущественно кинетическом режиме осаждения сульфида цинка по реакции цинка с сероводородом в исследуемом интервале параметров процесса.

Согласно представленной модели имеет место экспоненциальное распределение концентрации реагентов в продольном направлении осаждения. Экспериментально это было подтверждено с помощью разработанной методики определения кинетических констант процесса осаждения, основанной на изменении по длине реактора состава твердых растворов ZnS_xSe_{1-x}, образующихся при осаждении в системе $Zn\text{-}H_2Se\text{-}H_2S\text{-}Ar$. Рассматривая независимо реакции цинка с серо- и селеноводородом, исходные кинетические уравнения для данной системы имеют вид:

$$dc_{H2S}/dt = -k_1 c_{H2S} \qquad (6),$$
$$dc_{H2Se}/dt = -k_2 c_{H2Se} \qquad (7),$$

где $c_{H2S(H2Se)}$–концентрация реагента в момент времени t $k_{1(2)}$; - константы скорости гетерогенного взаимодействия цинка с серо- и селеноводородом.

Решением данных уравнений относительно состава твердого раствора

ZnS_xSe_{1-x} является выражение:

$$x/1-x = (c^0_{H2S}k_1/c^0_{H2Se}k_2)\exp(k_2-k_1)l/V \quad (8),$$

где c^0 - исходные концентрации соответствующих гидридов, 1 - продольная координата реактора, V- линейная скорость газового потока.

Состав твердого раствора определяли по параметру решетки кубической модификации кристаллов, который линейно менялся с изменением мольной доли одного из компонентов. В соответствии с выражением (8) с использованием полученных значений «х» находили значения эффективных констант скоростей взаимодействия цинка с серо- и селеноводородом. Для уравнения (6) значение k_1 составило 1.2 см/с, что хорошо согласуется со значением, полученным выше с использованием модели конвективной диффузии. Для определения лимитирующей стадии процесса осаждения ZnS была исследована температурная зависимость k_1 и зависимость от общего давления в реакторе. В интервале 1-72 тор k_1 не зависит от давления, это свидетельствует о преимущественно кинетическом механизме осаждения материала. Таким образом, скорость роста ZnS определяется скоростью процессов, протекающих на поверхности растущего слоя. Данный механизм доминирует во всем интервале исследуемых параметров процесса. Значение энергии активации осаждения ZnS, рассчитанное на основе температурной зависимости k_1, составило 9.3 ккал/моль, что соответствует нижней условной границе между кинетическим и диффузионным режимом роста из газовой фазы. Проведенные кинетические исследования процесса газофазного осаждения ZnS позволили выявить условия получения монолитного материала с высокими скоростями роста и однородным профилем осадка.

В зависимости от условий роста ZnS и концентрационного профиля в направлении потока реагентов была исследована морфология поверхности растущих слоев. В области ввода реагентов морфологические неоднородности отсутствовали, по мере истощения газовой фазы к концу реактора наблюдалось разрастание отдельных глобул, неоднородностей в виде конусов, нитевидных кристаллов, ограненных кристаллитов. При проведении процесса осаждения ZnS в интервале температур 620-650 °С и общих давлений 30-40 тор был получен материал структурно однородный с гладкой морфологией поверхности, что является необходимым условием для последующей газостатической обработки.

Глава 4. Высокотемпературное газостатическое прессование поликристаллического ZnS.

Полученный на стадии химического газофазного осаждения сульфид цинка обладает интенсивным рассеянием в видимом диапазоне. Для повышения пропускания и достижения оптической однородности материала используют метод высокотемпературного газостатического прессования (HIP). Литературные данные по HIP обработке ограничены интервалами

значений параметров процесса, при которых достигается эффект увеличения пропускания материала. Имеющаяся в литературе информация не позволяет воспроизвести технологию обработки ZnS с учетом предыстории материала, т.е. с учетом условий получения на стадии газофазного осаждения.

Исследование процесса высокотемпературного газостатического прессования проводили в интервалах: температуры - 810-1150 °С, давления - 890-2000 атм., времени однократного цикла - 1-24 час. Последовательность операций газостатического прессования образцов ZnS включала загрузку образцов, герметизацию камеры, вакуумирование и прокачку аргоном, подъем давления за счет работы компрессоров, нагрев, выдержку образцов при заданных температуре и давлении, охлаждение, выпуск газа из камеры в баллонную станцию, откачку камеры, удаление образцов. При газостатическом прессовании в условиях высоких температур происходит рекристаллизация материала, результатом которой, с одной стороны, является «залечивание» дефектов структуры и, с другой стороны, как нежелательный процесс, рост размера зерна. Для оптимизации условий HIP обработки, при которых достигается эффект увеличения пропускания кристаллов в видимом диапазоне при минимально возможном росте зерна были проведены исследования влияния условий прессования на средний размер зерна ZnS (d) и оптическое пропускание. Зависимость d от времени описывается степенной функцией:

$$d \sim A \cdot t^{n} \qquad c\ n \sim 0.1.$$

Значение n соответствует нижней границе значений для процессов рекристаллизации керамических материалов, что, по-видимому, связано с высокой концентрацией собственных дефектов структуры, тормозящих скорость миграции зерен поликристалла. Газостатическое давление слабо влияет на размер зерна. Зависимость d от температуры прессования представлена на рис. 3. Характер зависимости свидетельствует о смене механизма рекристаллизации: в интервале температур 810-980 °С процесс рекристаллизации характеризуется низкой энергией активации ~ 70 кдж/моль, что, по-видимому, связано либо с деформационным механизмом роста зерна, либо с механизмом граничной диффузии. По мере подрастания зерна и уменьшения поверхностной энергии возрастает вклад объемной диффузии атомов кристалла, обусловливающей миграцию границ зерен и резкий рост энергии активации (~ 300 кдж/моль) в интервале 980-1100 °С.

Рис. 5 (а - г) отражает эволюцию структуры сульфида цинка, прошедшего газостатическую обработку при различных температурах процесса. Видно, что в интервале 930-980 °С структура ZnS претерпевает качественные изменения, проявляющиеся в образовании двойников деформационного типа. Характерно, что данный интервал совпадает с температурной областью, в которой, во-первых, происходит смена механизмов рекристаллизации, и, во-вторых, проявляются пластические свойства материала ($\sim 0.5\ T_{пл}$). Наблюдаемая закономерность изменения структуры ZnS характерна для всех исследованных образцов не зависимо от предыстории материала, т.е. условий получения на стадии CVD процесса.

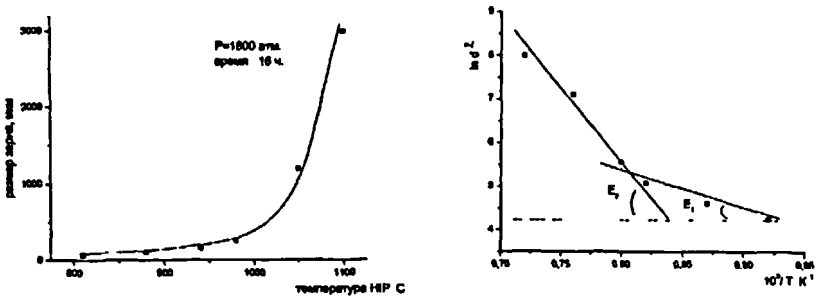

Рис.3. Зависимость среднего размера зерна ZnS
от температуры газостатического прессования.

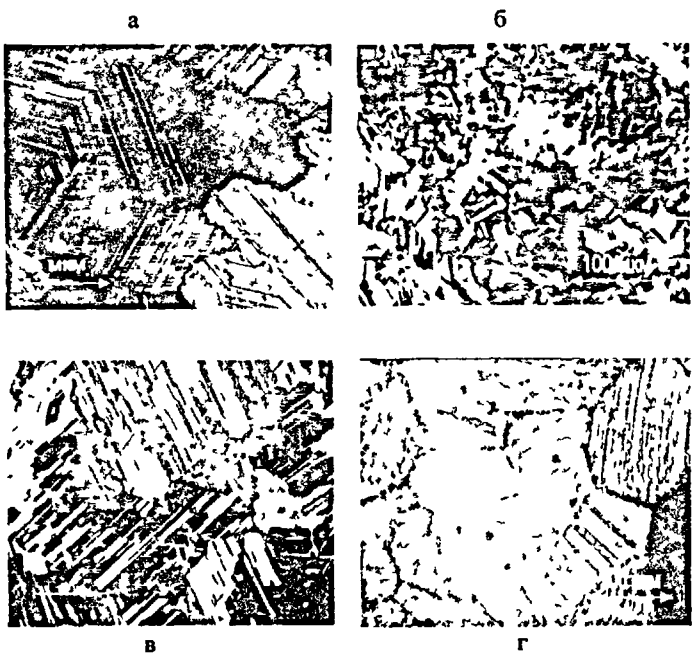

Рис. 4. Структура ZnS: а -исходный, б-г - обработанный в газостате при температуре, соответственно, 810,930,1030 °С и давлении 1500 атм.

В процессе рекристаллизации при газостатической обработке происходит «залечивание» структурных дефектов типа пор, пустот, несплошностей среды, следствием чего является повышение структурного совершенства кристаллов, уменьшение концентрации дефектов структуры, обусловливающих оптические потери материала. Согласно литературным данным основными рассеивающими дефектами в ZnS-CVD являются поры. Для образцов ZnS, полученных в указанных интервалах значений параметров CVD процесса, были проведены исследования зависимости пористости материала, определяемой методом гидростатического взвешивания, от условий синтеза. Выбраны интервалы параметров CVD, при которых пористость образцов находилась на уровне десятых долей процента. После газостатической обработки плотность материала приближалась к плотности монокристалла ZnS.

В предположении модели «залечивания»» изолированной поры в поликристаллической матрице были проведены исследования зависимости пористости образцов сульфида цинка от времени газостатической обработки. Подобные зависимости характеризуют кинетику уплотнения среды при HIP обработке и являются основой идентификации механизмов «залечивания» дефектов структуры материала. На рис. 5 приведены расчетные (1,2) и экспериментальные (3,4) кривые уплотнения ZnS, подвергаемого газостатической обработке. Теоретические кривые соответствуют зависимостям, рассчитанным в приближении механизма пластической деформации и диффузионной коалесценции. Экспериментальные зависимости аппроксимируются степенной функцией вида:

$$\Pi \sim A \cdot t^{n}, \quad \text{где } n \sim 0.3,$$

что свидетельствует о доминирующем вкладе механизма диффузионной коалесценции. Результатом коалесценции и ухода пор на поверхность

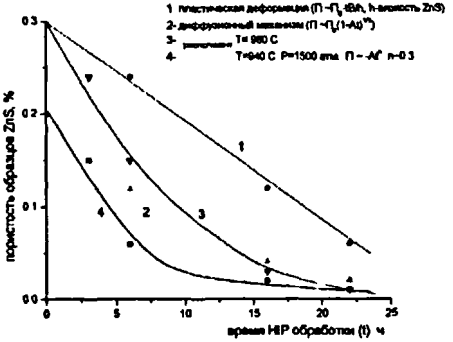

Рис. 5. Кривые уплотнения ZnS.

Рис. 6. Вид пор на поверхности ZnS-CVD после HIP обработки.

является образование в приповерхностной области кристалла зоны, свободной от пор, расширяющейся с увеличением продолжительности газостатической обработки. Укрупнение и выход коалесцирующих пор на поверхность кристаллов ZnS-CVD в результате HIP процесса демонстрирует фотография на рис. 6.

Наряду с диффузионным механизмом при газостатической обработке ZnS имеет место и механизм пластической деформации. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные факты: 1) образование двойников деформационного типа, как показано выше, 2) текстура в направлении **<111>,** свидетельствующая о трансляционном скольжении по плоскостям спайности, 3) достаточно высокое значение показателя пластичности сульфида цинка на фоне многих керамических материалов (глава 5), 4) низкое значение энергии активации рекристаллизации. Кроме того, возможность появления деформационного механизма рекристаллизации обусловлена высоким значением газостатического давления, превосходящим предел текучести материала. Таким образом, впервые для процесса газостатической обработки ZnS показано, что уплотнение материала происходит по различным механизмам, причем доля диффузионной коалесценции с увеличением продолжительности обработки будет возрастать. Знание механизмов «залечивания» дефектов обеспечивает научный подход к решению важной практической задачи: определение времени полного уплотнения для образцов ZnS с различными исходными значениями плотности.

Как отмечалось выше, основной задачей процесса газостатической обработки является повышение прозрачности материала в видимом диапазоне. Как видно из рис. 7, пропускание ZnS в коротковолновой области спектра после HIP обработки увеличивается на несколько десятков процентов. Это связано с уменьшением рассеяния на дефектах структуры

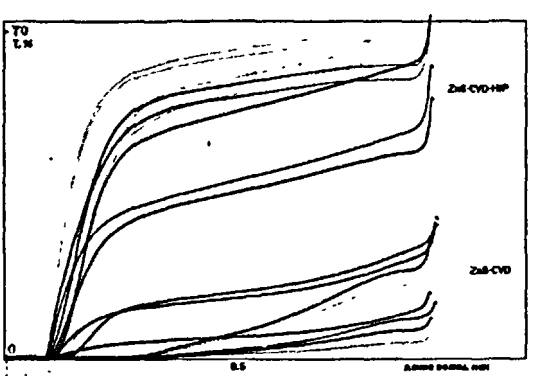

Рис. 7. Спектры пропускания образцов до (ZnS-CVD) и после **(ZnS-CVD-HIP)** газостатического прессования.

исходного материала вследствие их «залечивания» под воздействием высоких температур и давлений. Также наблюдается сдвиг полосы пропускания в области фундаментального поглощения в коротковолновый диапазон.

Для выбора оптимальных условий газостатического прессования материала, обеспечивающих достижение необходимых оптических свойств, были проведены исследования влияния параметров HIP процесса: времени воздействия, давления и температуры, - на спектральные характеристики сульфида цинка. Выявлены следующие закономерности:

1) значения пропускания образцов, прошедших однократную стадию газостатической обработки и две последовательных стадии той же суммарной продолжительности при прочих равных условиях, практически одинаковы. Этот результат позволяет сделать важный с точки зрения оптимизации условий HIP процесса вывод: эффект увеличения пропускания материала в видимом диапазоне может достигаться путем многостадийной обработки.

2) зависимость пропускания образцов от температуры HIP обработки проходит через максимум: в интервале 880-985 °С пропускание растет, при более высоких температурах - падает. Таким образом, существует интервал оптимальных значений температур, обеспечивающих максимальный эффект увеличения прозрачности ZnS в видимом диапазоне - 935-985 °С. Экстремальный характер зависимости пропускания от температуры HIP обработки свидетельствует о том, что при высоких температурах скорость рекристаллизации ZnS настолько высока, что дефекты структуры не успевают залечиваться и остаются в объеме кристалла, обусловливая остаточное рассеяние.

3) вариации давления газостатической обработки в интервале 890-2000 атм. не приводят к существенному изменению пропускания образцов: наблюдается слабое увеличение прозрачности с ростом давления в газостате. Возможность использования для увеличения пропускания материала невысоких значений давления важна с точки зрения более экономичной эксплуатации дорогостоящего оборудования. Слабая зависимость коэффициента пропускания ZnS от газостатического давления, по-видимому, обусловлена тем, что доминирующим механизмом уплотнения материала является механизм диффузионной коалесценции, при котором скорость уплотнения зависит от давления более слабо, нежели при механизме пластической деформации.

На основе проведенных исследований влияния условий HIP процесса на оптические свойства материала определены значения параметров газостатического прессования сульфида цинка, которые позволяют достигать минимальных значений коэффициента рассеяния в видимом диапазоне - 0.04 $см^{-1}$ и, как показано далее, высоких механических свойств, соответствующих требованиям ИК оптики.

Глава 5. Состав, структура, оптические и механические свойства сульфида цинка.

В связи с возможностью получения методом CVD материала с низким содержанием примесей основным направлением исследований связи состава, структуры и определяемых ими свойств ZnS является установление природы собственных структурных дефектов и ее зависимости от условий получения материала. К собственным дефектам структуры следует отнести дефекты, связанные с нестехиометрией состава ZnS.

Собственные дефекты в ZnS. Сверхстехиометрический компонент может образовывать как отдельную фазу в кристаллах ZnS в виде макровключений, так и точечные дефекты. Состав образцов, полученных CVD методом с последующей газостатической обработкой, исследовали методами фото- и катодолюминесценции, а также термостимулированной люминесценции и рентгеноструктурного анализа. Результаты показали, что отклонение состава ZnS от стехиометрического для материала, полученного на стадии CVD, обусловлено образованием междоузельного цинка - Zn, . Содержание Zn_i определяется условиями синтеза: с ростом температуры осаждения ZnS и соотношения цинка и сероводорода увеличиваются интенсивности излучения, связанные с дефектами, в состав которых входит однозарядный междоузельный атом цинка. Исследовано влияние газостатического прессования на перераспределение собственных структурных дефектов с участием Zn, и вакансий серы. Рост интенсивности самоактивированного излучения ZnS-CVD и появление полосы излучения на 730 нм в спектрах люминесценции свидетельствует о появлении в кристаллах фазы ZnO, связанной, по-видимому, как с трансформацией имеющихся «кислородных» центров, так и возможным растворением и/или окислением ZnS при газостатической обработке кислородом, содержащимся в аргоне. На основе результатов изучения влияния давления и температуры HIP на диффузию собственных дефектов и примеси кислорода выявлены условия процесса, при которых состав ZnS приближен к стехиометрическому.

Примесное поглощение ZnS в ИК диапазоне. На оптические свойства сульфида цинка наряду с собственными дефектами структуры в значительной степени влияют примеси, образующие связи в решетке кристалла, частоты колебаний которых соответствуют ИК области, т.е. от 700 до 2500 $см^{-1}$. Как правило, полосы поглощения в этом интервале связанны с участием легких элементов — кислорода, водорода. В спектрах пропускания ZnS-CVD в области ~ 1700 $см^{-1}$ имеется интенсивная полоса поглощения, согласно литературным данным, обусловленная колебанием связи Zn - H в решетке кристалла. Исследования влияния условий химического газофазного осаждения ZnS на интенсивность поглощения вблизи 1700 $см^{-1}$ показали, что с ростом температуры синтеза и приближением соотношения концентраций исходных реагентов к единице интенсивность полосы уменьшается. Эти результаты коррелируют с данными люминесцентного анализа. Последующая газостатическая обработка материала приводит к исчезновению в спектрах

пропускания ZnS полосы поглощения в области 1700 $см^{-1}$. Результаты изучения зависимости спектральных характеристик от температуры и давления H1P процесса позволили определить область параметров обработки, при которой достигается высокое пропускание во всей области прозрачности материала.

Структура поликристаллического сульфида цинка. Структура поликристаллических материалов является одной из важнейших характеристик, определяет их механические свойства и возможную область применения. В предыдущей главе были затронуты вопросы о структуре материала, претерпевающей изменения в результате газостатического прессования. В то же время важным критерием выбора условий процесса получения ZnS с заданными оптико-механическими характеристиками является исходная структура материала, формирующаяся на стадии химического газофазного осаждения.

Для выбора оптимальных условий процесса осаждения ZnS были проведены исследования, устанавливающие влияние температуры реактора, концентрации реагентов, общего давления в системе на средний размер зерна. Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями, согласно которым обобщенной характеристикой, влияющей на процессы кристаллизации, на механизм образования кристаллов и их свойства, является величина пересыщения реагентов в газовой фазе. Пересыщение определяется концентрацией всех компонентов CVD системы и температурой процесса. Наиболее сильное влияние на пересыщение и, соответственно, на размер зерна ZnS оказывает температура осаждения. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры в интервале 550-840 °С происходит увеличение размера зерна более, чем на два порядка (с единиц до сотен микрон). Для последующей газостатической обработки исходный материал должен обладать мелкокристаллической структурой (размер зерна 3-10 мкм), при этом предпочтительными являются значения температур осаждения ZnS в интервале 620-650 °С.

Как показано в главе 3, для процессов осаждения материала в проточных CVD реакторах характерно экспоненциальное уменьшение концентрации реагентов по длине реакционной зоны. Это приводит к увеличению размера зерна ZnS в продольном направлении осаждения. Так, в интервале указанных температур размер зерна к концу реакционной зоны мог возрастать на 50 % от среднестатистического размера, характерного для центральной области осаждения. Подобная структурная неоднородность обусловливает непостоянство механических свойств материала по всему объему осаждаемого материала. С целью повышения структурной однородности ZnS в продольном направлении реактора были проведены исследования влияния скорости потока газа-носителя аргона на распределение размера зерна во всей области осаждения. Показано, что при увеличении потока с 1.8 до 2.2 л/мин. происходит существенное увеличение однородности материала в продольном направлении.

Одной из характерных особенностей формирования структуры ZnS, осаждаемого из газовой фазы, является ориентированный рост кристаллитов в направлении нормали к подложке. Преимущественные кристаллографические направления роста - <100> и <311>. Вариация параметров получения ZnS на стадии CVD процесса привела к изменению доли текстурированной структуры кристаллов, однако не избавила от ориентированного характера роста.

В условиях высокого пересыщения в газовой фазе структурная неоднородность осадков проявилась и в увеличении среднего размера зерна по толщине растущего слоя ZnS на 30-100 % относительно размеров зерна вблизи подложек. Это является результатом развития конусов роста, характерных для нормального разрастания кристаллитов с сильно различающимися радиусами кривизны поверхности. Следствием такого процесса является формирование напряженной структуры и деформация пластин материала.

Для предотвращения развития структурной неоднородности в направлении роста слоев была разработана методика процесса газофазного синтеза ZnS, включающая изменение режимных параметров осаждения на начальных этапах процесса. Последовательность изменения параметров синтеза (на примере одного из синтезов) заключалась в следующем: через каждые два часа от начала процесса производилось уменьшение температуры реактора на 5 °С (с 675 по 650 °С), при этом с тем же шагом увеличивалась температура испарителя цинка (с 614 до 637 °С) и, соответственно, расход H_2S (с 11.8 до 14 г/час). По истечении 10 - 12 часов от начала процесса условия синтеза выводили на стационарный режим. Основная цель предложенной методики - уменьшение количества центров кристаллизации на начальном этапе осаждения с тем, чтобы увеличить размеры кристаллитов в слоях близких к подложке и нивелировать различие в размерах зерен в направлении роста кристалла. При этом исчезает характерный изгиб пластин ZnS-CVD, приводящий к уменьшению выхода материала.

Для достижения однородного распределения размера зерна по всему объему осаждаемого материала условия CVD процесса должны соответствовать следующим интервалам значений: температура 620-670 °С, общее давление 30-40 тор, расходы реагентов 0.15-0.17 л/мин., аргона - 2.0-2.2 л/мин.

Наряду с размером зерна важными являются и другие структурные характеристики материала, определяющие оптические и механические свойства. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) ZnS установлено, что наряду с нестехиометрией, для структуры исходного материала характерно разупорядочение, определяемое отношением интегральной интенсивности дифракционных линий в рентгеновских спектрах к интенсивности фона. Таблица 2 отражает изменение структурных характеристик материала, прошедшего газостатическую обработку. Качественные изменения характеристик различных образцов ZnS после HIP процесса совпадают, различия количественные определяются условиями получения материала на стадии CVD.

Таблица 2. Характеристика кристаллической структуры ZnS по данным РСА.

Материал	Параметр решетки, нм	Размер блоков ОКР, нм	Показатель текстуры f_{hkl}	Степень нестехио-метрии, η*	Степень разупорядо-чения I_{hkl}/I_f
ZnS-CVD	0,541 ±0,003	60-80	f_{100}=5,1 f_{311}=2,3	0,84-0,87	I_{111}/I_f=7,6
ZnS-CVD-HIP	0,541 ±0,003	>100	f_{111}=2,8	0,96-1,02	I_{111}/I_f=21 I_{222}/I_f=9

* η-определяется отношением интенсивностей отражений одного порядка; для стехиометричного ZnS η (I_{200}/I_{400}) = 1.02.

Отличительной особенностью кристаллов, полученных во всем интервале исследуемых параметров CVD процесса, является слоистый характер структуры внутри зерна ZnS-CVD, выявляемой при травлении полированной поверхности кристаллов. Методами оптической и зондовой микроскопии было установлено, что ширина слоев составляет 600-800 нм, межслоевых областей - 4-5 нм (рис. 4 а). (О природе слоев — в главе 6). После высокотемпературной газостатической обработки материала исчезает слоистая структура зерна и широкие неравновесные межзеренные границы; зерно становится более однородным, границы между ними - более узкими, углы разориентировки - близкие к равновесным.

Механические свойства ZnS. Одной из прикладных задач исследования влияния условий газофазного химического осаждения и последующего прессования на структуру сульфида цинка является создание материала с механическими характеристиками, соответствующими требованиям ИК техники. Наиболее важными из них являются такие структурно чувствительные свойства, как прочность, твердость, пластичность, сопротивление развитию трещин. Эти свойства определяются в основном размером зерна, состоянием межзеренных границ, наличием пор, включений и различного рода макродефектов. Такие же характеристики материала как упругие модули (Юнга, сдвига, коэффициент Пуассона) определяются, прежде всего, энергией связи атомов в решетке кристаллов, дефектностью кристаллической решетки, и могут не зависеть или зависеть в меньшей степени от «макроструктуры» материала.

Исследование микротвердости образцов ZnS, полученных при различных условиях синтеза, показало, что с ростом размера зерна в интервале 2-20 мкм значение микротвердости уменьшается в интервале 2.4-1.9 ГПа в соответствии с законом Холла-Петча. Это свидетельствует о примерно одинаковой внутризеренной структуре исследованных образцов и основном влиянии на изменение механических свойств материала характеристик

зеренной структуры: размера зерна, границ, текстуры. После газостатической обработки наблюдается некоторое уменьшение микротвердости, значение которой в среднем составляло 2.0 ГПа. Определение показателя пластичности ZnS показало неожиданно высокое значение (0.8) в сравнении с данными для ряда типичных хрупких материалов (0.3-0.6) - карбидов, оксидов, нитридов.

Важной эксплуатационной характеристикой сульфида цинка, используемого для ПК окон высокоскоростных летательных аппаратов, является коэффициент сопротивления развитию трещин. При исследовании его зависимости от размера зерна ZnS-CVD, и, соответственно, от условий осаждения материала, было выявлено значительное уменьшение коэффициента (с 1.2 до 0.6 МПа·м$^{1/2}$) с ростом зерна в интервале 2-25 мкм. При сравнении влияния размера зерна поликристаллов на структурно чувствительные свойства материала обращает на себя внимание тот факт, что микротвердость более слабо зависит от размера зерна в исследуемом интервале, нежели коэффициент трещиностойкости. По-видимому, при больших напряжениях в поликристаллах в отдельных зернах появляются сдвиги по плоскостям легкого скольжения, которые при увеличении напряжений становятся микротрещинами. Чем больше размер зерна, тем больше размер первичной «зародышевой» трещины и, соответственно, больше концентрация напряжений, которые и приводят к разрушению.

Одним из основных параметров, на основе которого рассчитываются геометрические характеристики инфракрасных окон оптических приборов, подвергаемых аэродинамическому давлению, является модуль Юнга. Он характеризует жесткость конструкционных оптических элементов. Модуль упругости ZnS-CVD был определен статическим и динамическим методом; одним из вариантов последнего является метод акустического резонанса. Как следует из литературных данных, после газостатической обработки модуль Юнга либо уменьшается, либо остается неизменным. В настоящей работе впервые обнаружен эффект увеличения упругих свойств материала: при исходных значениях в интервале 78-80 ГПа значения модуля Юнга для образцов, прошедших газостатическую обработку, составили 88-92 ГПа. Возможной причиной роста модулей упругости сульфида цинка, прошедшего стадию прессования, является отсутствие релаксации упругих напряжений, приводящей к дополнительной деформации. В исходном материале, по-видимому, упругая релаксация имеет место вследствие динамической перестройки неравновесной структуры межслоевых и межзеренных границ в поле механических напряжений, что и обусловливает меньшее значение модуля Юнга в ZnS-CVD.

Важным результатом газостатической обработки материала явилось и существенное (в среднем на два порядка) уменьшение показателя внутреннего трения для кристаллов, подвергаемых газостатическому прессованию. Это свидетельствует об уменьшении концентрации заряженных дефектов структуры кристаллов при обработке. При сравнении значений механических характеристик полученного материала и данных, известных из литературы,

(таблица 3), видно, что по совокупности характеристик полученный сульфид цинка находится на уровне лучших зарубежных образцов.

Одновременно с повышением упругих свойств материала в результате газостатической обработки происходит улучшение пропускания ZnS-CVD в видимом диапазоне, как показано в главе 4. В ИК диапазоне величина пропускания достигает теоретического предела. Как известно, распространение электромагнитной волны в твердом теле определяется диэлектрической проницаемостью среды е. Представляло интерес определение **ε** до и после HIP обработки ZnS в различных интервалах частот, так как зависимость диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля позволяет установить механизмы поляризации и прояснить вопрос о природе рассеяния проходящего излучения.

Таблица 3. Механические свойства образцов ZnS до и после газостатического прессования.

Материал	Модуль Юнга, ГПа		Твердость ГПа	K_{IC}, МПа·м$^{1/2}$	Предел прочности, МПа		Размер зерна, мкм	Источник
CVD	статичес.	70	2.2	0.85	сжатие	200	3-30	эксперимент
	динамич.	79			изгиб	78		
CVD-HIP	статичес.	97	1.8	0.75	сжатие	237	100--250	-//-
	динамич.	87			изгиб	85		
CVD	-	74.5	1.5	1	изгиб	55	30-35	литер.
CVD	динамич.	83.9	2.18	0.78	изгиб	118	3-10	-//-
HIP	динамич.	83	1.82	0.9	изгиб	83	150	-//-

Результаты измерений диэлектрической проницаемости до и после **HIP** обработки ZnS приведены на рис. 8. Для образцов ZnS-CVD до газостатического прессования в области частот 300-700 кГц **ε~8.5.** Ниже 300 кГц с увеличивается, достигая **11.0** при частоте 1 кГц. Наблюдаемая низкочастотная поляризация обусловлена смещением связанных поверхностных зарядов, что характерно для объемнозарядной (миграционной) поляризации в неоднородных диэлектриках.

В сульфиде цинка такими поверхностными зарядами являются заряды на оборванных связях в ядрах дислокаций и дефектах упаковки, которые находятся в межслоевых неравновесных границах внутри зерна, характерных, как показано выше, для исходных образцов сульфида цинка. Это приводит к неоднородности показателя преломления в объеме материала и, следовательно, к многократному рассеянию электромагнитного излучения. В образцах ZnS-CVD после **HIP** обработки не наблюдалось увеличения диэлектрической проницаемости в низкочастотной области, а величина **ε~9.5** при 1 кГц, очевидно, обусловлена упругими механизмами поляризации. В таком материале показатель преломления остается постоянным по всему объему материала.

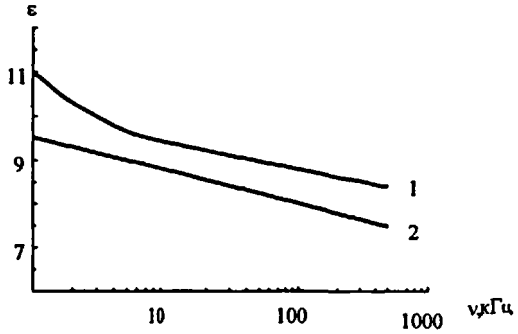

Рис. 8. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ZnS до (1) и после (2) газостатической обработки.

Это является одной из причин увеличения коэффициента пропускания ZnS-CVD после HIP обработки. Об уменьшении плотности дислокационных зарядов в ZnS в результате газостатического прессования свидетельствуют температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, связанных с концентрацией дефектов структуры кристаллов. Как видно из рис. 9, на кривой диэлектрических потерь для ZnS, до обработки в газостате, имеется. максимум, связанный с переходом электронов с дислокационных энергетических уровней в запрещенной зоне в зону проводимости по известному из литературы механизму. После H1P обработки этот максимум не наблюдается в связи с уменьшением концентрации заряженных дефектов структуры кристаллов.

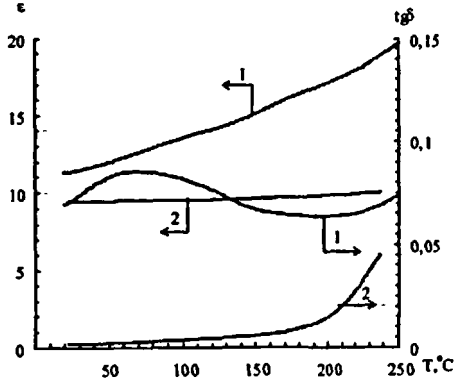

Рис. 9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости е и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ ZnS до (1) и после (2) газостатической обработки.

Таким образом, совместный анализ экспериментальных исследований оптических свойств, структуры, упругих и неупругих свойств поликристаллического сульфида цинка показал общность природы изменений этих свойств при газостатической обработке, связанной с уменьшением концентрации дефектов структуры после прессования. Исходный ZnS-CVD

материал обладает структурой, характеризующейся неравновесными межслоевыми и межзеренными границами с высокой концентрацией заряженных оборванных связей, которые являются причиной миграционной поляризации и обусловливают рассеяние излучения, а также значительно понижают упругие свойства материала. В результате рекристаллизации сульфида цинка при газостатической обработке уменьшается концентрация заряженных оборванных связей в ядрах межслоевых и зернограничных дислокаций, формируется структура с узкими равновесными границами, что приводит к увеличению модулей упругости и улучшению пропускания материала во всем диапазоне прозрачности.

Обобщая результаты исследования связи структуры, состава, оптических и механических свойств ZnS от условий процесса химического газофазного осаждения и последующего прессования, можно сформулировать следующие выводы:

- для целей использования материала в ИК диапазоне без дополнительной газостатической обработки параметры CVD процесса должны соответствовать следующим значениям: температура - 700-760 °C, концентрации каждого из реагентов - 10^{-4}-10^{-5} моль/л, соотношение концентраций реагентов в газовой фазе - 1-1.2 разбавление - 4-5. Полученный в данном интервале параметров материал обладает мелкокристаллической структурой, соответственно, высокими механическими свойствами, стехиометрическим составом и характеризуется отсутствием селективных полос поглощения в спектрах пропускания;

- для применений ZnS во всем диапазоне прозрачности материала необходима газостатическая обработка, а значения исходных параметров на стадии газофазного синтеза должны смещаться в низкотемпературную область при сохранении других параметров процесса. Это связано с тем, что механические свойства материала определяются, прежде всего, размером зерна, укрупняющегося при обработке в газостате. Содержание оптических дефектов в образцах ZnS, обработанных в интервале температур газостатического прессования 940-980 °C и давлений не менее 1500 агм., минимизировано, состав кристаллов соответствует стехиометрическому.

Глава 6. Рассеяние излучения в видимой области спектра.

Проблема получения оптически однородного сульфида цинка с высокими механическими характеристиками неразрывно связана с решением вопроса о природе рассеяния в материале. Традиционно принято считать, что основными дефектами в поликристаллическом ZnS-CVD, определяющими потери излучения, являются поры. Приведенные в главе 4 результаты исследования кинетики уплотнения ZnS при газостатическом прессовании убедительно показали, что материал, полученный из газовой фазы, действительно характеризуется пористостью на уровне десятых долей процента.

В данной главе рассматриваются возможные механизмы порообразования на стадии химического газофазного осаждения. Также рассматриваются вопросы взаимосвязи пористости и структуры материала, определяющей морфологические особенности пор и характер их локализации. В зависимости от типа локализации в поликристаллическом ZnS поры в основном подразделяются на межкристаллитные, расположенные на границах или стыках зерен, макропоры, образованные фронтом кристаллизации, и внутрикристаллитные поры. Последние более корректно рассматривать как «несплошности» или фазовые неоднородности, характеризующие нарушение монолитной структуры материала. При этом поры как индивидуальные, замкнутые в элементе структуры кристалла, с характерными геометрическими размерами макродефекты могут отсутствовать, а роль внутрикристаллитных неоднородностей выполнять дефекты упаковки. Как показано в главе 5, образование таких дефектов в ZnS-CVD приводит к формированию слоистой структуры материала. По выше представленным результатам исследования межслоевые прослойки характеризуются высокой плотностью зарядов, что обычно имеет место в случае локализованных ненасыщенных связей. Очевидно, что в области оборванных связей плотность кристалла отлична от плотности монолитного материала и, соответственно, данную область можно рассматривать как «несплошность» среды. Таким образом, отклонение плотности полученного ZnS-CVD от таковой для идеального монокристалла определяется т.н. эффективным свободным объемом, включающим поры, вакансии, несплошности, как двумерные и одномерные дефекты структуры и т.д., - всем, что дает вклад в суммарную пористость материала.

С использованием значений суммарного объема пор были оценены размеры пор, что является важной задачей, поскольку именно размерный фактор определяет механизм рассеяния, лимитирующего оптическое пропускание материала. Для оценки размеров рассеивающих неоднородностей был использован спектральный метод, основанный на регистрации спектров пропускания и аппроксимации наблюдаемых зависимостей величины пропускания от длины волны функциями теории Ми. Также для оценки размеров рассеивающих неоднородностей в сульфиде цинка был использован метод лазерной ультрамикроскопии. Для решения вопроса об адекватной применимости моделей теории Ми к описанию рассеяния в ZnS-CVD предварительно была проведена оценка степени дисперсности среды, малое значение которой позволяет рассматривать интенсивность интегрального рассеяния как аддитивную величину интенсивностей рассеяния излучения индивидуальными неоднородностями.

Методика расчета размеров рассеивающих неоднородностей в образцах ZnS по спектральной зависимости пропускания включала: 1) регистрацию спектров пропускания в диапазоне **(30-11)·10^3 см$^{-1}$, 2)** оцифровку спектров с учетом дисперсии показателя преломления в указанном частотном диапазоне, 3) оценку оптических потерь материала в зависимости от длины волны и аппроксимацию полученной зависимости теоретической функцией рассеяния

Ми. В предположении сферических рассеивающих неоднородностей с показателем преломления равным единице были получены значения размеров, находящихся в интервале 0.3-1.3 мкм в зависимости от условий CVD процесса получения материала. Установлено, что с увеличением общего давления в CVD системе увеличивается только концентрация рассеивающих неоднородностей с размерами ~ 0.3 мкм, с ростом температуры осаждения ZnS размер и количество рассеивающих дефектов растет, и, соответственно, с увеличением концентрации реагентов - падает. Полученные результаты позволили оптимизировать область параметров CVD процесса, при которых достигается минимальная концентрация субмикронных рассеивающих неоднородностей на уровне не более 10^9 $см^{-3}$.

Метод лазерной ультрамикроскопии позволил оценить распределение рассеивающих дефектов по размерам. Исходным условием оценки явилось предположение, что все наблюдаемые в луче He-Ne лазера рассеивающие неоднородности характеризуются показателем преломления п=1, т.е. являются порами. Нижний предел обнаружения методики, определяемый уровнем фона собственного рассеяния материала, составляет 0.1 мкм, и основная масса отдельно регистрируемых неоднородностей характеризуется размерами в интервале - 0.1-3.5 мкм. Для учета вклада более мелких дефектов была рассчитана теоретическая функция распределения при условии одномодального логарифмически нормального распределения неоднородностей по размерам. Однако значение интеграла этой функции для всей области размеров рассеивающих дефектов (и теоретических (нижний предел), и экспериментальных (верхний предел)) оказалось ниже суммарного значения пористости для всех ZnS-CVD образцов, определяемой методом гидростатического взвешивания, в среднем на два порядка. Это означает, что основной вклад в рассеяние ZnS-CVD дают либо более мелкие поры, что, однако, противоречит результатам исследования спектральной зависимости пропускания образцов, либо частицы, имеющие иную природу.

С учетом слоистой структуры зерна исходного поликристалла был проведен расчет рассеяния в ZnS на неоднородностях несферических с показателем преломления «п», соответствующим фазе вюрцита. (Дп сфалерита и вюрцита в видимом спектральном диапазоне близко к 0.1). Результаты расчета показали, что максимальное сечение рассеяния проходящего излучения с длиной волны 0.63 мкм соответствует размерам рассеивающих неоднородностей ~ 0.7 мкм, что хорошо совпадает с оценкой размера слоя в зерне ZnS оптическими методами.

Таким образом, природа рассеивающих дефектов в исходном ZnS-CVD не однозначна. В видимой области спектра рассеяние обусловлено как наличием пор, типичных для CVD конденсатов фазовых структурных неоднородностей, так и формированием слоистой структуры зерна поликристалла на стадии синтеза вследствие высокой концентрации дефектов упаковки.

Как показано выше для получения высокопрозрачного и механически прочного сульфида цинка необходимо определение оптимальных параметров процессов газофазного осаждения и последующей высокотемпературной газостатической обработки. На основании проведенных исследований можно сформулировать требования к условиям проведения процесса получения материала на обеих стадиях. На стадии газофазного осаждения параметры процесса должны соответствовать следующим значениям: температура - в интервале 620-670 °С, давление в реакторе - 30-40 тор, расходы цинка и сероводорода - 0.15-0.17 л/мин., аргона - 1.8-2.2 л/мин. На стадии высокотемпературного газостатического прессования: температура - 975-985 °С, давление в газостате — 900 -1500 атм., время обработки определяется размерами образца. По совокупности оптико-механических характеристик полученный в указанных интервалах параметров процессов сульфид цинка не уступает лучшим зарубежным образцам.

Основные результаты и выводы.

1. Разработаны физико-химические основы метода получения высокочистого поликристаллического сульфида цинка, включающего стадии газофазного химического осаждения по реакции паров цинка и сероводорода и последующего высокотемпературного газостатического прессования. Получен материал, обладающий высоким пропусканием в диапазоне 0.4-14 мкм. Изготовлены опытные партии образцов диаметром до 100 мм и толщиной до 10 мм, имеющие высокие оптические и механические характеристики. Отечественные аналоги такого материала отсутствуют.

2. Проведен термодинамический анализ процесса осаждения ZnS по реакции цинка с сероводородом. Показано, что основными компонентами газовой фазы являются атомы цинка, молекулы сероводорода и двухатомные молекулы серы. На состав газовой фазы в большей степени влияет температура и общее давление в реакционной зоне, состав твердой фазы определяется стехиометрическим соотношением исходных реагентов и температурой процесса. Для минимизации вклада в процесс конденсации ZnS продуктов диссоциации H_2S общее давление в реакционной зоне должно находиться в интервале 0.1-0.01 атм. В температурном интервале 700-1000 К и соотношении концентраций исходных реагентов [Zn] : $[H_2S]$ близким к единице образуется сульфид цинка стехиометрического состава.

3. Определены значения параметров синтеза сульфида цинка: температуры реакционной зоны, общего давления и концентрации реагентов, которые обеспечивают высокую (до 100 мкм/ч) скорость роста материала, равномерный профиль осадка и однородную морфологию. Показано, что скорость осаждения сульфида цинка из газовой фазы во всем интервале исследуемых параметров лимитируется скоростью процессов, протекающих

на поверхности растущего слоя ZnS. На основе результатов исследования кинетики осаждения ZnS определены оптимальные условия синтеза материала с исходными характеристиками, необходимыми для последующей газостатической обработки.

4. Установлено, что при газостатической обработке материала под влиянием высоких температур и давлений в результате пластической деформации и диффузионной коалесценции происходит «залечивание» дефектов структуры сульфида цинка и увеличение пропускания материала в видимой и ближней ИК области спектра.

5. Выявлена природа рассеивающих дефектов в поликристаллическом сульфиде цинка, полученном методом газофазного синтеза. Показано, что рассеяние в видимом диапазоне обусловлено наличием пор и структурных дефектов, связанных с нарушением упаковки атомов ZnS в структуре сфалерита. Определена зависимость эффективного свободного объема кристаллов от условий синтеза и последующего прессования. По спектральным зависимостям пропускания материала определены характерные размеры рассеивающих неоднородностей и их зависимость от параметров CVD процесса.

6. Изучено влияние условий синтеза и газостатического прессования ZnS на механические свойства материала: прочность, микротвердость, коэффициент трещиностойкости и упругие характеристики. Показано, что в результате газостатической обработки наблюдается уменьшение значений твердости и трещиностойкости, в то время как упруго-пластические свойства, напротив, улучшаются. Выявлена связь упругих характеристик ZnS с кристаллической структурой материала.

7. По результатам исследования состава и структуры материала до и после газостатического прессования установлено, что при рекристаллизации ZnS в процессе обработки в газостате формируется близкая к равновесной структура, с преимущественной кристаллографической ориентацией <111>, состав материала приближается к стехиометрическому. Выявлена общность природы улучшения оптических и упругих свойств материала в результате газостагической обработки, связанная с уменьшением содержания дефектов, упорядочением структуры и упрочнением межатомных связей.

8. Определен интервал значений основных параметров процессов синтеза и газостатического прессования, при которых минимизировано влияние нестехиометрии состава и примесного поглощения на оптические свойства сульфида цинка. Получены образцы сульфида цинка с коэффициентом рассеяния в видимом спектральном диапазоне (0.5 мкм) равным 0.04 $см^{-1}$. В совокупности с механическими характеристиками: прочностью на изгиб - 85 Mlla, твердостью - 2 ГПа, коэффициентом вязкого разрушения - 0.8 $МПа \cdot м^{1/2}$,

- свойства полученного материала не уступают свойствам лучших зарубежных аналогов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Девятых Г.Г., Даданов А.Ю., Гаврищук Е.М., Яшина (Караксина) Э.В., Кириллов А.И. Исследование кинетики гетерогенного осаждения сульфоселенида цинка в горизонтальном проточном реакторе. Высокочистые вещества. 1987. №3. С. 171-173.
2. Гаврищук Е.М., Крупкин П.Л., Даданов А.Ю., Яшина Э.В. Математическое моделирование процессов газофазного осаждения в проточном реакторе квадратного сечения. Высокочистые вещества. 1987. № 6. С. 79-82.
3. Гаврищук Е.М., Крупкин П.Л., Яшина Э.В. Изменение стехиометрического состава слоев ZnS_xSe_{1-x} в процессе химического осаждения из газовой фазы. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький. 1988. С.36.
4. Гаврищук Е.М., Даданов А.Ю., Яшина Э.В. Газофазное осаждение высокочистых халькогенидов цинка. Тезисы докладов I Украинской республиканской конференции «Газофазное получение новых функциональных материалов и пленок». Ужгород. 1989. С. 47.
5. Гаврищук Е.М., Колесников А.Н., Яшина Э.В. Моделирование в вычислительном эксперименте роста конденсированного слоя в проточном реакторе. Там же. С. 19
6. Девятых Г.Г., Гаврищук Е.М., Яшина Э.В. Получение поликристаллического сульфида цинка по реакции диэтилцинка с сероводородом. Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 164-166.
7. Девятых Г.Г, Гаврищук Е.М., Жуковский М.В., Кассандров И.Н., Оконечников А.П., Яшина Э.В. Природа точечных дефектов и макроскопических включений в поликристаллическом MOCVD ZnS. Высокочистые вещества. 1991. №2. С. 63-67.
8. Гаврищук Е.М., Яшина Э.В. Оптические дефекты в поликристаллическом MOCVD-ZnSe. Применение МОС для получения неорганических покрытии и материалов. Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания. Н. Новгород. 1991. Ч.1. С. 43-45.
9. Яшина Э.В., Гаврищук Е.М. О механизме роста сульфида цинка из газовой фазы. Высокочистые вещества. 1994. № 5. С. 36-39.
10. Яшина Э.В., Гаврищук Е.М. Исследование пористости образцов CVD-ZnS. Тезисы докладов VIII Научно-технической конференции «Химия, физика и технология халькогенидов». 1994. Ужгород. С. 131.
11. Девятых Г.Г., Гаврищук Е.М., Фатенков А.Н. Яшина Э.В. Влияние условий газофазного осаждения сульфида цинка на его пористость. Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1017-1019.

12. Девятых Г.Г., Гаврищук Е.М., Яшина Э.В. Влияние условий химического осаждения из газовой фазы поликристаллического сульфида цинка на его микроструктуру. Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 667-669.
13. Девятых ГГ., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Сенников П.Г., Яшина Э.В. Изменение оптической неоднородности поликристаллического селенида цинка. Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 661-664.
14. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гаврищук Е.М., Яшина Э.В., Мазавин С.М. Исследование медных центров, ответственных за люминесценцию в селениде цинка. Тезисы докладов Международного научно-технического семинара «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах». М. МЭИ. 1998. С. 204-210.
15. Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В. Высокотемпературная газостатическая обработка сульфида цинка, полученного химическим осаждением из газовой фазы. Тезисы докладов XI конференции по химии высокочистых веществ. Н. Новгород. 2000. С. 244-245.
16. Хлопочкина Е.Л., Гаврищук Е.М., Гайворонский П.Е., Еллиев Ю.Е., Яшина Э.В. Окисление поликристаллического селенида цинка кислородом воздуха. Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. В. 7. С. 1051-1053.
17. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Зимогорский В.С., Гаврищук Е.М., Галстян В.Г., Яшина Э.В. Люминесценция ZnSe, сильно легированного медью. Неорганические материалы. 2002.Т.38. № 6. С.674-681.
18. Хлопочкина Е.Л.. Гайворонский П.Е., Еллиев Ю.Е, Гаврищук Е.М., Мазавин СМ., Яшина Э.В. Влияние условий процесса окисления селенида цинка кислородом воздуха на состав летучих продуктов. Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 11. С.1775-1778.
19. Морозова Н.К., Каретников И.А., Плотниченко В.Г., Гаврищук Е.М., Яшина Э.В., Иконников В.Б. Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании. Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. В.5. С. 122-125.
20. Девятых Г.Г., Дианов Е.М., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В. Способ получения поликристаллического сульфида цинка. Патент № 2221906. 2003.
21. Яшина Э.В. Получение и свойства поликристаллического ZnS для ИК оптики. Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 7. С 786-792.
22. Даданов А.Ю., Девятых Г.Г., Зайончковский Н.В., Гаврищук Е.М., Моисеев А.М., Муравцов Л.П., Носов В.Б., Сержантова М.В., Шатилов А.В., Яшина Э.В. Поглощение и лучевая прочность цинкгидридного поликристаллического селенида цинка. Поликристаллические оптические материалы. Сб. тезисов докладов. М. 1986. С. 11.
23. Гаврищук Е.М., Даданов А.Ю., Дряхлова И.А., Моисеев А.Н., Шишов В.Н., Яшина Э.В. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого селенида цинка, (Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький. 1985. Ч. 2. С. 57-58.
24. Набисв Ш.Ш., Сенников П.Г., Яшина Э.В. и др. Колебательная спектроскопия и молекулярная динамика чистых неорганических гидридов

элементов 5А группы в жидком состоянии// Неорганические материалы. 1999. Т.44.№ 7. С. 1168-1183.
25. Щуров А.Ф., Перевощиков В.А., Грачева Т.А., Малыгин Н.Д., Шеваренков Д.Н., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В. Структура и механические свойства поликристаллического сульфида цинка. Неорганические материалы. 2004. Т. 42. № 2 . С. 1-6.
26. Щуров А.Ф., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В., Сысоев А.Н., Шеваренков Д.Н. Влияние газостатической обработки на упругие и оптические свойства поликристаллического CVD-ZnS. Неорганические материалы. 2004. Т.42.№ 4. С. 1-4.
27. Щуров А.Ф., Грачева Т.А., Шеваренков Д.Н.. Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В. Структура поликристаллического сульфида цинка. Сб. трудов IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. М. 2003. С. 63.
28. Яшина Э.В., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б. Механизмы уплотнения поликристаллического ZnS-CVD при газостатической обработке. Направлена в редакцию журнала «Неорганические материалы» 12.01. 2004.
29. Гаврищук Е.М., Яшина Э.В. Оптические элементы из сульфида цинка и селенида цинка для ИК техники. Направлена в редакцию журнала «Оптический журнал» 28.04.2004.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 300 акт

Подписано в печать 17.05.2004. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. псч. л. I. Тир. 100 экз. Зак. 619.

Типография Нижегородского госуиивсрситета.
Лицензия № 18-0099.
603000,11.1 ЮВI ород, ул. Б. Покровская, 37.

№ 11291