

文章编号: 1003-7837(2001)02-0107-04

红外光学薄膜材料 ZnS 靶材的研制

卢其云, 肖方明, 刘希诚

(广州有色金属研究院稀土研究室, 广东 广州 510651)

摘要: 在 pH2~3、温度 80~85℃ 的 Zn^{2+} 溶液中通入 H_2S 气体, 制取高纯 ZnS 粉. 将 ZnS 粉压制成形, 通过高温烧结和快速冷却, 可制成符合真空蒸发镀膜要求的 ZnS 靶材. ZnS 靶的化学纯度及密度是影响镀膜质量的重要因素, 烧结 ZnS 靶的表观密度为 3.65~3.85 g/cm³. 本试验制备的 ZnS 靶的镀膜符合光学元件要求的镀膜.

关键词: 靶; 镀膜; 硫化锌

中图分类号: TF124 **文献标识码:** A

硫化锌具有良好的红外透过性, 广泛用作红外光学材料. 用 ZnS 晶体制成的镀膜层具有机械强度高、表面硬度高、热稳定性和化学稳定性高等特点^[1]. ZnS 在军事上用作红外制导导弹整流罩和多种观察窗窗口材料, 民用上主要应用于制备多种红外透过性镀膜. 民用镀膜的 ZnS 靶材以往是经过高温蒸馏的多晶晶体靶, 其生产工艺流程复杂, 生产设备复杂, 由于受设备的限制, ZnS 靶产量低, 造成多晶 ZnS 靶成本居高不下, 难以适应民用市场发展的要求. 本研究开发的烧结 ZnS 靶可代替多晶 ZnS 靶. 用烧结 ZnS 靶制备的镀膜完全可达到红外透过性的要求. 烧结 ZnS 靶的制备工艺简单, 生产设备简单, 可大批量生产, 生产成本大幅度降低.

1 高纯 ZnS 粉的制备

1.1 制备 ZnS 的原料及仪器设备

硫酸锌(工业级); 盐酸(工业级); 硫化碱(工业级); 过硫酸铵(分析纯); 醋酸钠(分析纯).
启普发生器; 恒温水浴箱; 自动搅拌机.

1.2 试验方法

称取 500 g 硫酸锌, 溶于 2 L 去离子水中, 过滤, 滤液备用. 加热煮沸滤液, 用醋酸钠调 pH 至 1~2. 然后, 加入适量过硫酸铵, 煮沸 30 min, 滤去溶液中的红色沉淀, 保持滤液温度 90~95℃, 调 pH 至 2~2.5, 往滤液中通入 H_2S 气体并搅拌, 15 min 后停止通气, 继续搅拌 30 min, 冷却过滤, 滤液备用. 通过以上操作可除去原料中的 Fe, Mn, Cu, Pb, Hg, Cd 等杂质, 制备纯净的 Zn^{2+} 溶液.

收稿日期: 2001-03-13

作者简介: 卢其云 (1973-), 男, 安徽滁州市人, 学士.

加热 Zn^{2+} 溶液 80~85℃, 调 pH 至 3~4, 通入净化的 H_2S 气体, 同时搅拌, 数小时后停止通气, 保温搅拌 30 min, 静置澄清 10 h 以上. 取少许上清液, 通入 H_2S 气体. 上清液无浑浊, 表明反应完全. 经过过滤、洗涤、烘干, 最后可制得高纯细颗粒的 ZnS 粉.

2 ZnS 靶材的制备

取 2 只 50 mL 石英坩埚, 在盐酸中煮沸 30 min. 然后用蒸馏水洗涤, 至洗液为中性, 在 150℃ 烘箱内烘干备用. 将 ZnS 粉在液态等静压下压制成形, 分别放入备好的 2 只石英坩埚中, 在保护气氛中将温度升至 1000℃ 左右, 保温 10~20 min. 然后, 从炉中取出其中一只坩埚, 在保护气氛中快速冷却, 另一只在炉内自然冷却. 冷却后取出样品分别进行镀膜试验.

3 结果讨论

3.1 湿法工艺条件对靶材的影响

湿法工艺中对 ZnS 靶有影响的主要工艺因素为体系温度、pH 和通气速率. 虽然这些因素对靶材的镀膜效果没有直接影响, 但却影响湿法沉淀 ZnS 粉的粒度, 而 ZnS 粒度直接影响靶材的压制成形. ZnS 粉粒度越小, 对提高靶材的密度越有利, 对镀膜也越有利.

反应体系的温度对沉淀 ZnS 粒度影响较大. 温度低, 生成沉淀 ZnS 粒度小; 温度高, 沉淀晶核易长大, 但温度低体系反应速度慢, 不利于生产. 经试验体系温度为 80~85℃ 较为适合. pH 低沉淀 ZnS 粒度小, 但不利于 H_2S 气体的吸收; pH 高沉淀 ZnS 粒度粗. pH 过高时, 会有 $Zn(OH)_2$ 生成, 使 $Zn(OH)_2$ 杂质进入沉淀 ZnS 中, 降低 ZnS 粉的纯度. 适当的 pH 对湿法工艺制备 ZnS 粉相当重要. 试验选择 pH2~3. 通气速率低, 利于 H_2S 气体吸收, 但生成沉淀 ZnS 粒度粗; 通气速率高, 生成沉淀 ZnS 粒度小, 但 H_2S 气体的吸收率降低, 不利于生产成本的降低. 总之, 控制好湿法工艺条件, 可以有效地控制 ZnS 粉的粒度, 有利于提高 ZnS 靶的压制成形率及靶材的密度.

3.2 靶材的烧结工艺对镀膜的影响

烧结温度和冷却速率是烧结工艺的主要影响因素. 烧结温度越低, 其烧结硬度和密度越低, 但温度过高 ZnS 易挥发分解, 对制备靶材不利. 因此, 要准确控制烧结温度. 冷却速率主要影响 ZnS 的晶型, 图 1 和图 2 是两种冷却方式制得的 ZnS 靶的 X 射线谱图. 由图 1 可知, 快速冷却制成的 ZnS 靶中 β -ZnS 含量所占比例很高, 约 90% 以上. 图 2 表明, 随炉自然冷却的 ZnS 靶系 α 和 β 混合晶型, 但以 α -ZnS 为主.

真空蒸发镀膜过程中, 两种靶的镀膜层外观没有明显差别, 都具有光洁平滑的表面, 色泽均匀, 无溅射突点. 但在老化试验中发现, 快速冷却的 ZnS 靶的镀膜层具有很强的附着力, 而自然冷却的 ZnS 靶的镀膜层的附着力差, 出现剥落现象. 这说明快速冷却 ZnS 靶的镀膜比自然冷却 ZnS 靶的镀膜质量好.

3.3 ZnS 靶化学纯度对镀膜的影响

光学元件的镀膜要求膜层光洁平滑、色泽均匀、针孔少, 这样就要求靶材的化学纯度高. 如果 ZnS 靶中存在一定量杂质会严重影响镀膜层的质量. 当靶体中 Cu、Pb、Fe、Mn 等重金属杂质的硫化物含量过高时, 镀膜层就会出现色斑、膜层发黑、色泽不均匀. 由于这些重金属的硫化物在靶蒸发过程中呈固态, 在 ZnS 蒸气中成为晶核, 造成 ZnS 团聚形成大颗粒, 在镀膜层上形

成突点,破坏镀膜的平滑. 轻金属杂质如 Al, Ca 等,其硫化物易吸潮. 如果镀膜层中 Al, Ca 的硫化物含量过多,就会造成膜层吸潮,出现剥落崩溃现象. ZnS 靶中杂质含量过高还会造成蒸发不均匀,膜层易形成针孔.

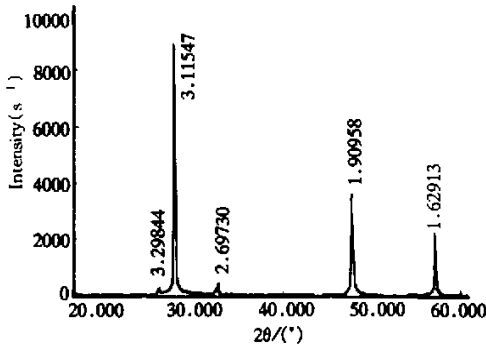


图 1 快速冷却 ZnS 靶谱图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of quenched ZnS target

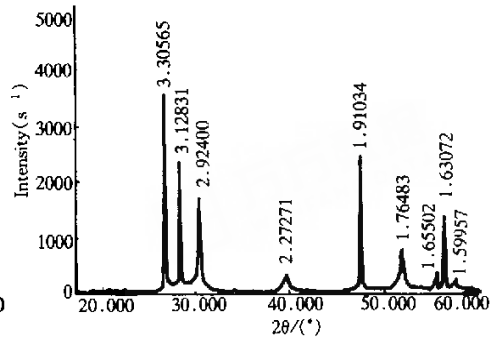


图 2 随炉冷却 ZnS 靶谱图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of gradually cooled ZnS target

总之, ZnS 靶的化学纯度达不到要求,会严重降低镀膜的质量,达不到光学元件镀膜的要求. 靶材的相关杂质分析见表 1.

表 1 ZnS 靶材杂质的化学分析

Table 1 Chemical analysis of the impurities in ZnS target

元素	Fe	Al	Si	Ca	Pb
w/%	<0.00006	<0.0001	<0.0005	<0.0005	<0.0001
元素	Mn	Ti	Ni	Cd	
w/%	<0.00005	<0.00003	<0.00003	<0.00001	

3.4 ZnS 靶材密度对镀膜的影响

靶材的表观密度是衡量靶材质量的重要指标之一. 靶材密度越大,真空蒸发的 ZnS 越均匀,蒸发速率易控制,蒸发过程不易发生夹杂,镀膜质量越好.

本试验研制的烧结 ZnS 靶材的表观密度为 3.65~3.85 g/cm³,超过理论密度的 90%,完全达到了作为镀膜靶材的要求.

3.5 ZnS 靶镀膜层透过性测试

对用烧结 ZnS 靶制备的镀膜进行透过性测试. 透过曲线如

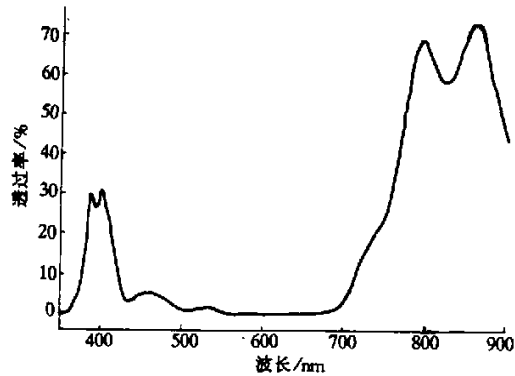


图 3 ZnS 靶镀膜的透过曲线

Fig. 3 Penetration curve of the coating based on ZnS target

图3所示,由图3透过曲线可知:在光波350~450 nm的紫外线区域,膜层的透过率约30%;在150~760 nm的可见光区域,膜层的透过率不足5%;大于760 nm的红外区域,膜层透过率大于70%。由此可确定用本试验研制的烧结ZnS靶所制备的镀膜对光的透过具有选择性,可作为红外薄膜材料。

4 结 论

本试验制备的烧结ZnS靶材适合用作红外透过方面镀膜的靶材,靶材的化学纯度和物理密度是影响镀膜质量的重要因素,烧结ZnS靶材的表观密度为3.65~3.85 g/cm³。烧结工艺的温度和冷却方式是影响ZnS靶材质量的重要因素。快速冷却ZnS靶的镀膜质量比自然冷却ZnS靶的好,符合光学元件镀膜的要求。

参考文献:

- [1] 李玉民,李瑾. 红外光学材料及整流罩技术的新发展[J]. 红外与激光技术,1995,(5):1-6.

A new technique for the preparation of an infrared optical film material—ZnS target

LU Qi-yun, XIAO Fang-ming, LIU Xi-cheng

(Research Department of Rare Earth, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals,
Guangzhou 510651, China)

Abstract: H₂S gas was introduced into a Zn²⁺ solution with pH 2~3 and temperature between 80°C and 85°C to prepare a high purity ZnS powder which, after being pressed to shape, was sintered at elevated temperatures and then quenched to get ZnS target complying with the requirement for vacuum coating. The chemical purity and density of ZnS target are important factors linked to the coating's quality. The apparent density of sintered ZnS target is 3.65~3.85 g/cm³. The coating based on the ZnS target prepared in the test is in conformity with the requirement of optics.

Key words: target; coating films; ZnS