

ZnS 透明陶瓷的研究进展及其应用

李家科¹, 郝浩博^{1,2}, 袁 强², 陈鹏辉^{2,3}, 李 江^{2,3}

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所透明陶瓷研究中心, 上海 201899; 3. 中国科学院大学材料与光电中心, 北京 100049)

摘 要: 硫化锌(ZnS)透明陶瓷在可见光至长波红外波段(0.36~12 μm)都具有很高的透过率, 且拥有较好的力学和热学综合性能, 在红外窗口、中红外激光增益介质等方面具有广泛的应用。本文梳理了 ZnS 透明陶瓷的研究进展, 并分析了热压烧结、化学气相沉积和放电等离子烧结等制备工艺对 ZnS 透明陶瓷光学性能和力学性能的影响, 对 ZnS 透明陶瓷的发展进行了总结和展望。

关键词: 硫化锌透明陶瓷; 多光谱硫化锌; 热压烧结; 化学气相沉积; 放电等离子烧结; 中红外激光材料

中图分类号: TB321/TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1082-18

网络出版时间: 2024-02-06



随着现代红外技术的发展, 利用红外透射材料制成的一些元器件被广泛的应用于红外成像、红外遥感、红外制导等光电系统中。硫化锌(Zinc Sulfide, ZnS)以其在可见光波段至长波红外波段(0.36~12 μm)优异的光学性能和优良的力学性能成为红外光电系统用的重要窗口材料之一^[1-2]。同时 ZnS 作为 II-VI 族化合物中禁带宽度最宽的半导体材料(带隙宽度 3.6~3.9 eV), 通过掺杂二价过渡族金属, 可以使 ZnS 材料具有优异的发光特性, 在中红外固体激光器、发光二极管、雷达屏幕和荧光照明等方面广泛应用^[3-6]。

相较于大尺寸 ZnS 单晶制备困难^[7-8], 难以满足红外光电系统的应用需求, ZnS 陶瓷具有制备周期短、易于制备大尺寸等优势, 从 20 世纪 50 年代起得到了广泛的关注^[1]。ZnS 陶瓷的制备方法主要有热压烧结(HP)、化学气相沉积(CVD)和化学气相沉积结合热等静压烧结(HIP)技术, 及近些年发展起来的放电等离子体烧结(SPS)。本文主要就应用于红外窗口和中红外激光器增益介质用的 ZnS 透明陶瓷进行了论述, 系统介绍了 ZnS 透明陶瓷的制备方法、光学和力学性能的研究进展, 并对 ZnS 透明陶瓷未

来的发展进行了展望。

1 ZnS 透明陶瓷的晶体结构及其基本性能

ZnS 常见的晶体结构主要有低温稳定的闪锌矿结构(β -ZnS, 立方晶系)以及高温稳定的纤锌矿结构(α -ZnS, 六方晶系), 两相的转变温度 1 020 $^{\circ}\text{C}$ 。在 10.60 μm 处 α -ZnS 的折射率为 2.23~2.32, β -ZnS 则为 2.20~2.22^[2]。当六方相存在于立方相结构中时, 由六方相双折射和两相折射率差异, 导致 ZnS 陶瓷在中波红外波段的透过率降低。两相之间的相变属马氏体相变, 是由滑移诱导出现堆垛层错, 层错进一步演变成为孪晶, 随后层错和孪晶的扩展完成相变^[8]。ZnS 中孪晶的堆垛层错能很低(估算值小于 6 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)^[10], 因此在 ZnS 透明陶瓷的制备过程中普遍观察到下纤锌矿结构存在于闪锌矿中, 给材料的光学性能带来不利的影响。

β -ZnS 的透光波段为 0.36~12.00 μm , 10 μm 处的理论透过率为 75.4%, 较好的满足了红外光电系统对物体的探测需求^[2]。同时相较于其他的红外透过

收稿日期: 2023-08-22。 修订日期: 2023-10-09。

基金项目: 中国科学院国际伙伴计划(121631KYSB20200039); 上海市“一带一路”国际合作项目(20520750200)。

第一作者: 李家科(1973—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 李 江(1977—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-08-22. Revised date: 2023-10-09.

First author: LI Jiakeli (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiake.li@163.com

Correspondent author: LI Jiang (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lijiajiang@mail.sic.ac.cn

材料, ZnS 的透过率受温度影响较小, 在使用温度升高至 600 °C 时, ZnS 在 8.0~9.5 μm 的透过率仍然大于 70%^[2]。ZnS 透明陶瓷在使用过程中除了需要考虑光学性能外, 对力学和热学性能也需要同时考虑。热压 ZnS 陶瓷的抗弯强度大于 95 MPa, 多光谱 ZnS 陶瓷的抗弯强度在 60~70 MPa, 均大于 ZnSe 材料。热压 ZnS 陶瓷的努氏硬度达 250 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$, 适中的硬度有利于 ZnS 陶瓷的加工, 同时可以抵抗材料应用过程中遇到雨水和砂砾等的冲击腐蚀^[1]。不同工艺制备的 ZnS 陶瓷的主要性能参数见表 1。HP 制备的 ZnS 陶瓷在可见光波段的透过率不如 CVD 结合 HIP 后处理制备的多光谱 ZnS 陶瓷高,

但是多光谱 ZnS 陶瓷晶粒尺寸大且晶粒定向生长, 导致材料的力学性能大幅度降低, 此外 CVD 制备陶瓷的周期也较长。

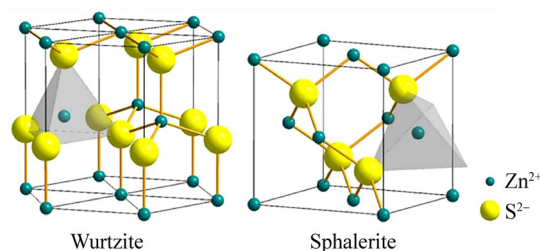


图 1 纤锌矿与闪锌矿晶体结构示意图^[11]

Fig. 1 Crystal structures of wurtzite and sphalerite^[11]

表 1 不同工艺制备 ZnS 透明陶瓷的主要参数^[1]

Table 1 Main parameters of ZnS transparent ceramics prepared by different processes^[1]

Materials	Transmission band/ μm	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Knoop hardness/ $(\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2})$	Bending strength/MPa	Thermal expansion coefficient/ $(10^{-6}\cdot\text{K}^{-1})$	Young modulus/GPa	Refractive index/ $4\ \mu\text{m}$
CVD ZnS	1–13	4.09	250	100	7.0 @300 K 6.6 @273 K	86	2.19
Multispectral ZnS	0.35–14.5	4.09	160	70	7.0 @300 K 6.3 @273 K	88	2.19
HP ZnS	0.35–14.5	4.09	160	97	6.5 @293 K	86	2.19
Hot pressed multispectral ZnS	1–13	4.09	170	92	-	74	2.19
SPS-ZnS	1–13	4.09	271–292	-	-	-	2.19

ZnS 不仅在可见光波段至长波红外具有高的透过率, 也是 II–VI 族化合物中进行二价过渡族金属 (TM^{2+}) 掺杂的理想基质材料。ZnS 具有四面体配位结构, TM^{2+} 进行掺杂时晶格畸变小, 同时 ZnS 的最大声子能低、吸收和发射带宽等特征优势^[11], TM^{2+} :ZnS 陶瓷是未来最具有前景的中红外激光材料之一。同时在 II–VI 族化合物基质材料中 ZnS 的热光性能优异, 可以有效避免激光服役过程中的热效应^[12]。

2 ZnS 透明陶瓷的应用

ZnS 透明陶瓷由于其在红外波段优异的透过性能和在苛刻环境下的优良的服役性能, 在红外窗口和中红外激光上具有广泛的应用。红外窗口材料是红外光电系统的重要组成部分, 起着保护内部精密光电元件和传递目标信号的作用^[13]。使用 ZnS 透明陶瓷制成的整流罩、高温观察窗口、红外激光雷达保护罩等在军事和航空航天方面的得到了广泛的应

用。20 世纪 50 年代, 最早的热压烧结制备的 ZnS 陶瓷被应用于铁路的热箱探测器和美国海军的光学透镜上, 随后 ZnS 透明陶瓷被命名为 IRTRAN2 并开始批量化生产^[14–15]。20 世纪 70 年代, 空中侦察、目标识别和高功率激光等军事需求逐渐扩大, 当时生产的热压 ZnS 陶瓷由于尺寸限制和光学均匀性较差及长波的透过率低于期望值, 难以满足使用要求, 化学气象沉积制备的 ZnS 透明陶瓷开始逐渐代替热压 ZnS^[16]。ZnS 透明陶瓷是红外制导及多模复合制导(如: 激光/红外复合制导、毫米波/红外复合制导、红外双色, 雷达/红外等)中重要的窗口/整流罩材料之一^[17]。

ZnS 属 II–VI 族化合物, 阳离子具有四面体配位环境, 是实现中红外激光输出的有利条件; 同时 ZnS 在同价离子掺杂时晶格畸变小、最大声子能低及宽带吸收和宽带发射等特征优势, 是理想的二价过渡族金属离子 (TM^{2+}) 掺杂的基质材料。相较于 ZnSe、CdSe、CdMnTe 等其他 II–VI 族化合物, ZnS 具更加

优异的热光性能、高激光损伤阈值及力学性能，是未来具有发展前景的中红外激光材料之一。中红外激光光源在分子指纹区域可实现高动态范围光谱、传感和成像，高功率中红外激光器在处理聚合物、玻璃和复合材料、外科手术、牙科以及许多与防御相关的应用^[18]。

目前，可掺杂的过渡金属离子有 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} ，这些离子在 II–VI 族化合物中的发光波长均在中红外波段，但其中最具有研究前景、可作为可调谐中红外激光器的增益材料的掺杂离子主要是 Cr^{2+} 和 Fe^{2+} ， $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 增益介质的输出波长为 2~3 μm ，被称为中红外的钛：蓝宝石； $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 增益介质的输出波长为 3~5 μm ^[19]。

3 红外窗口用 ZnS 透明陶瓷的制备工艺及其光学性能

ZnS 透明陶瓷由于其可在可见光波段至长波红外都具有高的透过率的优异光学性能，是目前成功实现商业应用的长波红外窗口材料之一。红外窗口用的 ZnS 透明陶瓷除中波红外至长波红外的多波段范围内具有较高的透过率之外，还需要可进行大尺寸的制备和加工，以满足光电系统的使用要求。同时窗口用 ZnS 透明陶瓷要具备良好的抗腐蚀性和抗热冲击性，避免在使用过程中由于雨水、砂砾等的冲击和腐蚀。针对红外成像系统使用的 ZnS 透明陶瓷来说，较低的辐射特性也是必须的，以减少窗口热辐射效应给系统成像带来损失^[6]。

3.1 HP-ZnS 透明陶瓷的制备

热压烧结工艺是文献最早报道可成功制备 ZnS 透明陶瓷的技术。ZnS 在熔点 1 830 $^{\circ}\text{C}$ 附近饱和蒸汽压达 0.37 MPa，同时具有易升华的倾向，因此热压烧结和化学气相沉积是生产 ZnS 透明陶瓷最常用的 2 种方式。

热压烧结技术制备的 ZnS 陶瓷(后文称 HP-ZnS 陶瓷)烧结温度通常为 750~950 $^{\circ}\text{C}$ ，烧结压力为 150~400 MPa，所用的模具材料为耐高温合金模具，如：钨合金或者钼合金。目前利用热压烧结制备的 ZnS 陶瓷在长波红外波段的透过率大于 70%，为了进一步提高 HP-ZnS 陶瓷可见光波段和近红外波段透过率，热等静压(HIP)后处理技术被引入 HP-ZnS 陶瓷的制备中，得到热压多光谱 ZnS 透明陶瓷。甘硕文等^[20]采用 HP 结合 HIP 后处理，可以获得在长波红外波段平均透过率达 73.3%，中波红外平均透

过率达 72.3% 的热压多光谱 ZnS 陶瓷，见图 2。

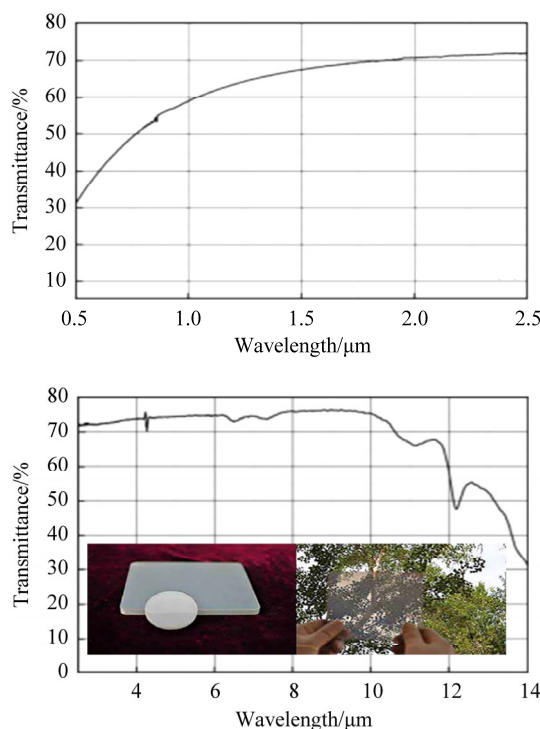


图2 热压多光谱 ZnS 透明陶瓷的透过率曲线和实物照片^[20]
Fig. 2 Photographs and transmittance spectra of the hot pressed multispectral ZnS transparent ceramics^[20]

HP-ZnS 陶瓷的制备过程中，粉体的粒度、纯度，热压烧结制度，以及 HIP 后处理参数等均会对 HP-ZnS 陶瓷的光学质量和力学性能产生影响。在提升 HP-ZnS 陶瓷性能方面，一方面研究热压烧结过程中两相的转变过程以改进其热压烧结工艺，同时结合 HIP 后处理，进一步提高 HP-ZnS 陶瓷的光学透过率^[21]；另一方面研究 ZnS 粉体制备工艺的优化，以获得纯度高、粒度细、电导率低的 ZnS 粉体，减少由于杂质吸收导致的透过率降低。细粒度的粉体烧结活性更高，更容易烧结制备透明陶瓷^[22]。但是 ZnS 粉体的晶粒尺寸减小至 4 nm 时，两相的转变温度则显著降低至 400 $^{\circ}\text{C}$ ^[23]。从图 3 可见，随着 α 相含量的增加和晶粒尺寸的增大 HP-ZnS 陶瓷的透过率严重降低^[21]，因此如何获得适合热压烧结的 ZnS 粉体一直是制备 ZnS 透明陶瓷的重点。

3.1.1 ZnS 粉体的制备 在粉体制备方面，国内外的研究人员们利用化学沉淀法(均相沉淀法和共沉淀法)、水热法、胶体法等合成 ZnS 粉体^[24]。共沉淀法多使用 Na_2S 为硫源直接与 Zn^{2+} 反应，可制备几纳米的细粒度 ZnS 粉体，但难以对晶粒尺寸进行控制；均相沉淀法在金属盐溶液中加入有机硫源，

通常为硫代乙酰胺,在一定温度下反应后冷却,析出 ZnS,均相沉淀法可通过控制反应的 pH 值、反应温度等控制 ZnS 粉体的晶粒尺寸;水热法是通过加热高压反应釜,以水或者乙醇为溶剂合成 ZnS 粉体的方法,获得的粉体分散性好,但其设备复杂,难以批量化生产^[20]。1983 年,Becker 等^[25]使用共沉淀法合成了 ZnS 粉体。随后,Williams 等^[26]以均相沉淀法制备了单分散的 ZnS 胶体颗粒,见图 4a,平均晶粒尺寸小于 20 nm。Akinc 等^[27-28]同样使用均相共沉淀法制备了平均粒度分布窄的亚微米尺寸的 ZnS 粉体,在不同锌源制备的 ZnS 粉体中以 ZnSO₄ 为锌源时,粉体的微观形貌呈现纤维状见图 4b,并由立方相和六方相组成。李玉斌^[29]将 ZnS 粉体分散在可降低溶液导电率的化学溶剂中,有效降低了粉体中的 SO₄²⁻ 含量,提高了 HP-ZnS 陶瓷的红外透过率。

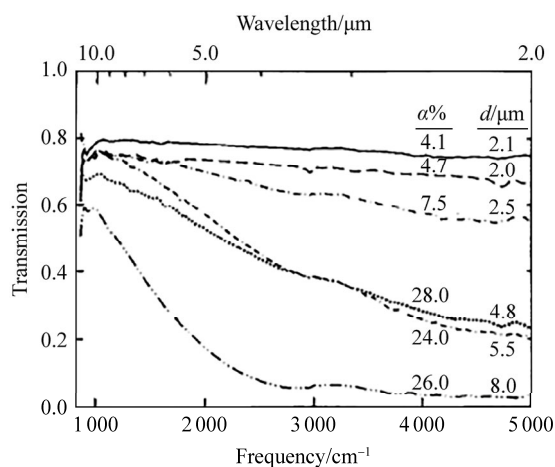


图 3 α 相含量和晶粒尺寸对 HP-ZnS 陶瓷透过率的影响^[21]
Fig. 3 Influence of α content and grain size on infrared transmission spectra for ZnS ceramics^[21]

采用湿化学法制备的 ZnS 粉体中通常含有与氧相关的杂质,热压烧结后陶瓷在 8.8 μm 存在一吸收峰,使得长波红外的透过率下降。针对这一问题,研究人员通过对粉体在真空、H₂S 或 Ar 气氛进行煅烧处理,以尽量减少或者消除杂质吸收的影响。法国雷恩第一大学的 Zhang 团队^[30-31]对湿化学沉淀法制备的 ZnS 粉体在 H₂S/N₂ 气氛中进行煅烧硫化,消除了沉淀粉体上残留的水、Zn—O 和 S—O 吸收。之后该团队使用新型的燃烧法合成了 ZnS 粉体,对粉体进行同样的煅烧处理,粉体处理前后的 Fourier 转换红外光谱(FTIR)及微观形貌见图 5a 及图 6。热压烧结后 ZnS 陶瓷样品在 4~12 μm 波段的透过率达 75% (1 mm),接近 ZnS 的理论透过率,见图 5b。并研究了粉体和陶瓷中六方相的存在是由于孪晶和

堆垛层错的非周期性分布导致的^[31]。

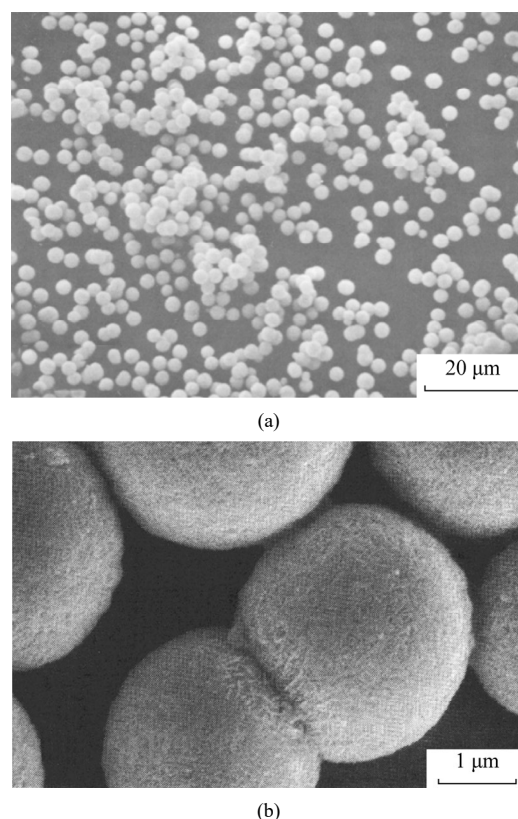


图 4 (a)单分散的 ZnS 胶体颗粒^[26]; (b)纤维状粉体的显微形貌^[27]

Fig. 4 (a) Monodisperse ZnS colloidal particles^[26]; (b) Micromorphology of fibrous powder^[27]

韩国高丽大学的 Sahm 团队及韩国陶瓷工程技术研究院的 Park 等^[32-35]使用水热法合成了 ZnS 纳米粉体。系统研究了水热法的工艺参数及真空煅烧的工艺参数对粉体的相变和纯度的影响,其制备的粉体在 XRD 谱中未显示出六方相纤锌矿见(图 7a)。对 ZnS 纳米粉体热压烧结 16 h 后的 HP-ZnS 陶瓷在 6~12 μm 的透过率达 71% (3 mm 厚),努氏硬度 321 kg·mm⁻²,但陶瓷的透过率谱中仍存在吸收峰,实物图及透过率见图 7b^[35]。

2020 年,伊朗 Isfahan 理工大学的 Abdi 等^[36]采用回流法合成了带有过量的硫纳米棒修饰的 ZnS 粉体,粉体经惰性气氛煅烧处理后进行热压烧结,HP-ZnS 陶瓷的晶粒尺寸在 1~3 μm 范围内,但陶瓷中还残存大量的气孔。

3.1.2 热压烧结制备 ZnS 陶瓷 在热压烧结工艺方面,研究人员在获得高度致密 HP-ZnS 陶瓷的同时尽可能降低六方相含量,从而提高多晶 ZnS 陶瓷的透过率。高的六方相含量和较大的六方相晶粒尺寸会导致短波区的显著散射。ZnS 相变过程中存在

3%体积膨胀,因此在低的热压压力下更容易发生由立方相到六方相的不利相变^[21]。

美国 Alfred 大学的 Wu 团队^[37–38]研究发现,随着热压中的单轴压力的升高,ZnS 透明陶瓷中纤锌矿含量逐渐减少,闪锌矿含量逐渐增加,说明在热压过程中单轴压力的提高可以促进 ZnS 的反向相变。并且表明热压过程中的反向相变,是由于闪锌矿变形断层或孪晶的扩展和晶格上的压缩效应引起的,其 HP-ZnS 陶瓷在 6.7 μm 处的最大透过率达 74.8% (1 mm 厚)。

为了进一步提高 HP-ZnS 陶瓷在可见光波段及近红外波段的透过率,研究人员开始将制备多光谱 ZnS 陶瓷中的热等静压烧结(HIP)工艺引入 HP-ZnS 透明陶瓷的制备中,使材料在高温、高压的共同作用下,提高材料的致密度和强度^[20,39]。HP-ZnS 陶瓷经 HIP 后处理获得陶瓷称为热压多光谱 ZnS 陶瓷。

1997 年,美国 Hughes 飞行器公司的 Harris 等^[39]将 Ga_2S_3 作为第二相引入 ZnS 粉体中以起增韧作用,通过 HP 结合 HIP 后处理制备了表面硬度达 3.08 GPa 的 ZnS 透明陶瓷。2013 年,美国 Nanocerox 复合材

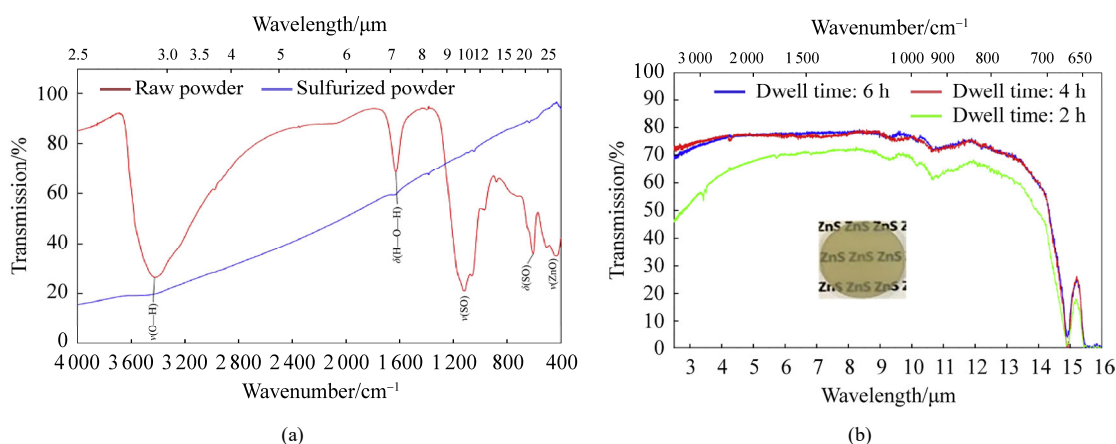


图 5 (a)原始 ZnS 粉体和硫化后 ZnS 粉体的 FTIR-KBr 光谱^[31]; (b)燃烧法合成的粉体经热压烧结所得 ZnS 陶瓷的红外透过率曲线及实物照片^[31]

Fig. 5 (a) FTIR-KBr spectra of raw and sulfurized ZnS powders^[31]; (b) IR transmission and photograph of hot-pressed ZnS ceramics using combusted powder^[31]

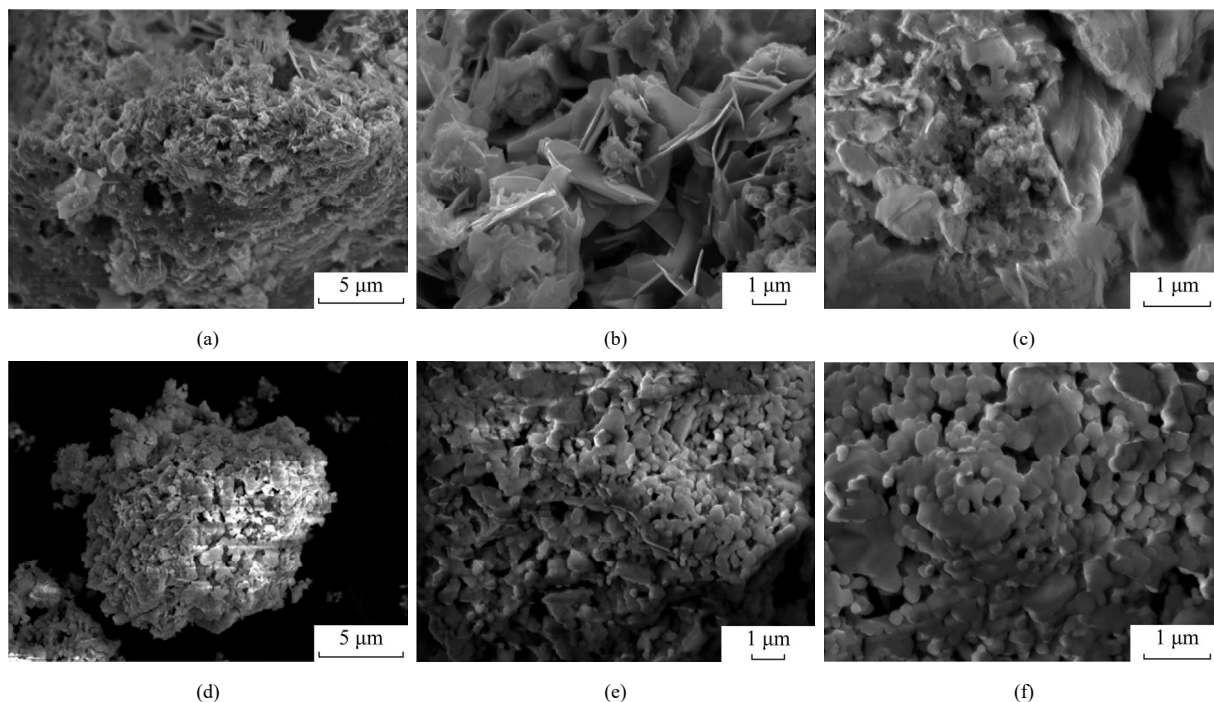


图 6 燃烧法合成的起始 ZnS 粉体(a~c)和硫化后的粉体(d~f)^[31]

Fig. 6 SEM images of (a~c) as-combusted powders and (d~f) sulfurized ZnS powders^[31]

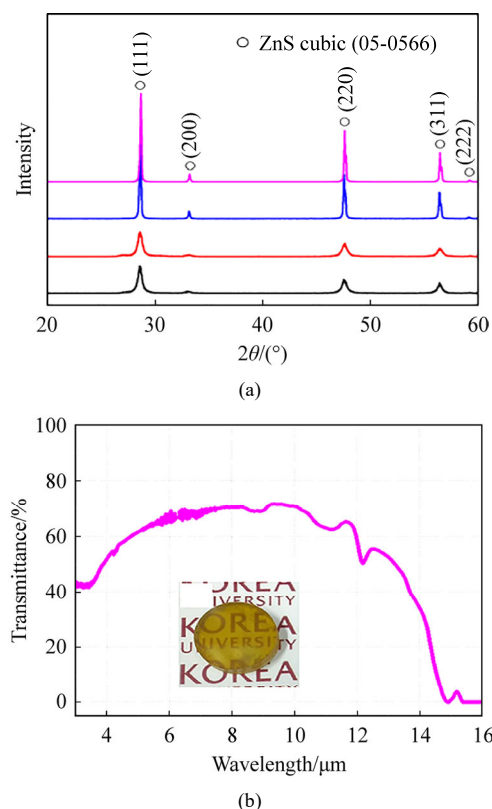


图 7 (a)水热法制备 ZnS 纳米粉体的 XRD 谱; (b) HP-ZnS 陶瓷的实物图及透过率曲线^[35]

Fig. 7 (a) XRD patterns of ZnS nanopowders prepared by a hydrothermal method; (b) Photographs and transmittance spectra of the HP-ZnS ceramics^[35]

料公司的 Gao 等^[40]采用 HP 结合 HIP 后处理制备了 ZnS 透明陶瓷, 见图 8。1.5 mm 厚的陶瓷在 1 μm 波段的透过率达 50%, 8~12 μm 波段的透过率与多光谱 ZnS 相当, 但经 HIP 处理后 ZnS 陶瓷中还存在不均匀性和夹杂物。

2015 年, 天津大学的甘硕文等^[41]对 HP-ZnS 陶瓷进行退火后结合 HIP 后处理工艺成功制备了大尺寸、高透过率的 ZnS 透明陶瓷(图 2), 5 mm 的热压多光谱 ZnS 陶瓷 1.064 μm 处透过率达到 60%, 2~10 μm 平均透过率达到 73%。HIP 处理后的 ZnS 陶瓷保留了原有 HP-ZnS 陶瓷的抗冲击性能, 且在 400 °C 的条件下满足光电探测系统清晰成像的要求。

李超宇等^[11,42-43]采用沉淀法合成了 ZnS 粉体, 研究了热压烧结温度对 ZnS 陶瓷中闪锌矿-纤锌矿相变的择优取向和纤锌矿含量的影响, 发现 HP-ZnS 陶瓷中的纤锌矿含量随着热压烧结温度升高呈现出先降低后升高的趋势, 同时六方相晶粒的择优取向程度随着烧结温度的升高而增大。其制备的 HP-ZnS 陶瓷在 2~5 μm 波段的透过率>55%, 5~13 μm 波段的透过率大于 70% (0.6 mm)^[43], 随后该团队对沉

淀法合成的粉体进行水热粗化处理, 以增强 ZnS 纳米粉体的立方相稳定性, 但制备的 HP-ZnS 陶瓷呈现黑色, 对其在 H₂S 气氛退火后, 陶瓷的黑色褪去, 由此推断陶瓷呈黑色是由 S 空位(ZnS 晶体结构中 S 元素缺失, V_S)引起的^[11]。



(a)

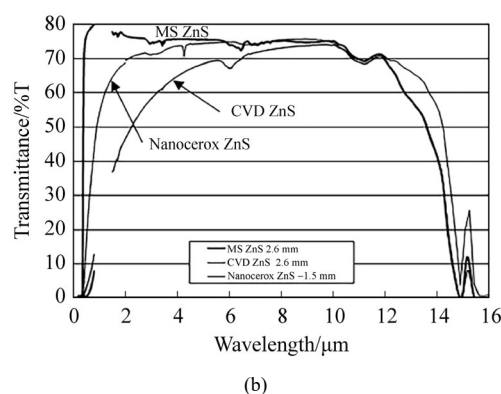


图 8 Nanocerox 公司制备的多光谱 ZnS 陶瓷实物图(a)及透过率曲线(b)^[40]

Fig. 8 Photograph (a) and transmission spectra (b) for Nanocerox multi-spectral ZnS ceramics^[40]

关于 HP-ZnS 陶瓷中的 V_S, 2021 年, Liu 等^[44]通过第一性原理计算研究了 V_S 的形成机理及其对 HP-ZnS 光学性能的影响。对于在 V_S 浓度不同的 HP-ZnS 陶瓷中(图 9), 相较于 Zn 空位(ZnS 晶体结构中 Zn 元素缺失, V_{Zn}), V_S 的形成能更低, 因此在 HP 过程中 V_S 更容易形成。当 V_S 浓度从 0 到 25% 时, ZnS 的折射率从 2.1 增加到 2.7, 理论透过率从 77.6%降低到 65%。当 V_S 浓度达到 50% 时, ZnS 从半导体性质转变为金属性质, 光无法通过, 可能导致 HP-ZnS 陶瓷中出现黑雾。

3.2 化学气相沉积 ZnS 透明陶瓷的制备

化学气相沉积(CVD)是指通过加热沉积衬底, 使得通入的反应物气体在沉积衬底附近或者其上的气相中进行化学反应, 进而生成固体材料的合成方法^[45]。采用化学气象沉积制备的 ZnS 称为 CVD

ZnS, 也称“标准 ZnS”。目前生产 CVD ZnS 的公司主要有美国 II-VI 公司、德国 Vitron 公司、以色列 Rafeal 公司、俄罗斯科学院高纯物理化学研究所以及中国的有研国晶辉新材料有限公司和中材人工

晶体研究院。

早期 CVD ZnS 主要是由美国雷声公司生产^[15], 其产品 7~10 μm 的透过率接近理论透过率值, 产品实物图及透过率曲线见图 10^[46-47]。到 1979 年末,

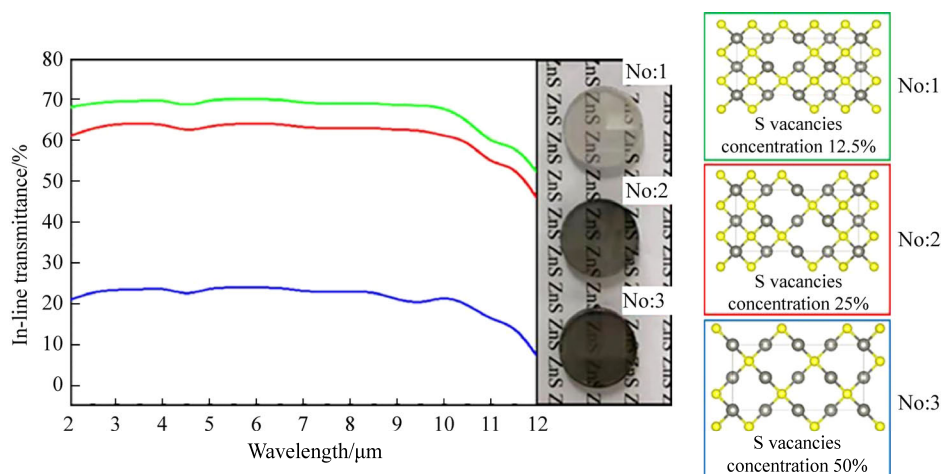


图 9 HP 结合 HIP 后处理制备不同硫空位(V_S)浓度的 ZnS 陶瓷的透过率(4 mm 厚)^[44]

Fig. 9 Transmission spectra of ZnS ceramics with different V_S concentrations prepared by HP combined with HIP post-treatment (4 mm thickness)^[44]

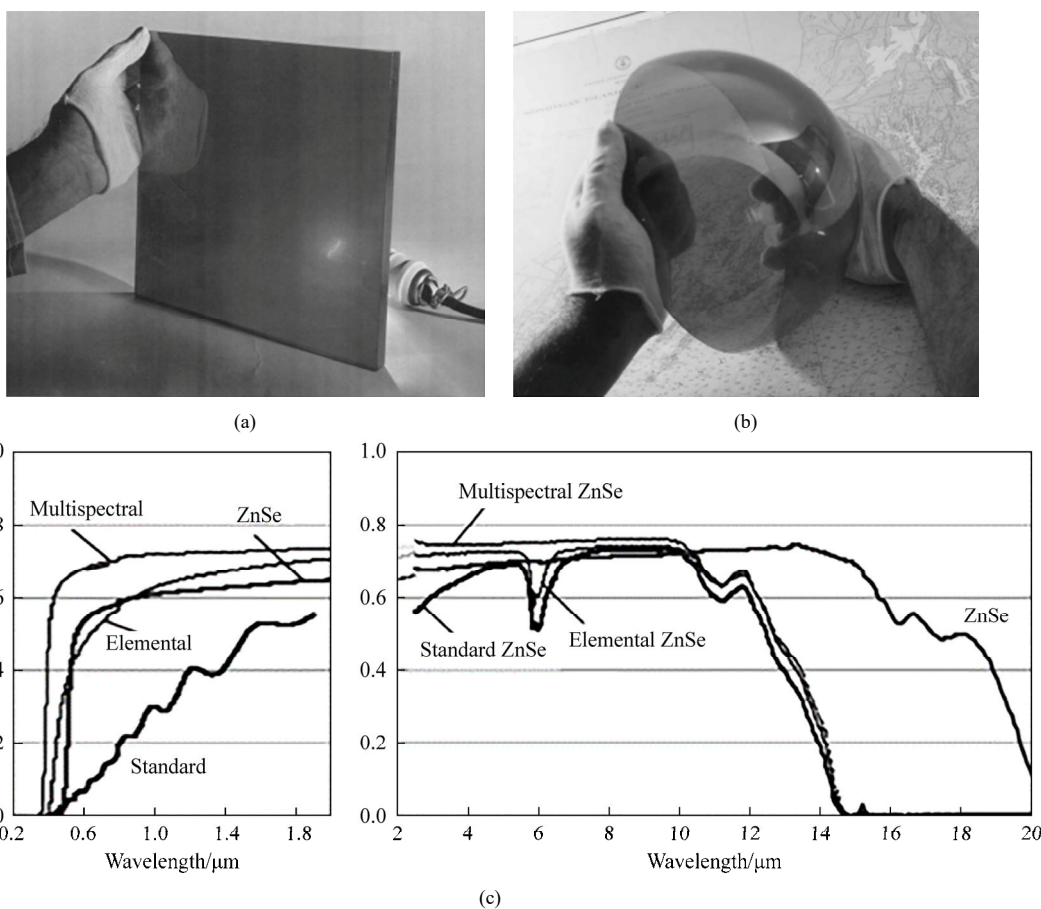


图 10 雷声公司生产的 CVD ZnS: (a) 250 mm×250 mm×16 mm 平板及(b)直径 230 mm 的头罩; (c) 多光谱 ZnS 红外和可见光透过率曲线^[15]

Fig. 10 Photographs of CVD ZnS produced by Raytheon: (a) 250 mm×250 mm×16 mm flat and (b) 230 mm-diameter dome; (c) Multispectral ZnS infrared and visible transmission spectra^[15]

Willingham 等^[48]把 CVD ZnS 包裹在铂箔中并进行 HIP 后处理,橙黄色半透明的 CVD ZnS 转化为透明、无色的“多光谱 ZnS”(Multispectral ZnS),大大提高了 CVD ZnS 的光学质量。化学气相沉积结合热等静压后处理制备多光谱 ZnS 透明陶瓷的技术也一直沿用至今。

CVD ZnS 在长波红外波段具有优异的透过率,但中波红外及近红外的透过率下降严重。CVD ZnS 中六方相含量较多,6.2 μm 处存在 Zn-H 的吸收带^[49]。同时在材料表面容易形成异常生长的胞状物^[50],在沉积过程中,ZnS 晶粒呈各向异性生长,即晶粒大小在生长方向上不均匀,由此获得的 CVD ZnS 样品在可见光波段和 3~5 μm 波段的透过率较差^[51]。在经过热等静压处理后,ZnS 陶瓷的晶粒尺寸增大(从标准 ZnS 中的约 2~8 μm 到多光谱 ZnS 中的约 20~200 μm),导致多光谱 ZnS 的抗弯强度较 HP-ZnS 降低 30%,硬度降低 35%,这使得多光谱 ZnS 在作为窗口材料应用时更容易受到雨水的侵蚀破坏^[52]。研究人员从沉积温度、沉积压力、反应物浓度、流速、衬底材料等参数方面进行研究,在后续的热等静压出处理中,着重研究热处理温度、压力及所用金属等对 ZnS 晶粒的取向、晶粒的大小的影响,以探究多光谱 ZnS 光学性能的提升机理。

3.2.1 CVD ZnS 的光学性能 CVD ZnS 中 6.2 μm 处 Zn-H 的吸收带最早由 Raytheon 公司提出,后续英国皇家信号和雷达研究院等 Lewis 等^[49,53]研究了低温下富 Zn 生长的 CVD ZnS 中的带隙结构和缺陷表明了 6.2 μm 处的吸收带确实是由 Zn-H 造成。其团队也研究表明 CVD ZnS 的黄色着色是由于材料中存在的 V_S 和 Zn-H 电子对的复合缺陷在带隙内产生电子态导致的^[49]。

印度国际粉末冶金和新材料先进研究中心的 Biswas 等^[54]发现 ZnS 陶瓷中(111)晶面的择优取向及 Zn-H 吸收带的去除与沉积压力无关,只与热处理的温度有关。其团队制备的多光谱 ZnS 在近红外区的均匀透射率大于 70%,在可见光(400~700 nm)区的均匀透射率约为 68%。

针对 CVD ZnS 在 HIP 处理后短波透过率提升和 Zn-H 吸收带的去除,研究人员从 HIP 后处理中所用的包裹材料、HIP 后处理条件等以阐述 HIP 后处理对透过率提升的机理。美国雷声公司的 McCloy 等^[55]研究发现与 S 元素反应活跃的金属(Ni、Cu、Pd、Ag、Pt)通过与 ZnS 中的 S 反应,使得存在于孪晶边界的氧移动到硫空位上,解除孪晶边界并使

得晶粒进行再结晶,由此可以降低 HIP 后处理的温度。HIP 后处理过程中压力的施加则抑制了 ZnS 的高温升华,并且为六方相的减少和晶体织构的转变提供了额外的驱动力,提高了 CVD ZnS 在短波波段的透过率^[56]。

德国耶拿大学的 Wisniewski 团队^[51,57-58]利用 EBSD 测试对 CVD ZnS 进行了分析,提出 CVD ZnS 在生长方向上的不均匀不是由孪生和晶粒破碎形成的,而是由晶面形核和初级生长方向的改变导致的,图 11 中椭圆标志着晶体在生长过程中改变了方向。其团队经 HIP 后处理获得的陶瓷在 785 nm~10 μm 波长范围内透过率高于 71%,可见光区域 400~700 nm 平均透过率达 68%^[58]。

国内有关于 CVD ZnS 和多光谱 ZnS 陶瓷的研究起步较晚。西北工业大学郑修麟团队^[50,59-60]在 90 年代首次报道了国内 CVD ZnS 陶瓷的制备,10 μm 处的透过率达 76.8% (见图 12),厚度只有 0.4 mm,与国际上同时期的产品还存在较大的差距。

国内有色金属研究院^[61-62]制备的直径 270 mm 大口径的多光谱 ZnS 头罩,在 500 nm 处的透过率达 60%,8~12 μm 的长波红外透过率约为 75%。其制备的平板最大尺寸达到 250×15 mm²,抗弯强度达 70 MPa,与同时期美国罗门哈斯公司(Rohm & Haas)的产品主要性能指标与其处于同一水平。其团队研究表明高的 Zn/S 原子比有利于样品中均匀分布的薄孪晶结构的出现,经 HIP 后处理可以改善其光学性能,尤其是可见光波段^[63]。其后,进一步研究表明存在于原生 CVD ZnS 中的大量孪晶组织也在 HIP 后处理过程中完全消失,使得 CVD ZnS 的晶格完整性得到了明显提高^[64-65]。同时,适当的提高 CVD ZnS 的沉积温度,有利于为六方相转变成低温的立方稳定相提供驱动力,低的沉积压力有利于保持晶体结构的均一性和稳定性,抑制六方相的形成和 CVD ZnS 的起拱^[66-67]。

而针对于晶粒尺寸在生长方向上的不均匀,该团队提出了与上述德国 Wisniewski 的报道中^[51]的不同看法,该团队通过对比发现 CVD ZnS 异常大晶粒和多光谱 ZnS 的再结晶晶粒的显微结构同时存在孪晶和微裂纹,且 CVD ZnS 的沉积温度满足 ZnS 再结晶的热力学条件,异常大晶粒中的结构更简单也更均匀,由此认为晶粒尺寸在生长方向上的不均匀现象是再结晶的结果。只是大晶粒区组织不像 HIP 后处理过程中再结晶晶体那样完善^[68]。该团队还对多光谱 ZnS 的 HIP 处理后表面出现带状条纹缺陷进

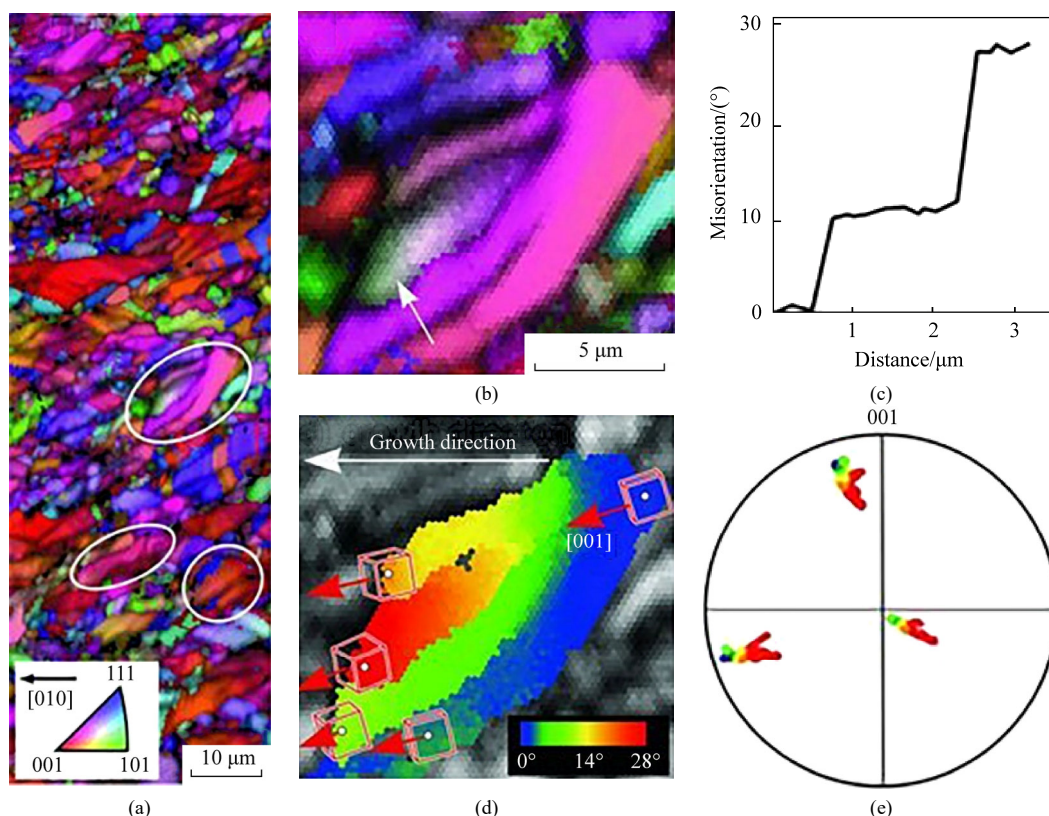


图 11 (a)垂直于生长方向切割并与 EBSD 扫描的 IPF+IQ 图重叠的样品的 SEM 照片; (b) IPF+IQ 地图的放大部分包含碎片颗粒; (c)沿图 11b 中的箭头方向可看到方向错误; (d)由单元单元叠加的碎片颗粒的方向+IQ map 说明方向; (e)说明晶体取向扩展的碎裂晶粒的极图^[51]

Fig. 11 (a) SEM micrograph of a sample cut perpendicular to the growth direction and superimposed by the IPF + IQ map of an EBSD scan; (b) Magnified part of the IPF + IQ-map containing a fragmenting grain. (c) Misorientation profile along the arrow in Fig. 11b; (d) Orientation + IQ-map of the fragmenting grain superimposed by unit cells illustrating orientations; (e) Pole figure of the fragmenting grain illustrating the spread of crystal orientations^[51]

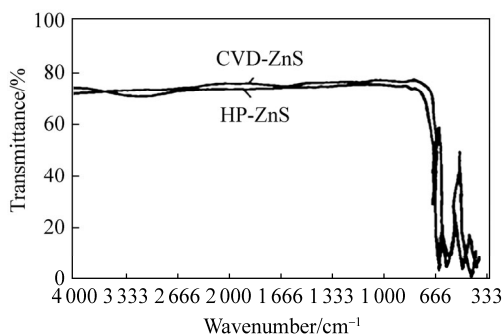


图 12 西北工业大学制备的 CVD ZnS 的红外透过率^[59]

Fig. 12 Infrared transmittance of CVD ZnS prepared by Northwestern Polytechnical University^[59]

行了研究, 见图 13。条纹缺陷中六方相结构(100)较正常区域更多且晶粒尺寸也较正常区域较大, 破坏了晶体的光学均匀性和力学性能。条纹缺陷可以通过后续抛光处理去除条纹层来消除^[69]。

2021 年昆明物理研究所吴绍华等^[70] 采用自制的三温区梯度化学气相沉积(TTG-CVD), 及原位退火处理工艺制备了 CVD ZnS。其采用 TTG-CVD 制

备的 ZnS 陶瓷在 8~12 μm 长波红外波段的平均透过率达 71.6%。将其制备的样品经加工镀膜后制作成光学透镜, 视场成像质量一致性高, 系统畸变小于 2% (图 14)。

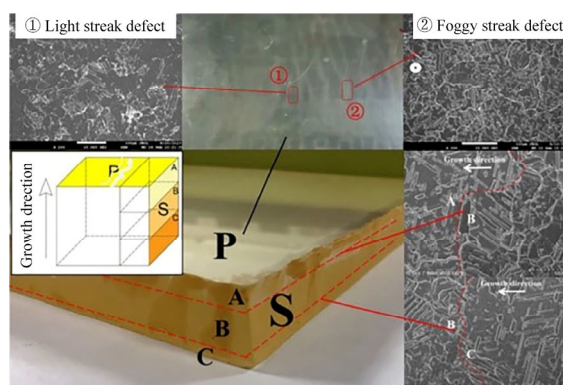


图 13 退火处理后多光谱 ZnS 条纹缺陷和光/雾条纹的物理分区示意图^[69]

Fig. 13 Schematic diagram of physical partitioning of streak defects and light/foggy streaks of multispectral ZnS after annealing treatment^[69]

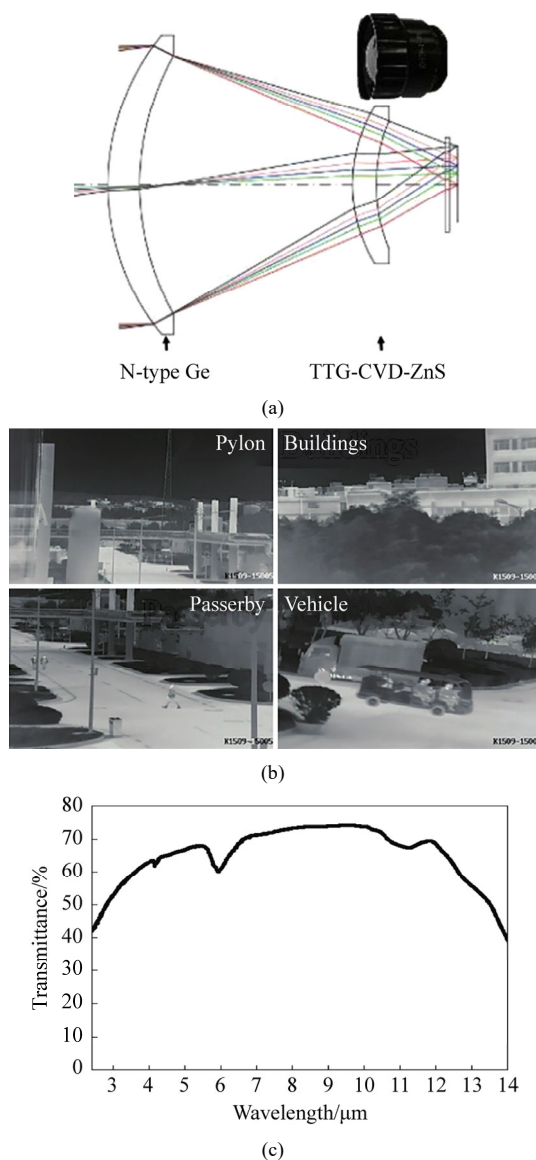


图 14 (a)红外光学镜头的光学系统示意图 (内置图为实物图); (b)不同场景红外成像效果图; (c) TTG-CVD-ZnS 的光谱透过率曲线^[70]

Fig. 14 (a) Schematic diagram of the optical system of the infrared optical lens (the built-in image is the physical image); (b) Infrared imaging for different scenes; (c) Infrared transmittance of TTG-CVD-ZnS^[70]

3.2.2 CVD ZnS 陶瓷的力学性能研究 CVD ZnS 在 HIP 处理后变成多光谱 ZnS 的过程中, 材料的光学性能得到了大幅度的提升, 但是 HIP 处理后 ZnS 陶瓷的晶粒过大, 材料的力学性能下降, 限制了多光谱 ZnS 在苛刻工作环境中的使用。为了控制 CVD ZnS 的晶粒尺寸, 1992 年日本先进材料研究实验室的学者 Iwata 等^[71]通过掺杂碘单质制备 CVD ZnS, 但是碘掺杂更进一步促进了晶粒尺寸的增加。

俄罗斯科学院高纯度物质化学研究所的 Yashina 团队^[72-75]提出了 HIP 后处理能使 ZnS 的结构更接近

有序的平衡态, 减小了材料的有效自由体积和内摩擦, 从而使得材料的杨氏模量提高^[74]。

印度国际粉末冶金和新材料先进研究中心的 Biswas 团队^[76]对 CVD ZnS 进了无压热处理, 处理后 ZnS 陶瓷的晶粒尺寸增加至 100 μm, 但材料的努氏硬度(205 kg·mm⁻²)和抗弯强度(76 MPa)较未进行热处理的样品相当, 归因为立方相和六方相的两相共存, 但其样品的透过率显著下降。同时通过对 ZnS 陶瓷的端口形貌分析, 发现 ZnS 陶瓷的断裂方式为低韧性、微韧窝和穿晶剪切断裂的混合失效模式^[77]。国内的北京理工大学 Wu 等^[78]也对两相共存的显微结构可以提高材料的力学性能进行了研究。其高温高压下制备的 Zn_{50.06}S_{49.94} 试样的努氏硬度最高为 2.375 GPa, 而 Zn_{46.84}S_{53.16} 试样的弯曲强度最高为 133.8 MPa。美国陆军实验室的 Swab 等^[79]提供了 CVD ZnS 和多光谱 ZnS 的详细的断口学信息, 通过分析断口形貌发现 CVD ZnS 的强度限制来源于大晶粒尺寸和加工损伤, 而多光谱 ZnS 仅是由于晶粒尺寸过大。

3.3 放电等离子烧结制备 ZnS 透明陶瓷

放电等离子烧结(SPS)技术利用脉冲高直流电流和单轴压力来烧结粉体, 由于其烧结的陶瓷具有更干净的晶界、减少杂质处的晶界偏析、降低烧结温度等优点, 近年来受到了广泛关注, 烧结示意图见图 15^[80]。相较于热压烧结和 CVD, SPS 技术具有更快的加热速率和更短的烧结时间。SPS 技术中的升温速率、烧结温度和压力都会对 ZnS 陶瓷的微观结构和光学性能产生影响^[81]。

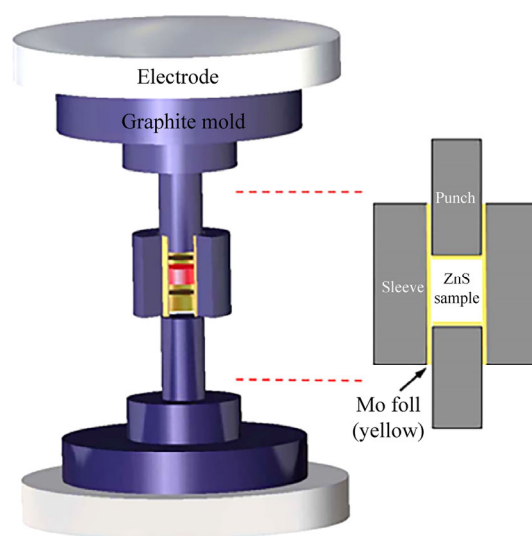


图 15 放电等离子烧结 ZnS 坯体的示意图^[83]

Fig. 15 Schematic of the ZnS green body by spark plasma sintering (SPS)^[83]

在 SPS-ZnS 陶瓷的制备中, 由于使用石墨模具, 容易造成陶瓷中的碳污染。法国雷恩第一大学的 Chlique 等^[82]制备的 SPS-ZnS 陶瓷在长波红外的最大透过率达 60%。但是其透过率曲线中还存在由于碳污染造成的吸收, 随后韩国国防发展局的 Jung 等^[83]也在 SPS-ZnS 陶瓷中发现了由于石墨模具造成的碳污染, 导致 SPS-ZnS 陶瓷在长波红外的透过率下降。该团队通过使用金属箔包裹 ZnS 粉体以减少碳污染, 制备的 SPS-ZnS 陶瓷在 8 μm 处的透过率达 60%。

在 SPS-ZnS 的制备中, 过快的升温速率, 会导致陶瓷中六方相含量的增加。江苏师范大学 Chen 等^[84]研究发现随着加升温速率从 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, SPS-ZnS 陶瓷中的六方相含量从 7.5% 增加至 10.5%。日本电气公司的 Isogai 等^[85]采用 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 所制备的 SPS-ZnS 陶瓷在中波红外和长波红外波段的透过率均大于 65% (4 mm 厚), 且未见其他杂质吸收峰。韩国国防发展局的 Hong 等^[86], 采用 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率制备的 SPS-ZnS 陶瓷中六方相显著增加(大于 25%), 致使 SPS-ZnS 陶瓷在 2~4 μm 波段的透过率下降。

SPS-ZnS 陶瓷由于烧结时间短, 且在烧结的过程中同时施加电流, 可以获得具有更加细小的晶粒尺寸的陶瓷, 提升 SPS-ZnS 陶瓷的力学性能。法国索邦大学的 Bregiroux^[87]制备的 SPS-ZnS 陶瓷的晶粒尺寸仅为 75 nm, Vickers 硬度高达 4.2 GPa, 但是其陶瓷的相对密度仅有 98.2%。日本思立株式会社 Zahabi 等^[88]制备了直径 140 mm, 厚度 7 mm 的 ZnS 陶瓷圆顶(图 16), 努氏硬度超过 220 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$, 8~12 μm 的透过率达 70%, 但中波红外波段的透过率下降严重。

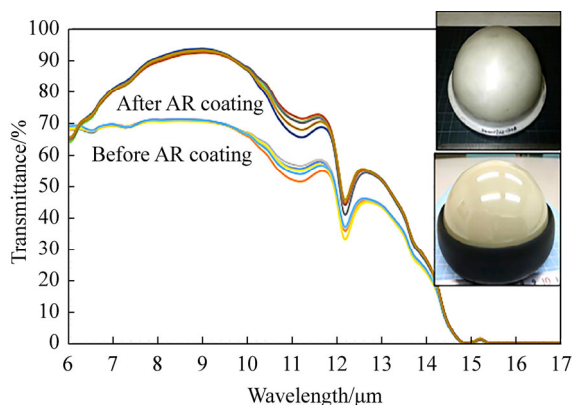


图 16 防反射(AR)镀膜前后透镜的透射率^[88]

Fig. 16 Transmittance of the lens before and after AR coating^[88]

4 中红外激光用 ZnS 透明陶瓷

相较于窗口用的透明陶瓷, 激光用 ZnS 透明陶瓷需要具有更高的质量, 如: 尽可能低的气孔率和杂质含量, 以降低光的散射和吸收损耗, 杂质的存在还会增加非辐射跃迁概率, 提高激光阈值; 同时要求材料尽可能的均匀, 避免由于折射率不同的微区导致的光学损耗。因此激光用 ZnS 透明陶瓷应具有更完善的结构和更高的化学纯度^[89–90]。

中红外激光一般指 2~5 μm 波段, 该波段的激光具有 2.0~2.5 μm 和 3.5~5.0 μm 2 个大气窗口, 可以实现对地物的遥感探测以及通讯、导航、目标追踪等; 该波段激光还处在分子指纹区, 在环境监测和医疗诊断方面具有重要作用。

20 世纪 90 年代, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的 DeLoach 和 Page 等^[91–92]提出 TM^{2+} : II-VI 材料可用作可调谐中红外激光器的增益材料, 并用 Co:MgF_2 激光器泵浦 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 实现了斜率效率约 20% 的激光输出。综合考虑热学、光学和光谱性能等, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 和 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 在中红外激光材料的研究最为广泛。目前 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器已实现 2~3 μm 波段百瓦级连续激光输出^[18], $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器已实现 3~5 μm 波段数十瓦的激光输出^[93], $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器在实现高功率、高能量中红外激光输出上具有广阔的发展前景^[94–95]。相较于 $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器的研究较为滞后, 并且将其应用于激光增益介质的报道并不多见, 主要是由于 ZnS 陶瓷中六方相的存在, 导致其光学质量的下降。

4.1 Cr^{2+} 和 Fe^{2+} 在 ZnS 基质中的光谱特性

Cr^{2+} 的能级结构中, ^5E 和 $^5\text{T}_2$ 2 个能级对激光跃迁起决定性作用。 Cr^{2+} 在 ZnS、ZnSe 基质中 $^5\text{E} \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ 跃迁对应的吸收谱和发射谱以及 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ $^5\text{E} \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ 跃迁的荧光寿命随温度的变化如图 17 所示^[11]。 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 宽吸收带范围在 1.4~2.1 μm 波段, 在此区间内有 Co:MgF_2 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 激光器、Er 光纤、InGaAsP/InP 半导体激光器等泵浦源可选择^[96]。 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 在 2~3 μm 具有宽带发射 ($\Delta\lambda_{\text{FWHM}} > 0.8 \mu\text{m}$), 最大发射截面积(约 10^{-18} cm^2)比稀土离子高 2 个数量级, 因此 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 适合用作高效率的超宽带可调谐激光器和超快脉冲激光器增益介质, 以及稀土离子掺杂被动调 Q 激光器的可饱和吸收体^[19]。 Cr^{2+} 在 ZnS 中的荧光寿命相对较短, 在 200 K 以上出现较明显的温度猝灭现象, 这是因为 ZnS 较高的声子能量所致, 但其室温荧光量子效率仍为 0.8 左

右, 可以实现室温激光输出^[97]。

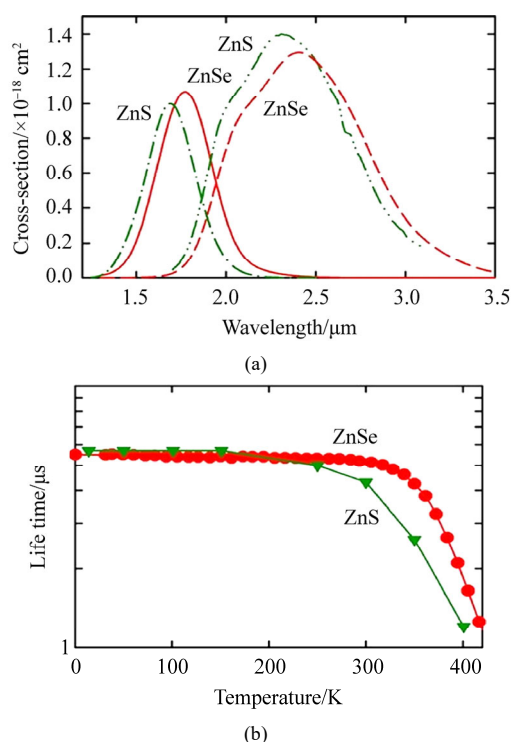


图 17 (a) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 吸收谱和发射谱; (b) 荧光寿命的温度依赖关系^[11]

Fig. 17 (a) Absorption and emission spectra of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ media; (b) The lifetime dependence on the temperature^[11]

Fe^{2+} 在 ZnS 、 ZnSe 基质中 $^5\text{E} \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ 跃迁对应的吸收谱和发射谱以及 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ $^5\text{E} \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ 跃迁的荧光寿命随温度的变化如图 18 所示^[11]。 Fe^{2+} 的光谱特性与 Cr^{2+} 类似, 但 Fe^{2+} 的离子半径小于 Cr^{2+} , 其在 ZnS 基质中吸收和发射峰相较 Cr^{2+} 显著红移。 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 的宽吸收带在 $3 \mu\text{m}$ 附近, 可供选择的泵浦源种类较少, 目前文献报道的可用泵浦源包括 Er^{3+} 固体激光器、Nd:YAG 二阶 Raman 位移激光器、 $\text{Cr}^{2+}:\text{II-VI}$ 激光器、HF 激光器等几种, 且目前尚无成熟的商业高功率固体激光器泵浦源^[11]。 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 具有宽带发射并具有高的发射截面(约 10^{-18} cm^2), 但其在液氮温度下即已出现温度淬灭, 由于严重的温度淬灭, $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 中红外激光器在室温下仅能通过增益转换模式实现有效振荡, 连续激光输出时则需要低温制冷^[19]。

4.2 $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 的透明陶瓷的制备及研究进展

$\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 的透明陶瓷的制备方法主要有热扩散法和热压烧结法 2 种。热扩散法是目前制备 $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ 多晶材料最常用的方法。根据扩散方式的不同可以分为: 自发成核物理气相扩散法(SPVT)、表

面沉积热扩散法、气相热扩散法。其制备方法的一般是通过脉冲激光沉积、气相沉积或者磁控溅射等方法在加工好的 CVD ZnS 基质表面上沉积一层 TM 金属硫化物(如 CrS)的薄膜或者用 TM 金属粉体包裹基质, 然后将其封装在高真空密封的石英管中, 在 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 扩散 $1 \sim 30 \text{ d}$ 获得 $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ 多晶材料; 另外一种常用的扩散方法是将 TM 金属硫化物粉体与基质分开, 分别放在真空石英管的 2 个位置进行热扩散^[12,19]。得益于 CVD 法制备的 ZnS 基质的光学质量以及扩散过程中的缺陷自修复, 采用扩散法制备的材料具有高光学质量^[98]。但是热扩散法存在 TM^{2+} 扩散速率低、制备周期长的问题, 目前可以热扩散同时采用 ^{60}Co 的伽马射线辐照、在 Zn 蒸汽中进行扩散或在高温高压下进行热扩散等方法来提高扩散速率, 以缩短制备周期^[99-100]。

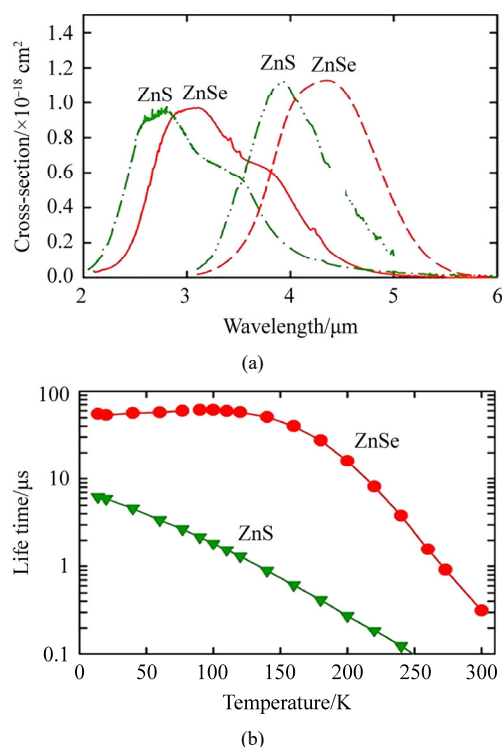


图 18 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 的吸收光谱和发射光谱(a)及荧光寿命的温度依赖关系(b)^[11]

Fig. 18 Absorption and emission spectra of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ media (a) and the lifetime dependence on the temperature (b)^[11]

通过热压烧结制备 $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ 的透明陶瓷中可以实现掺杂离子的均匀分布甚至浓度梯度设计, 并且易于实现结构设计进行更好的热管理^[101]。同时, 热压陶瓷的晶粒尺寸较小, 具有更优异的力学性能和抗热震性。此外, 热压烧结工艺还具备制备工艺简单、成本低、可大规模生产等优点。

美国阿拉巴马大学伯明翰分校的 Vasilyev^[102]、奥地利维也纳技术大学的 Sorokin^[103–105]和土耳其 Bilim 大学的 Demirbas 团队^[106]经过多年努力,逐渐发展了基于热扩散制备 $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ 多晶材料的成熟工艺,并已成功实现商业化,Vasilyev 制备的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 陶瓷如图 19 所示。美国 IPG 光电公司^[18]采用环形增益技术实现平均功率为 2 W、峰值功率低于准兆瓦的超快 $\text{Cr}:\text{ZnS}$ 振荡器,随后 2021 年,IPG 光电公司^[107]报道了第 1 个中心波长为 $2.4\ \mu\text{m}$ 超倍频飞秒多晶 $\text{Cr}:\text{ZnS}$ 激光器,当脉冲重复频率为 79 MHz 时,克尔透镜锁模激光器的平均功率为 1.4 W。俄罗斯物理研究所的 Firsov 等^[108]采用高温高压下进行 151 h 热处理制备了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 多晶材料,活性元素吸收能量的斜率和总效率值分别为 $\eta_{\text{slope}}=36\%$ 和 $\eta_{\text{abs}}\approx 26\%$ 。

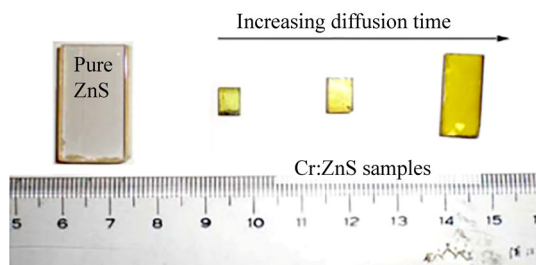


图 19 热扩散法制备纯 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 样品^[102]

Fig. 19 Samples of purity ZnS and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ prepared by a thermal-diffusion method^[102]

美国阿尔弗雷德大学的 Li 等^[109]报道了通过真空热压制备的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 透明陶瓷, $11.6\ \mu\text{m}$ 时最大透过率为 67%。中国科学院上海光学精密机械研究所 Wang 等^[110]采用热扩散法制备了 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 共掺的 ZnS 多晶材料,光致发光光谱显示在室温下 $1.56\ \mu\text{m}$ 激发下,中心为 $4\ \mu\text{m}$ 、宽度为 800 nm (FWHM) 的相对较强的宽发射带,并显示出有效的 $\text{Cr}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ 的能量转移过程。室温下测得的光致发光衰减约为 5 ms。其结果表明,Cr, Fe:ZnS 可以作为增益介质,在近红外区使用更方便的激光泵浦源,通过 $\text{Cr}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ 的能量传输在 $3.5\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 下工作。

中国科学院上海硅酸盐研究所 Chen 等^[98,111]采用镀膜热扩散法制备了高光学质量的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 多晶材料,对比了 CVD ZnS 和多光谱 ZnS 分别作为基质时对材料光学质量的影响。由图 20 可以看出,同样的掺杂浓度下,CVD ZnS 作为基质较多光谱 ZnS 的光学质量略有提高,归因于 CVD ZnS 扩散过程中的再结晶修复效应,但二者的发光强度没有明显差异。同机构的 Li 等^[11–112]也采用镀膜热扩散法制备

了 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 多晶材料,并在 Ho:YAG、Ho:LuAG、Ho:LuVO₄ 以及 Ho:YLF 激光器中应用,成功实现了窄脉宽、高功率的 PQS (被动调 Q 技术, Passively Q-switching) 激光输出。同时采用共沉淀法合成了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 纳米粉体,通过 HP 结合 HIP 后处理制备了高光学质量的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 透明陶瓷, $2.0\ \mu\text{m}$ 处的透过率为 40%, $5.0\ \mu\text{m}$ 处的透过率为 70%,这是目前已知的光学质量最优的热压 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ 透明陶瓷^[113]。

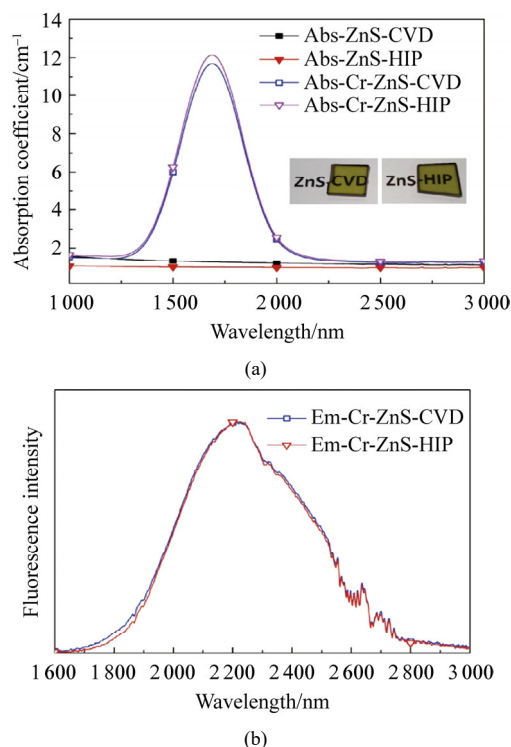


图 20 镀膜热扩散法制备的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 的实物图及(a)吸收和(b)发射光谱^[98]

Fig. 20 Photographs and absorption (a) and emission (b) spectra of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ samples prepared by thermal diffusion method^[98]

5 ZnS 透明陶瓷展望

自 1957 年美国柯达公司制备了第 1 块半透明的 ZnS 陶瓷以来,ZnS 透明陶瓷在过去的 70 年间得到了广泛的研究。随着国防、安防及民用领域如车辆夜视系统的红外成像仪和多光谱成像仪等需求的日益增长,在未来 ZnS 透明陶瓷还有很大的技术进步空间和空间。

在红外窗口用的 ZnS 陶瓷方面,随着现代战场环境日益复杂,对制导精确性要求的逐步提高,采用激光/红外双模复合制导的技术已经成为大势所趋。目前在 ZnS 透明陶瓷的光学性能、力学性能和抗腐蚀性能等方面还存在一些问题亟待解决: 1) CVD ZnS 透明陶瓷的制备工艺虽然比较成熟,也已

经成功实现商业化,但是 CVD 结合 HIP 后处理制备的 ZnS 透明陶瓷的力学性能较低,抗侵蚀性能也较差。Raytheon 公司^[15]曾试图通过表面和本体的处理来提高 CVD ZnS 陶瓷的抗侵蚀性,包括热扩散、离子注入、脉冲电子束退火和表面涂层等方法,但都没有很好的解决 CVD ZnS 陶瓷机械强度降低的问题,未来可以通过在 ZnS 陶瓷表面沉积类金刚石膜薄膜来提高其抗腐蚀性。2) HP-ZnS 透明陶瓷虽然其长波红外的透过率已经接近其理论值,但其 1 064 nm 激光波段的透过率还未超过 60%,后续研究可从热压烧结用 ZnS 粉体的制备如商用粉体的球磨破碎及提纯处理,以获得细粒度和纯度高的粉体,并通过硫化工艺调控粉体的 Zn/S 值,使粉体在真空热压烧结及 HIP 处理后保持 Zn/S 为 1。3) SPS-ZnS 陶瓷大部分还处于起步阶段,SPS-ZnS 陶瓷虽有保持小的晶粒尺寸的优势,但是还存在陶瓷的相对密度较低,长波透过率低于 70%。通过研究 SPS 烧结过程中模具与粉体之间的屏蔽层如钽箔或者碳化硅涂层等及使用屏蔽层后 SPS 烧结工艺的优化来解决。

在中红外激光材料用的 ZnS 透明陶瓷方面,对于中波红外激光用的 ZnS 透明陶瓷,在不降低样品透过率的基础上提高激活离子的有效掺杂浓度和结构均匀性,制备出高功率激光输出的激光陶瓷还需要深入探索。在 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 中, Cr^{2+} 易被氧化成 Cr^{3+} , 因此对于掺杂离子的价态稳定的研究还需完善优化。 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 共掺是解决 $\text{Fe}^{2+}:\text{II-VI}$ 材料泵浦源选择少的问题的有效手段。离子共掺粉体的合成及透明陶瓷的制备工作有待系统研究。

相信在未来,随着科研工作者的不断探索,将会逐渐加深对 ZnS 多晶材料的认识,制备出力学和光学性能兼备的 ZnS 透明陶瓷,以拓宽其在多波段高透窗口和中红外激光等方面的应用和发展。

参考文献:

- [1] 谢启明,李奕威,潘顺臣. 红外窗口和整流罩材料的发展和应用[J]. 红外技术, 2012, 34(10): 559–567.
XIE Qiming, LI Yiwei, PAN Shunchen. Infrared Technol, 2012, 34 (10): 559–567.
- [2] 余怀之. 红外光学材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 73–80.
- [3] FELDMANN C, JÜSTEL T, RONDA C R, et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application[J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(7): 511–516.
- [4] NODA D, HAGIWARA K, YAMAMOTO T, et al. Electron emission properties of ZnS-based thin-film cold cathode for field emission display[J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(6R): 4108.
- [5] JIA D D, GOONEWARDENE A, JIA W Y, et al. Sulfide phosphors for LED white light sources[J]. MRS Online Proc Libr, 2006, 916(1): 2–6.
- [6] JIN X H, DONG M J, KAN Y M, et al. Fabrication of transparent AlON by gel casting and pressureless sintering[J]. J Inorg Mater, 2023, 38(2): 193.
- [7] OSHIMA Y, NAKAMURA A, MATSUNAGA K. Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness[J]. Science, 2018, 360(6390): 772–774.
- [8] KITOU S, OSHIMA Y, NAKAMURA A, et al. Room-temperature plastic deformation modes of cubic ZnS crystals[J]. Acta Mater, 2023, 247: 118738.
- [9] PANDEY D, LELE S. On the study of the *f.c.c.*–*h.c.p.* Martensitic transformation using a diffraction approach—II. *H.c.p.* → *f.c.c.* transformation[J]. Acta Metall, 1986, 34(3): 405–413.
- [10] ZHANG H Z, HUANG F, GILBERT B, et al. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(47): 13051–13060.
- [11] 李超宇. $\text{TM}^{2+}:\text{ZnS}$ 中红外激光透明陶瓷的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
LI Chaoyu. Study on $\text{TM}^{2+}:\text{ZnS}$ transparent ceramics for mid-infrared laser[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [12] 陈媛芝, 张乐, 黄存新, 等. $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ 族中红外激光材料[J]. 化学进展, 2015, 27(5): 511–521.
CHEN Yuanzhi, ZHANG Le, HUANG Cunxin, et al. Prog Chem, 2015, 27(5): 511–521.
- [13] 陈鹏辉. 钇稳定氧化锆(YSZ)透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
CHEN Penghui. Fabrication and properties of yttria-stabilized $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})$ transparent ceramics[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [14] PARSONS W F. Optical materials research[J]. Appl Opt, 1972, 11(1): 43–49.
- [15] HARRIS D C. Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows[C]//Defense and Security Symposium. Proc SPIE 6545, Window and Dome Technologies and Materials X, Orlando, Florida, USA. 2007, 6545: 9–35.
- [16] MCCLOY J. International development of chemical vapor deposited zinc sulfide[C]//Defense and Security Symposium. Proc SPIE 6545, Window and Dome Technologies and Materials X, Orlando, Florida, USA. 2007, 6545: 36–47.
- [17] 岳宝毅. 双波段共口径复合制导位标指示器光学系统研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2019.
YUE Baoyi. Optical system design of dual-band common aperture compound guidance coordinator[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2019.
- [18] VASILYEV S, MOSKALEV I, MIROV M, et al. Recent breakthroughs in solid-state mid-IR laser technology[J]. Laser Tech J, 2016, 13(4): 24–27.
- [19] 李江, 田丰, 刘子玉. 中红外激光陶瓷的研究进展与展望[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(8): 1467–1487.
LI Jiang, TIAN Feng, LIU Ziyu. J Synth Cryst, 2020, 49(8): 1467–1487.
- [20] 甘硕文. 热压多光谱硫化锌制备工艺研究[D]. 津大学, 2013.
GAN Shuowen. Study on manufacturing technology of hot pressed

- multispectral ZnS[D]. Tianjin University, 2013.
- [21] XUE L A, RAJ R. Effect of hot-pressing temperature on the optical transmission of zinc sulfide[J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(5): 441–443.
- [22] CHEN P H, LI X Y, TIAN F, et al. Fabrication, microstructure, and properties of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) transparent ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(7): 1153–1162.
- [23] HUANG F, BANFIELD J F. Size-dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(12): 4523–4529.
- [24] HU H, ZHANG W H. Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles[J]. *Opt Mater*, 2006, 28(5): 536–550.
- [25] BECKER W G, BARD A J. Photoluminescence and photoinduced oxygen adsorption of colloidal zinc sulfide dispersions[J]. *J Phys Chem*, 1983, 87(24): 4888–4893.
- [26] WILLIAMS R, YOCOM P N, STOFKO F S. Preparation and properties of spherical zinc sulfide particles[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1985, 106(2): 388–398.
- [27] AKINC M, CELIKKAYA A. Synthesis and hot pressing of ZnS powders[C]//*SPIE Proceedings*, "Window and Dome Technologies and Materials. Orlando, FL, USA. SPIE, 1989: 60–70.
- [28] VOILES E T, CHUMBLEY L S, HAN Y, et al. TEM examination of heat-treated nanocrystalline ZnS[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(12): 3273–3276.
- [29] 李玉斌. 红外材料HP-ZnS晶体用粉末的处理法[J]. *人工晶体学报*, 2003, 32(4): 398–400.
LI Yubin. *J Synth Cryst*, 2003, 32(4): 398–400.
- [30] CHLIQUE C, MERDRIGNAC-CONANEC O, HAKMEH N, et al. Transparent ZnS ceramics by sintering of high purity monodisperse nanopowders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(10): 3070–3074.
- [31] DURAND G R, HAKMEH N, DORCET V, et al. New insights in structural characterization of transparent ZnS ceramics hot-pressed from nanocrystalline powders synthesized by combustion method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(10): 3094–3102.
- [32] YEO S Y, PARK C-S, HONG Y, et al. Synthesis and characterization of middle infrared transmission ZnS ceramics by heat treatment time[J]. *J Sens Sci Technol*, 2017, 26(5): 360–365.
- [33] LEE K T, CHOI B H, WOO J U, et al. Microstructural and optical properties of the ZnS ceramics sintered by vacuum hot-pressing using hydrothermally synthesized ZnS powders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(12): 4237–4244.
- [34] PARK C-S, YEO S Y, KWON T-H, et al. A study of middle infrared transparent properties of ZnS ceramics by the change of micro structure[J]. *J Korean Inst Electr Electron Mater Eng*, 2017, 30(11): 722–727.
- [35] CHOI B H, KIM D S, LEE K T, et al. Highly IR transparent ZnS ceramics sintered by vacuum hot press using hydrothermally produced ZnS nanopowders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(4): 2663–2673.
- [36] ABDI A, DAVAR F. Hot pressing sintering of zinc sulfide microsphere decorated with nanorods synthesized by the simple refluxing method[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(13): 21107–21119.
- [37] LI Y Y, ZHANG L H, KISSLINGER K, et al. Green phosphorescence of zinc sulfide optical ceramics[J]. *Opt Mater Express*, 2014, 4(6): 1140.
- [38] LI Y Y, TAN W, WU Y Q. Phase transition between sphalerite and wurtzite in ZnS optical ceramic materials[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2130–2140.
- [39] HARRIS N H, DOUGHERTY T K. Method for making low cost infrared windows: US5643505[P]. 1997–07–01.
- [40] GAO D, STEFANIK T S. Transparent zinc sulfide processed from nanocrystalline powders[C]//*SPIE Proceedings*, "Window and Dome Technologies and Materials XIII. Baltimore, Maryland, USA. SPIE, 2013: 87080L.
- [41] 甘硕文, 杨勇, 廉伟艳, 等. 热压硫化锌后处理改性研究及其高温特性分析[J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(8): 2435–2440.
GAN Shuowen, YANG Yong, LIAN Weiyan, et al. *Infrared Laser Eng*, 2015, 44(8): 2435–2440.
- [42] LI C Y, XIE T F, DAI J W, et al. Hot-pressing of zinc sulfide infrared transparent ceramics from nanopowders synthesized by the solvothermal method[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(1): 747–752.
- [43] LI C Y, PAN Y B, KOU H M, et al. Densification behavior, phase transition, and preferred orientation of hot-pressed ZnS ceramics from precipitated nanopowders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(9): 3060–3066.
- [44] LIU M Y, WANG S F, WANG C H, et al. Understanding of electronic and optical properties of ZnS with high concentration of point defects induced by hot pressing process: the first-principles calculations[J]. *Comput Mater Sci*, 2020, 174: 109492.
- [45] PIERSON H O. Fundamentals of chemical vapor deposition[M]//*Handbook of Chemical Vapor Deposition*. Amsterdam: Elsevier, 1992: 17–50.
- [46] KLEIN C A, DIBENEDETTO B, KOHANE T. Chemically vapor-deposited zinc sulfide infrared windows: optical properties and physical characteristics[C]//*23rd Annual Technical Symposium. Proc SPIE 0204, Physical Properties of Optical Materials, San Diego, USA. 1980, 0204: 85–94.*
- [47] KLOCEK P, STONE L E, BOUCHER M W, et al. Semiconductor infrared optical materials[C]//*1988 Technical Symposium on Optics, Electro-Optics, and Sensors. Proc SPIE 0929, Infrared Optical Materials IV, Orlando, FL, USA. 1988, 0929: 65–78.*
- [48] WILLINGHAM C B, PAPPIS J. Polycrystalline zinc sulfide and zinc selenide articles having improved optical quality: US4944900[P]. 1990-07-31.
- [49] LEWIS K L, ARTHUR G S, BANYARD S A. Hydrogen-related defects in vapour-deposited zinc sulphide[J]. *J Cryst Growth*, 1984, 66(1): 125–136.
- [50] 慈勇, 郑修麟, 刘正堂. 化学气相沉积法ZnS块材料的生长[J]. *无机材料学报*, 1997, 12(3): 346–350.
HAN Yong, ZHENG Xiulin, LIU Zhengtang. *J Inorg Mater*, 1997, 12(3): 346–350.
- [51] ZSCHECKEL T, WISNIEWSKI W, RÜSSEL C. Microstructure and texture of polycrystalline CVD-ZnS analyzed via EBSD[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(23): 4969–4974.
- [52] 付利刚, 苏小平, 余怀之, 等. 热等静压(HIP)对CVDZnS光学性能的影响[J]. *稀有金属*, 2003, 27(6): 706–708.
FU Ligang, SU Xiaoping, YU Huaizhi, et al. *Chin J Rare Met*, 2003, 27(6): 706–708.
- [53] SAVAGE J A, LEWIS K L, PITT A M, et al. The role of A CVD research reactor in studies of the growth and physical properties of zns infrared optical material[C]//*28th Annual Technical Symposium. Proc SPIE 0505, Advances in Optical Materials, San Diego, USA. 1984, 0505: 47–51.*
- [54] BISWAS P, KUMAR R S, RAMAVATH P, et al. Effect of post-CVD thermal treatments on crystallographic orientation,

- microstructure, mechanical and optical properties of ZnS ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 496(1/2): 273–277.
- [55] MCCLOY J, KORENSTEIN R. The effect of metal on the formation of multispectral zinc sulfide[C]//*SPIE Defense, Security, and Sensing. Proc SPIE 7302, Window and Dome Technologies and Materials XI*, Orlando, Florida, USA. 2009, 7302: 207–218.
- [56] MCCLOY J S, KORENSTEIN R, ZELINSKI B. Effects of temperature, pressure, and metal promoter on the recrystallized structure and optical transmission of chemical vapor deposited zinc sulfide[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(8): 1725–1731.
- [57] ZSCHECKEL T, WISNIEWSKI W, GEBHARDT A, et al. Mechanisms counteracting the growth of large grains in industrial ZnS grown by chemical vapor deposition[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(1): 394–400.
- [58] ZSCHECKEL T, WISNIEWSKI W, GEBHARDT A, et al. Recrystallization of CVD-ZnS during thermal treatment[J]. *Opt Mater Express*, 2014, 4(9): 1885.
- [59] 慈勇, 刘正堂, 张贵锋, 等. 制备中远红外用ZnS体材料的新方法[J]. *西北工业大学学报*, 1995, 13(1): 158–159.
HAN Yong, LIU Zhengtang, ZHANG Guifeng, et al. *J Northwest Polytech Univ*, 1995, 13(1): 158–159.
- [60] 慈勇, 郑修麟, 刘正堂. 沉积参数对CVD-ZnS块材料组织及力学性能的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 1997, 20(2): 39–45.
HAN Yong, ZHENG Xiulin, LIU Zhengtang. *Ordinance Mater Sci Eng*, 1997, 20(2): 39–45.
- [61] 霍承松, 杨海, 付利刚, 等. 大口径多光谱ZnS头罩的研制[J]. *红外与激光工程*, 2008, 37(4): 719–722.
HUO Chengsong, YANG Hai, FU Ligang, et al. *Infrared Laser Eng*, 2008, 37(4): 719–722.
- [62] 杨海, 霍承松, 余怀之, 等. 红外用CVD ZnS多晶材料的研制[J]. *应用光学*, 2008, 29(1): 57–61.
YANG Hai, HUO Chengsong, YU Huaizhi, et al. *J Appl Opt*, 2008, 29(1): 57–61.
- [63] 宋睿丰, 余怀之, 霍承松. CVDZnS热等静压(HIP)前后光学性能和显微结构的研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(4): 872–876.
SONG Ruifeng, YU Huaizhi, HUO Chengsong. *J Inorg Mater*, 2002, 17(4): 872–876.
- [64] 付利刚, 霍承松, 鲁泥藕. 原生CVDZnSe、CVDZnS晶体内Zn-H络合物含量不同的机理分析[J]. *红外与激光工程*, 2005, 34(1): 31–33.
FU Ligang, HUO Chengsong, LU Niou. *Infrared Laser Eng*, 2005, 34(1): 31–33.
- [65] YU H Z, SONG R F, HUO C S, et al. Relationship between inside defects and optical properties of CVDZnS[C]//*Proc SPIE 4231, Advanced Optical Manufacturing and Testing Technology 2000*, 2000, 4231: 224–230.
- [66] 付利刚, 霍承松, 张福昌, 等. 工艺参数对化学气相沉积硫化锌起拱的影响[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(6): 1596–1600.
FU Ligang, HUO Chengsong, ZHANG Fuchang, et al. *J Synth Cryst*, 2010, 39(6): 1596–1600.
- [67] 付利刚, 霍承松, 张福昌, 等. 化学气相沉积硫化锌中六方相形成机制及抑制方法分析[J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(6): 1100–1104.
FU Ligang, HUO Chengsong, ZHANG Fuchang, et al. *Infrared Laser Eng*, 2010, 39(6): 1100–1104.
- [68] WEI N G, YANG H, YANG D Y, et al. Recrystallization mechanism of abnormal large grains during long growth of CVD-ZnS[J]. *J Cryst Growth*, 2019, 517: 48–53.
- [69] LI D X, YANG J C, WEI N G, et al. Study on the effect of streak defects on properties of CVD ZnS[J]. *Opt Mater*, 2022, 134: 113132.
- [70] 吴绍华, 黄攀, 赵劲松, 等. 三温区梯度化学气相沉积ZnS制备[J]. *红外与激光工程*, 2021, 50(10): 180–185.
WU Shaohua, HUANG Pan, ZHAO Jinsong, et al. *Infrared Laser Eng*, 2021, 50(10): 180–185.
- [71] IWATA H, SUZUKI S, SASAKI Y. Iodine related grain growth in vapour deposited ZnS[J]. *J Cryst Growth*, 1992, 125(3–4): 425–430.
- [72] DEVYATYKH G G, GAVRISHCHUK E, YASHINA É. Effect of deposition conditions on the microstructure of CVD ZnS[J]. *Inorg Mater*, 1996, 32: 589–591.
- [73] SHCHUROV A F, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, et al. Effect of hot isostatic pressing on the elastic and optical properties of polycrystalline CVD ZnS[J]. *Inorg Mater*, 2004, 40(4): 336–339.
- [74] YASHINA E V, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B. Mechanisms of polycrystalline CVD ZnS densification during hot isostatic pressing[J]. *Inorg Mater*, 2004, 40(9): 901–904.
- [75] BREDIKHIN V I, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, et al. Optical losses in polycrystalline CVD ZnS[J]. *Inorg Mater*, 2009, 45(3): 235–241.
- [76] RAMAVATH P, MAHENDER V, HAREESH U S, et al. Fracture behaviour of chemical vapour deposited and hot isostatically pressed zinc sulphide ceramics[J]. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(15): 5030–5035.
- [77] RAMAVATH P, BISWAS P, KUMAR R S, et al. Effect of sphalerite to wurtzite crystallographic transformation on microstructure, optical and mechanical properties of zinc sulphide ceramics[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(3): 1039–1046.
- [78] WU S H, ZHAO J S, ZHAO Y J, et al. Preparation, composition, and mechanical properties of CVD polycrystalline ZnS[J]. *Infrared Phys Technol*, 2019, 98: 23–26.
- [79] SWAB J J, SHOULDERS W T. Equibiaxial flexure strength and fractography of long-wave infrared materials[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(15): 7059–7067.
- [80] MUNIR Z A, ANSELM-TAMBURINI U, OHYANAGI M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(3): 763–777.
- [81] HUANG Z Y, SHI Y, ZHANG Y T, et al. An effective strategy for preparing transparent ceramics using nanorod powders based on pressure-assisted particle fracture and rearrangement[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(12): 1976–1987.
- [82] CHLIQUE C, DELAIZIR G, MERDRIGNAC-CONANEC O, et al. A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS)[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(5): 706–712.
- [83] JUNG W K, HONG J W, CHOI D H. Effect of Mo metal foil shielding on infrared transmission of spark plasma sintered ZnS ceramics[J]. *J Ceram Process Res*, 2021, 22(1): 86–90.
- [84] CHEN Y Z, ZHANG L, ZHANG J, et al. Fabrication of transparent ZnS ceramic by optimizing the heating rate in spark plasma sintering process[J]. *Opt Mater*, 2015, 50: 36–39.
- [85] ISOGAI M, SANO M. Development of optical ceramic materials for infrared applications by optimizing sintering conditions[C]//*SPIE Defense + Security. Proc SPIE 10179, Window and Dome Technologies and Materials XV*, Anaheim, CA, USA. 2017, 10179: 117–126.
- [86] HONG J W, JUNG W K, CHOI D H. Effect of porosity and

- hexagonality on the infrared transmission of spark plasma sintered ZnS ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16285–16290.
- [87] BREGIROUX D, CEDELLE J. Spark plasma sintering of nanostructured ZnS ceramics: Grain growth control and improved hardness[J]. *Mater Sci Eng A*, 2021, 827: 142064.
- [88] ZAHABI S, JAMALI H, BAKHSHI S R, et al. Comparing infrared transmission of zinc sulfide nanostructure ceramic produced via hot pressure and spark plasma sintering methods[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(3): 1319–1327.
- [89] TIMOFEEVA N, BALABANOV S, LI J A. A review of Cr^{2+} or Fe^{2+} ion-doped zinc sulfide and zinc selenide ceramics as IR laser active media[J]. *Ceramics*, 2023, 6(3): 1517–1530.
- [90] MU L C, YANG J P, WANG J P, et al. Preparation of YAG transparent ceramics by epoxy resin modified spontaneous coagulation casting[J]. *J Inorg Mater*, 2022, 37(9): 941.
- [91] PAGE R H, DELOACH L D, WILKE G D, et al. Cr/sup 2 /-doped II-VI crystals: new widely-tunable, room-temperature mid-IR lasers[C]//LEOS '95. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1995 Annual Meeting. 8th Annual Meeting. Conference Proceedings. San Francisco, CA, USA. IEEE, 2002: 449–450.
- [92] DELOACH L D, PAGE R H, WILKE G D, et al. Transition metal-doped zinc chalcogenides: Spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1996, 32(6): 885–895.
- [93] MARTYSHKIN D V, FEDOROV V V, MIROV M, et al. High average power (35 W) pulsed Fe: ZnSe laser tunable over 3.8–4.2 μm [J]. 2015: SF1F.2.
- [94] RUDENKOV A, KALASHNIKOV V L, SOROKIN E, et al. High peak power and energy scaling in the mid-IR chirped-pulse oscillator-amplifier laser systems[J]. *Opt Express*, 2023, 31(11): 17820–17835.
- [95] BARH A, NUSSBAUM-LAPPING A, HEIDRICH J, et al. Single-cavity dual-modelocked 2.36- μm laser[J]. *Opt Express*, 2023, 31(4): 6475–6483.
- [96] 彭雅珮, 姜本学, 范金太, 等. 激光二极管直接抽运中红外固体激光材料综述[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(2): 7–27.
- PENG Yapei, JIANG Benxue, FAN Jintai, et al. Laser Optoelectron Prog, 2015, 52(2): 7–27.
- [97] MIROV S, FEDOROV V, MOSKALEV I, et al. Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II-VI semiconductors[J]. *J Lumin*, 2013, 133: 268–275.
- [98] CHEN M, CUI H M, LI W, et al. Reparative effect of diffusion process on host defects in Cr^{2+} doped ZnS/ZnSe[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 597: 124–128.
- [99] GAFAROV O, FEDOROV V, MIROV S. Enhancement of Cr and Fe diffusion in ZnSe/S laser crystals via annealing in vapors of Zn and hot isostatic pressing[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(11): 25–31.
- [100] KONAK T, TEKAVEC M, FEDOROV V V, et al. Electrical, spectroscopic, and laser characterization of γ -irradiated transition metal doped II-VI semiconductors[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(6): 777.
- [101] GALLIAN A, FEDOROV V V, MIROV S B, et al. Hot-pressed ceramic Cr^{2+} : ZnSe gain-switched laser[J]. *Opt Express*, 2006, 14(24): 11694.
- [102] VASILYEV S, SMOLSKI V O, PEPPERS J M, et al. High-power middle IR and long-wave IR frequency comb generators based on mode-locked polycrystalline Cr: ZnS lasers[C]//SPIE Photonics Europe. Proc SPIE 12142, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials Through Applications III, Strasbourg, France. 2022, 12142: 127–131.
- [103] TOLSTIK N, SOROKIN E, SOROKINA I T. Kerr-lens mode-locked Cr: ZnS laser[J]. *Opt Lett*, 2013, 38(3): 299–301.
- [104] SOROKINA I T, VODOPYANOV K L. Crystalline mid-infrared lasers[M]. Berlin, 2003: 262–358.
- [105] SOROKIN E, BUSHUNOV A A, TOLSTIK N, et al. All-laser-microprocessed waveguide Cr: ZnS laser[J]. *Opt Mater Express*, 2022, 12(2): 414.
- [106] DEMIRBAS U, SENNAROGLU A, SOMER M. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr^{2+} : ZnSe and Fe^{2+} : ZnSe[J]. *Opt Mater*, 2006, 28(3): 231–240.
- [107] VASILYEV S, MOSKALEV I, SMOLSKI V, et al. Kerr-lens mode-locked Cr: ZnS oscillator reaches the spectral span of an optical octave[J]. *Opt Express*, 2021, 29(2): 2458–2465.
- [108] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, et al. Room-temperature laser on a ZnS: Fe^{2+} polycrystal with a pulse radiation energy of 0.6 J[J]. *Laser Phys Lett*, 2016, 13(6): 065003.
- [109] LI Y Y, LIU Y, FEDOROV V V, et al. Hot-pressed chromium doped zinc sulfide infrared transparent ceramics[J]. *Ser Mater*, 2016, 125: 15–18.
- [110] WANG X Y, CHEN Z, ZHANG L H, et al. Charge state and energy transfer investigation of iron-chromium co-doped ZnS polycrystalline prepared by step-temperature diffusion for mid-infrared laser applications[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 3767–3771.
- [111] 陈敏. Cr^{2+} :ZnS/ZnSe中红外激光材料的制备技术和性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- CHEN Min. Fabrication and properties of Cr^{2+} :ZnS/ZnSe mid-infrared laser materials[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [112] LI C Y, CHEN H H, IVANOV M, et al. Large-scale hydrothermal synthesis and optical properties of Cr^{2+} : ZnS nanocrystals[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 13169–13175.
- [113] LI C Y, XIE T F, KOU H M, et al. Hot-pressing and post-HIP treatment of Fe^{2+} : ZnS transparent ceramics from co-precipitated powders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(5): 2253–2257.

Development and Application on ZnS Transparent Ceramics

LI Jiak¹, HAO Haobo^{1,2}, YUAN Qiang², CHEN Penghui^{2,3}, LI Jiang^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China; 2. Transparent Ceramics Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

ZnS is a kind of material with superior optical, mechanical and thermal properties from visible light band to long-wave infrared band (*i.e.*, 0.36–12 μm). It is widely used in infrared imaging, remote sensing, and guidance as well as other photoelectric systems. Also, ZnS is a semiconductor material with the widest band gap (3.6–3.9 eV) in the II–VI group compounds. ZnS materials can have superior luminescence properties by doping divalent transition metals (*i.e.*, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , and Fe^{2+}). It is widely used in mid-infrared solid lasers, light-emitting diodes, radar screens and fluorescent lighting.

Compared with ZnS single crystal, polycrystalline ZnS transparent ceramics can be used as main materials in commercial applications due to the advantages like short preparation cycle and easy preparation of coarse grain sizes. The preparation methods of transparent ZnS ceramics mainly include hot pressing (HP), chemical vapor deposition (CVD), chemical vapor deposition combined with hot isostatic pressing (HIP), and spark plasma sintering (SPS). ZnS transparent ceramics prepared by different methods have certain optical and mechanical properties differences. The transmittance of ZnS ceramics prepared by HP in the visible light band is not as high as that of multi-spectral ZnS ceramics prepared by CVD and HIP post-treatment. However, the oriented grain size of multi-spectral ZnS ceramics is larger. The growth of grain size leads to a significant decrease in the mechanical properties, and the preparation cycle of CVD-prepared ceramics is also longer. Therefore, this review mainly represented development on the optical and mechanical properties of ZnS transparent ceramics prepared by different methods and introduced the application of ZnS transparent ceramics in infrared windows and mid-infrared lasers. In addition, the future development of ZnS transparent ceramics was also prospected.

The physical and chemical properties of ZnS materials were described, including the phase structure, optical properties, and matrix characteristics of ZnS as a divalent transition metal (TM^{2+}) doping. The main parameters of ZnS transparent ceramics prepared by different processes were summarized. The application scenarios of ZnS transparent ceramics in infrared window materials and mid-infrared lasers were described. The development of HP-ZnS transparent ceramics, CVD-ZnS transparent ceramics, and SPS-ZnS transparent ceramics applied in infrared windows were represented, and the preparation methods were briefly introduced. The preparation of ZnS transparent ceramics for mid-infrared lasers was introduced. The Cr^{2+} and Fe^{2+} doped ZnS transparent ceramics were discussed, and the spectral characteristics of two different ions in ZnS matrix were analyzed. The preparation of $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$ transparent ceramics were discussed. In addition, this review also prospected future development of ZnS transparent ceramics in different application fields.

Summary and prospects:

1. Although the long-wave infrared transmittance of HP-ZnS transparent ceramics is close to its theoretical value, the transmittance of its 1 064 nm laser band does not exceed 60%, which makes it difficult to realize the application in dual-mode guidance. Most of the HP-ZnS transparent ceramics still have a certain amount of hexagonal phase and impurities, leading to a decrease in the short-band transmittance of HP-ZnS transparent ceramics.
2. Although the preparation process of CVD-ZnS transparent ceramics is relatively mature, which can be commercialized. The grain size of multi-spectral ZnS transparent ceramics increases to dozens of microns after HIP, resulting in low mechanical properties of the materials and poor corrosion resistance of multi-spectral ZnS.
3. Most SPS-ZnS ceramics are still in the initial stage. Although SPS-ZnS ceramics have an advantage of maintaining small grain size, they have a low relative density and a poor long-wave transmittance of less than 70%.
4. For ZnS transparent ceramics for mid-wave infrared laser, $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ can be mainly prepared by a thermal diffusion method. $\text{Cr}:\text{ZnS}$ achieves a laser output, but $\text{Fe}:\text{ZnS}$ does not achieve a laser output due to its low optical quality and lack of suitable pump source.

Since the first semitransparent ZnS ceramic was prepared in the 1950s, ZnS transparent ceramics have been extensively studied in the past 70 years. With the increasing demand for infrared imagers and multi-spectral imagers in the fields of national defense, security, and civilian fields such as vehicle night vision systems, there is still a challenge for technological progress and development of ZnS transparent ceramics in the future. In terms of ZnS ceramics for infrared windows, it is necessary to continue to optimize the powder preparation process, improve the chemical purity and phase purity of the powders, and regulate the Zn/S value, combined with HP and HIP to prepare multi-band high-transparent ZnS transparent ceramics. In the future, the mechanical properties of multi-spectral ZnS transparent ceramics can be further improved by coating and other technologies, and its application range can be expanded. The further optimization of the preparation process of SPS-ZnS ceramics is needed. In terms of ZnS transparent ceramics for mid-infrared laser materials, the effective doping concentration and structural uniformity of active ions are improved without reducing the transmittance of the sample, and a further exploration is needed to prepare ZnS ceramics with a high power laser output.

Keywords zinc sulfide transparent ceramics; multi-spectral zinc sulfide; hot-pressing; chemical vapor deposition; spark plasma sintering; mid-infrared laser materials