

Н.А. Кульчицкий<sup>1, 2</sup>, д. т. н., проф., А.В. Наумов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
<sup>2</sup> Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики  
 (Технический университет), г. Москва,  
<sup>3</sup> ООО "КВАР", г. Москва  
 E-mail: n.kulchitsky@gmail.com

## Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка

*Обсуждается современное состояние мирового рынка селенида цинка, дан анализ тенденций их развития. Рассмотрены особенности технологии роста кристаллов селенида цинка; проведен анализ характеристик получаемых материалов, приборов на их основе, а также основных производителей.*

**Ключевые слова:** селенид цинка, оптоэлектронные приборы, CVD-метод.

*The modern state of the world market of zinc selenide, analyse tendencies of their development are discussed. Peculiarities of technology of growth of crystals of zinc selenide; the analysis of the characteristics of the produced materials, devices on their basis, as well as major producers are reviewed.*

**Keywords:** zinc selenide, optoelectronic devices, CVD method

### Селенид цинка: свойства и области применения

Селенид цинка (ZnSe) — это светло-желтое твердое вещество, являющееся прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ при 25 °С. Селенид цинка в виде монокристаллов используется для изготовления оптических окон, линз, призм и зеркал, в частности, для ИК-техники. Диапазон пропускания — 0,5...22 мкм. Также ZnSe используется в качестве фокусирующей и проходной оптики, системах CO<sub>2</sub>-лазеров высокой мощности ( $\lambda = 10,6$  мкм). Поликристалл можно применять для создания выходных устройств в лазерах. Преимущество ZnSe перед другими ИК-материалами заключается прежде всего в том, что материал прозрачен в видимом диапазоне, что делает элементарной юстировку всех приборов с оптикой из ZnSe на видимой длине волны (например, 632 нм). Вследствие высокого показателя преломления селенид цинка требует нанесения просветляющего покрытия, в качестве которого применяют селенид цинка в виде порошков и крошки.

У монокристалла ZnSe наблюдается пьезоэлектрический эффект, который возможно использовать в акустооптике, но в настоящее время его использование ограничено научными целями, поскольку существуют более эффективные материалы для решения стандартных задач.

Легированный селенид цинка является люминофором для экранов электронно-лучевых и

рентгеновских трубок, сцинтилляторов, а также для фоторезисторов, дозиметров и счетчиков радиоизлучения. Нелегированный монокристаллический селенид цинка используется для изготовления источников голубого и синего цвета излучения, поликристаллический — пассивных элементов ИК-оптики.

Наиболее широкое распространение среди легированных материалов получили электролюминофоры, активированные медью, которые излучают в зеленой и голубой областях спектра. Также ZnSe легируют теллуром и хромом. Селенид цинка, легированный теллуром (ZnSe:Te), представляет собой сцинтиллятор с пиком излучения в 640 нм. По таким параметрам, как конверсионная эффективность, световой выход, послесвечение, гигроскопичность, ZnSe имеет преимущества перед другими сцинтилляционными материалами. Вследствие этого в массово используемых рентгеновских установках для неразрушающего контроля и инспекции багажа, в медицинских флюорографах и других аппаратах подобного назначения детекторами на базе ZnSe комплектуются низкоэнергетические (10...20 кэВ) линейки [1, 2]. Селенид цинка, легированный хромом (ZnSe:Cr), используется в качестве ИК-лазерного материала с излучением в 2,5 мкм.

Поликристаллический селенид цинка активно используется в приборах ночного видения, тепловизионных системах переднего обзора (FLIR-сис-

1. Потенциальные области использования селенида цинка

Состояние	Изготавливаемые элементы	Применение
Монокристалл	Материал лазерного качества ИК-оптика, выходные и входные окна Кристалл  Кристалл ZnS:Mn (5 %) на подложке Подложка	Лазерный микрочип среднего ИК-диапазона Полупроводниковые лазеры Акустооптический модулятор Электролюминофор, LED  Электронный прибор на ПАВ
Поликристалл	Материал для инфракрасной оптики	Тепловизионные системы переднего обзора (FLIR-системы)
Порошок, крошка	Сцинтилляционные детекторы Пленка  Пленка на прозрачной подложке CaF <sub>2</sub> (PbF <sub>2</sub> ) Порошок  Пленка на прозрачной подложке (например, графит) Пленка на стеклянной подложке	Детекторы альфа- и рентгеновского излучения Детекторы гамма- и рентгеновского излучения Двух- и трехслойное просветляющее покрытие  Компонент белого пигмента литопон Электролюминофор для рентгеновских трубок, сцинтилляторов Ультралегкие солнечные батареи

темы). Монокристалл селенида цинка используют в качестве подложек для детекторов (табл. 1).

**Методы получения селенида цинка**

Объемные образцы селенида цинка получают разными методами: выращиванием из расплава, горячим прессованием порошка, кристаллизацией из паровой фазы (PVD), химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [2]. В зависимости от используемого метода свойства материала могут существенно отличаться, что связано с влиянием условий получения материала на его структуру, примесный состав, наличие объемных дефектов и их концентрацию.

**Выращивание из расплава под давлением.** Наибольшее применение для выращивания ZnSe из расплава получил метод Бриджмена-Стокбаргера. В этом методе предварительно очищенный порошок селенида цинка помещают в автоклав и расплавляют при температуре до 1600 °С под давлением инертного газа 2...20 МПа, а затем контейнер с расплавом перемешают через зону с температурным градиентом. Возможно производство монокристаллов селенида цинка диаметром до 120 мм.

**Метод горячего прессования порошка.** Шихту в виде порошка селенида цинка с определенным размером зерна помещали в вакуумную печь между графитовыми прокладками и сдавливали с помощью пресса. Температура в печи составляла 800...1200 °С, давление — 0,1...0,3 ГПа.

Образцы ZnSe, полученные этим методом, обладали малым коэффициентом теплового расширения и неплохими механическими свойствами. Однако, несмотря на сравнительно малое содержание примесей, получить таким способом материал с хорошими оптическими свойствами не удалось.

В нашей стране метод горячего вакуумного прессования порошка селенида цинка в основном развивался в Государственном оптическом институте им. Вавилова (ГОИ) но, так же как и за рубежом, получить образцы с удовлетворительными свойствами исследователи пока не смогли.

**Кристаллизация из паровой фазы (PVD-метод),** или метод вакуумной сублимации и конденсации, представляется достаточно простым в аппаратном исполнении и позволяет выращивать образцы селенида цинка больших размеров с хорошими оптическими свойствами.

Рост поликристаллических пластин проводится в контейнере из углеродсодержащих материалов, в котором создается пониженное давление (около 10<sup>-3</sup> Па). Исходный селенид цинка испаряется из нижней камеры печи, температура в которой более 1000 °С. По высоте печи устанавливается температурный градиент (около 7 °С/см). Образующиеся пары проходят через фильтр, представляющий собой графитизированную сетку, и конденсируются в более холодной части камеры на подложке в виде плотных кристаллических осадков. Температура в зоне конденсации составляет 850...950 °С.

Полученный таким образом материал обладал практически всеми основными преимуществами поликристаллического селенида цинка и широко использовался в нашей стране под маркой ПО-4 (оптический поликристалл № 4). В ГОИ были созданы промышленные установки, позволяющие выращивать диски селенида цинка диаметром до 500 мм.

**Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод).** Методом химического осаждения из газовой фазы поликристаллический селенид цинка можно получить с использованием различных химических реакций, где в качестве ис-

точника цинка используются летучие галогениды, металлоорганические соединения цинка или элементарный цинк, а в качестве источника селена — селеноводород, элементоорганические соединения селена или элементарный селен.

Каждый из процессов получения селенида цинка имеет свои достоинства и недостатки. При проведении химического осаждения с использованием галогенидов в селенид цинка может попасть галоген, что ухудшает оптические свойства материала. Использование элементоорганических соединений селена вызывает загрязнение получаемого материала углеродом. Наиболее часто для получения ZnSe методом химического осаждения из газовой фазы используются элементарные цинк, диэтилцинк, селен, селеноводород. Возможность глубокой очистки исходных реагентов, которые являются легколетучими веществами, позволяет получать материал с содержанием примесей не более  $10^{-5}$  ат. %. Высокую чистоту селенида цинка, получаемого химическим осаждением из газовой фазы, могут обеспечить различные реагирующие вещества, однако однородность, оптические и механические свойства таких материалов существенно различаются.

**Метод получения селенида цинка с использованием элементоорганических соединений** по реакции взаимодействия диэтилцинка с селеноводородом (MOCVD-метод) развивался для получения тонких эпитаксиальных слоев. Структурное совершенство и низкое содержание примесей в монокристаллических пленках ZnSe позволяют предположить, что метод MOCVD имеет хорошие перспективы для получения массивных кристаллов селенида цинка. Кроме того, использование диэтилцинка, обладающего хорошей летучестью и высокой химической активностью, позволяет снизить температуру процесса до 200...500 °С и отказаться от использования газа-носителя, являющегося потенциальным источником загрязнений.

**Химическое осаждение селенида цинка из паровой фазы по реакции цинка с селеном.** Метод получения монокристаллов поликристаллов селенида цинка из паров элементарных цинка и селена привлекал исследователей прежде всего безопасностью и экологической чистотой. Также исследовался процесс образования ZnSe в системе Zn-Se-H-Ar в температурном интервале 480...800 °С при изменении давления от 0,7 до 6 кПа. Было обнаружено, что в зависимости от условий роста

образуется материал с различной структурой и морфологией.

Однако прямой синтез из паров цинка и селена в проточной системе не дал хороших результатов. Высококачественный мелкокристаллический селенид цинка удалось получить при замене селена на селеноводород. Для этого через источник селена пропускаться водород, взаимодействующий с селеном с образованием  $H_2Se$ , который далее доставлялся потоком водорода в зону образования ZnSe.

**Получение селенида цинка по реакции паров цинка и селеноводорода (цинк-гидридный метод).** Многие проблемы, связанные с получением крупногабаритных, однородных и высокопрозрачных образцов селенида цинка, удалось решить с помощью метода химического осаждения из газовой фазы с использованием паров цинка и селеноводорода. Несмотря на высокую стоимость, именно этот метод нашел за рубежом промышленное применение. В цилиндрической трубе, изготовленной из кварцевого стекла или металлических материалов, создается необходимый профиль температуры и пониженное давление. Внутри трубы размещаются реактор в виде прямоугольного параллелепипеда и ванна с цинком. Скорость испарения цинка регулируется изменением температуры. Пары цинка смешиваются с потоком аргона и поступают в реактор, куда подается селеноводород, предварительно также разбавленный аргоном. Температура в зоне реакции 600...800 °С, давление менее  $10^4$  Па.

Процесс химического осаждения ZnSe протекает внутри реактора, стенки которого химически инертны, термически стойки и не обладают адгезией к селениду цинка. Обычно в качестве подложки используют пластины из углеродсодержащих материалов (графита, стеклоуглерода).

Большинство разработанных в настоящее время методов позволяют получать поликристаллический селенид цинка с высокой прозрачностью в инфракрасной области спектра. Однако одним из общих недостатков получаемых материалов является наличие примесных и структурных дефектов. Основная проблема, возникающая при использовании ZnSe в силовой оптике, связана с наличием в нем различных типов объемных неоднородностей, вызывающих разрушение образцов при воздействии сфокусированного лазерного излучения.

Методом вытягивания из расплава можно получать кристаллы селенида цинка размером до 120 мм, однако размер образцов высокого оптического качества не превышает 40...60 мм. Основная трудность выращивания высокооднородного селенида цинка из расплава состоит в значительном количестве примесей, поступающих из материала аппаратуры, и образовании на границе кристаллизации большого количества пор. Кроме этого, в кристаллических слитках ZnSe большого диаметра при охлаждении возникают значительные термические напряжения, а образцы, вырезанные из этих слитков, обладают низкими механической прочностью и лазерной стойкостью. Так, при практически одинаковой величине поглощения на длине волны 10,6 мкм ( $\beta_{10,6} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ) образцы, полученные из расплава, имели примерно в 3 раза более низкую лазерную прочность при испытании в импульсном режиме генерации CO<sub>2</sub>-лазера по сравнению с образцами, полученными CVD-методом. В настоящее время основное применение метод находит при выращивании монокристаллов ZnSe, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se, ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, используемых в опто- и микроэлектронике, например, в качестве высокоэффективных полупроводниковых сцинтилляторов.

Образцы ZnSe, выращенные методом горячего прессования порошка, содержат значительное количество как структурных, так и примесных дефектов и существенно уступают по величине оптических потерь образцам, полученным другими методами. Имеющийся уровень потерь таких образцов на длине волны 10,6 мкм составляет  $10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что практически на три порядка хуже, чем для CVD-образцов. Поэтому, несмотря на низкое содержание примесей и хорошие механические свойства, прессованный селенид цинка в настоящее время не применяется в ИК-оптике.

Существует целый ряд применений, где возможно использование поликристаллического селенида цинка, полученного кристаллизацией из пара. Несмотря на высокую дефектность и более низкие оптические и механические характеристики по сравнению с CVD-материалом, он широко применялся до недавнего времени в ИК-спектроскопии для изготовления защитных окон устройств, регистрирующих температуру объектов окружающей среды и эксплуатирующихся в обычных (не экстремальных) условиях.

Метод вакуумной конденсации используется также для получения высококачественных монокристаллов ZnSe небольшого диаметра.

Мелкокристаллический MOCVD-ZnSe, обладающая высокими механическими свойствами (прочность на разрыв примерно в 2 раза выше, чем в CVD-материале), уступает монокристаллическому и CVD-ZnSe по своим оптическим характеристикам. Лучшая опубликованная величина коэффициента поглощения такого материала на рабочей длине волны CO<sub>2</sub>-лазера составляет  $10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . Образцы MOCVD-ZnSe обладают не только более высоким по сравнению с монокристаллами поглощением, но и значительным рассеянием в видимом диапазоне длин волн. Таким образом, несмотря на широкое использование пленок MOCVD-ZnSe в микроэлектронике, этот материал в виде массивных образцов пока не нашел применения в проходной ИК-оптике, что связано с его более низкими оптическими характеристиками.

Методом химического осаждения из газовой фазы с использованием паров цинка и селеноводорода удается получить поликристаллический селенид цинка с малым содержанием примесей. Несмотря на наличие различного рода неоднородностей и дефектов структуры, этот материал по совокупности своих оптико-механических характеристик превосходит ZnSe, получаемый другими методами, что делает CVD-метод наиболее перспективным для синтеза образцов [2, 5].

### Рынок CVD ZnSe

ИК-устройства с оптикой из селенида цинка покрывают широкий круг применений как в гражданской, так и военной сферах. Спрос на приборы инфракрасного спектрального диапазона со стороны оборонного сектора составляет порядка 70 % от общего спроса на данные устройства. Среди применений оборонного назначения можно назвать авиационные, морские, наземные ближнего и среднего ИК-диапазона и тепловизионные системы слежения, как независимо используемые, так и встроенные в технику военного назначения. Тепловизионные и ИК-приборы активно входят в бытовое пользование в разных странах. Перспективными считаются разработки в области автомобильной, энергетической и нефтегазовой промышленности. В последние годы неоднократно появлялись системы

2. Рынок ZnSe в 2002—2014 гг.

Годы	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Объем рынка, т	22,3	26,4	31,4	32,9	35,4	40,3	46,6	62,7	64,6	67,5	70,9	74,4	88,2
Цена, долл/кг	1290	1294	1298	1299	1303	1312	1321	1023	1066	1150	1162	1170	1175

ночного видения для автомобилей. Эти системы могут дать в ближайшие годы мощный толчок развитию рынка [4].

Интерес к селениду цинка появился в начале 80-х годов прошлого века, когда начался поиск материалов, прозрачных в инфракрасном диапазоне спектра и, в первую очередь, на длине волны 10,6 мкм. Излучение именно этой длины волны испускали появившиеся в 70-е годы CO<sub>2</sub>-лазеры. Работа над созданием лазерной аппаратуры активно велась в США и в СССР для создания оружия нового типа. Одна из проблем заключалась в создании прозрачных для ИК-излучения окон, через которые энергетический луч мог быть выведен из замкнутого контура лазера в заданном направлении с минимальными потерями мощности. Нужно было найти материал не только прозрачный, но и обладающим низким внутренним поглощением излучения, механически прочный, стойкий к воздействию атмосферы и высоких температур. В СССР к решению этой проблемы были подключены Государственный Оптический институт им Вавилова (г. Москва), Институт химии высокочистых веществ (г. Нижний Новгород) институт "ГИРЕДМЕТ" (г. Москва) и ВНИИ "Монокристаллов" (г. Харьков).

Помимо регистрации сигнала для оборонных, коммерческих и бытовых назначений, немалую долю рынка составляют приложения генерации излучения данного спектрального диапазона. В последние годы рынок технологических CO<sub>2</sub>-лазеров составил более 1 млрд долл. США. Использование поликристаллического ZnSe в CO<sub>2</sub>-лазерах обусловлено рядом уникальных характеристик материала (низким поглощением на длине волны генерации и высокой лучевой стойкостью). Данные характеристики допускают использование материала в мощных технологических лазерных системах.

Из множества оптических материалов, используемых для производства ИК-оптики, значительная доля рынка в денежном выражении приходится на цинк-селенидовую оптику [1, 3, 4].

Ожидаемый ежегодный рост рынка ИК-устройств для гражданских применений в

2014...2016 гг. составит 17 %. На настоящий момент наблюдается увеличение спроса на приборы среднего и теплового ИК-диапазона. Отмечено значительное увеличение объемов рынка ИК-устройств за счет расширения круга областей применения и выход на рынок приборов ИК-диапазона гражданского назначения. На протяжении последних 10 лет тенденция роста спроса на ZnSe на рынке сохраняется. Объем мирового рынка оптических материалов из селенида цинка на сегодня составляет около 80 т в натуральном выражении и более 90 млн долл. — в денежном (табл. 2). Объем внутреннего российского рынка значительно меньше — в натуральном выражении не превышает 1,5...2 т.

**Структура рынка и ее особенности**

Рынок оптических элементов сегментируется в трех отношениях: товарном по "назначению" продукции (Laser Grade и FLIR Grade), товарном по размерам элементов и географическом аспекте. Требования, предъявляемые к материалам ИК-оптики, зависят от целевого назначения оптических элементов, которые изготавливаются из этих материалов. Так, для проведения бесконтактного контроля температуры различных объектов в системах обнаружения и оповещения, следящих системах, ИК-окнах летательных аппаратов необходимо использование материалов с хорошей прозрачностью в областях 1...6 и 8...14 мкм, в которых земная атмосфера пропускает ИК-излучение. Кроме того, материал должен обладать хорошими механическими свойствами. Для силовой ИК-оптики требуются материалы с низким коэффициентом поглощения (менее 10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup>).

Универсального материала, который полностью удовлетворял бы всем необходимым требованиям ИК-техники, не существует. Вероятно, оптические элементы из алмаза могли бы решить большинство имеющихся проблем, но из-за высокой стоимости они применяются в единичных случаях. Одним из наиболее перспективных ИК-материалов, широко используемых в настоя-

щее время, является селенид цинка благодаря малому поглощению в ИК-диапазоне длин волн и хорошим механическим свойствам.

Основное применение ZnSe находит при изготовлении оптических элементов мощных CO<sub>2</sub>-лазеров. Для этих целей за рубежом используется селенид цинка марки LASERTRAN (торговое название марки, он же — Laser-Grade, в дальнейшем используются оба термина), а его годовая потребность, по оценкам зарубежных экспортеров, составляет 60...70 т ZnSe.

Селенид цинка применяется также при конструировании оптических элементов различных спектральных приборов и ИК-объективов, защитных окон специальных устройств, принимающих тепловые сигналы в широком спектральном диапазоне, и т. д. Для этих целей за рубежом изготавливается селенид цинка марки INFRATRAN (торговое название марки, то же FLIR-Grade или ИК-качества, в дальнейшем используются все эти термины) (табл. 3).

Как видно из табл. 3, требования к оптическим свойствам селенида цинка марки LASERTRAN существенно ниже. Это связано с тем, что мощность проходящего через оптический элемент излучения в этом случае небольшая и допускаются более высокие потери, обусловленные поглощением и рассеянием электромагнитного излучения.

**3. Свойства селенида цинка, применяемого в лазерной (LASERTRAN) и инфракрасной (INFRATRAN) оптике [2]**

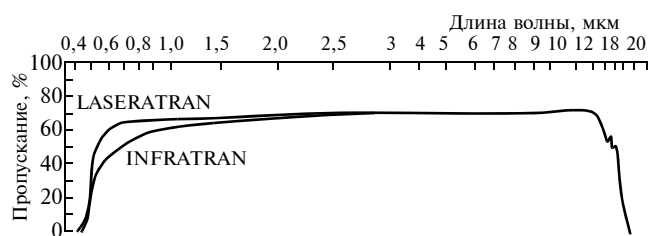
Марка селенида цинка	LASERTRAN	INFRATRAN
Коэффициент поглощения на $X = 10,6$ мкм, $\text{см}^{-1}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 7 \cdot 10^{-3}$
Собственное оптическое пропускание на $X = 10,6$ мкм для образцов толщиной 6 мм	$> 99,97$	$> 99,9$
Границы 10 %-ного оптического пропускания, мкм	0,5...22	
Лучевая прочность для импульсного режима работы CO <sub>2</sub> -лазера, Дж/см <sup>2</sup>	$> 20$	Не нормируется
Неоднородность показателя преломления на $\lambda = 0,6328$ мкм	$< 5 \cdot 10^{-6}$	Не нормируется
Наличие включений	Отсутствие видимых включений	Допускаются включения размером менее 100 мкм
Температура плавления, °C	1520 ± 15	
Коэффициент термического расширения, K <sup>-1</sup>	$7,6 \cdot 10^{-6}$	
Средний размер зерна, мкм	50—70	
Предел прочности на изгиб, МПа	50	
Твердость по Кнупу, МПа	1500	

На рис. 1 представлены спектры пропускания образцов селенида цинка указанных марок толщиной 6 мм. Что касается механических свойств, то требования к ним довольно высокие для обеих марок ZnSe. Известно, что прочностные характеристики поликристаллических материалов (критическое напряжение сдвига, предел текучести, прочность на разрыв и т. д.) существенно выше, чем монокристаллических и возрастают с уменьшением размера зерна поликристалла. Необходимые механические свойства селенида цинка достигаются получением поликристаллического материала с мелкозернистой структурой [2, 6].

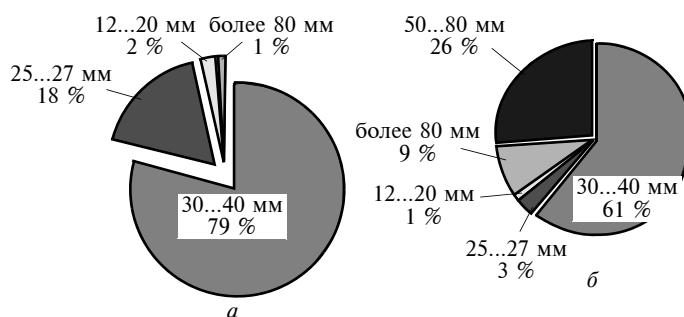
Как отмечалось выше, по величине неоднородностей и примесей принята сегментация оптических материалов из селенидов цинка на материалы лазерного качества LASERTRAN (при коэффициенте поглощения  $\beta_{\text{пред}} \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) и ИК-качества INFRATRAN (при коэффициенте поглощения  $\beta_{\text{пред}} \leq 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и размере примесей  $\leq 0,1$  мм).

На рынке ZnSe лазерного качества выделяются группы товаров по характерному размеру заготовок (диаметру). Соотношение спроса на данные товары в товарном и денежном выражении представлено на рис. 2.

Сегмент крупных заготовок ( $> 50$  мм) в денежном выражении занимает большую долю рынка



**Рис. 1. Спектр пропускания образцов селенида цинка толщиной 6 мм марок LASERTRAN и INFRATRAN [2]**



**Рис. 2. Сегментация рынка оптических материалов из ZnSe лазерного качества по характерному размеру заготовок в товарном (а) и денежном (б) выражении соответственно**

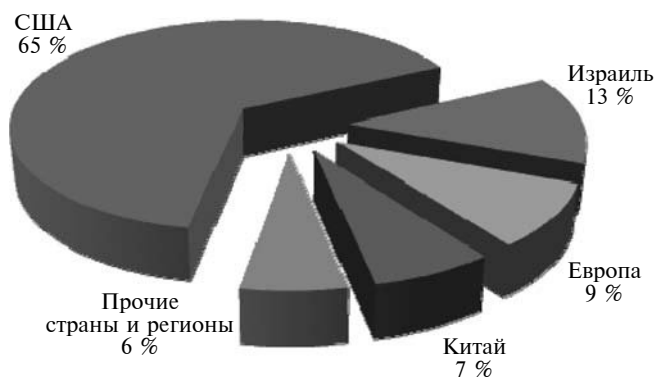


Рис. 3. Региональное распределение потребления CVD-ZnSe

вследствие большей массы отдельных заготовок. В свою очередь, удельная весовая стоимость (1 г) оптического материала из ZnSe в меньших заготовках выше из-за сложностей обработки.

Наиболее востребованными на сегодняшний момент являются заготовки диаметром 40 мм, также прослеживается долгосрочная тенденция смещения спроса в сторону заготовок с диаметром 50 мм. Заготовки размером свыше 80 мм изготавливаются на заказ, что сопровождается договорным ценообразованием — как правило, цена возрастает в геометрической прогрессии в зависимости от диаметра заготовки.

CVD-ZnSe потребляется всеми развитыми странами и многими странами третьего мира, прежде всего из Юго-Восточной Азии. К крупнейшим потребителям относятся компании, производящие комплектующие для технологических лазерных установок на основе готовых оптических элементов из CVD-ZnSe (рис. 3). В свою очередь, такие оптические элементы производит корпорация II—VI (Saxonburg, PA) и многие оптические фирмы в Европе, США, Китае, России.

Другую, меньшую, группу потребителей материала образуют компании, производящие различные FLIR-системы, устройства ИК-диапазона. В списке основных потребителей CVD-ZnSe более 400 компаний.

Сделанные оценки относятся к зарубежному рынку. Что касается российских потребителей, то в настоящее время отмечается рост интереса к материалу качества Laser-Grade для технологических лазеров. В то же время существует тенденция роста внутреннего российского рынка крупноразмерного FLIR-материала, прежде всего за счет военных заказов [1, 6].

Рынок элементов FLIR-качества является менее привлекательным, если оценивать его с позиций объема, то он составляет около 17...19 млн долл. США. В случае FLIR-применений у селенида цинка существуют конкуренты: менее качественные, но имеющие меньшую стоимость — NaCl, KCl, AgCl, KRS-5, KRS-6, ZnS.

Селенид цинка лазерного качества в виде пластин, линз и заготовок оптических материалов потребляется высокотехнологичными компаниями всех передовых стран (Европы, Северной Америки, Австралии) и некоторыми странами Азии, Южной и Латинской Америки. Оптические элементы производятся компаниями II—VI Infrared, Rohm&Haas (в настоящее время входит в группу Dow Chemical), а также многочисленными оптическими предприятиями в Европе, США, России, Китае, Австралии из поставляемого посредниками и указанными производителями материала (рис. 4).

Большая часть компаний, представленных на данном рынке, представляет собой вертикально-интегрированные структуры, объединяющие в себе предприятия нескольких уровней пердела.

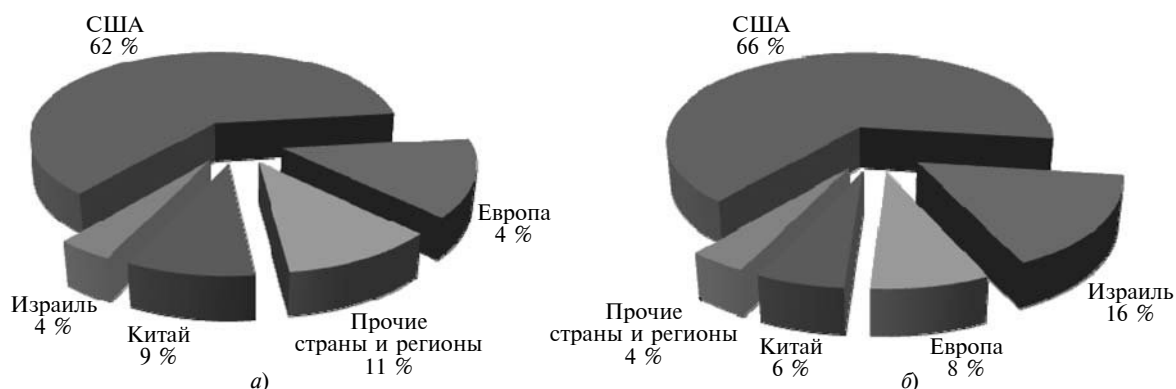


Рис. 4. Региональное распределение потребления ZnSe в сегментах FLIR- (а) и лазерного (б) качества соответственно

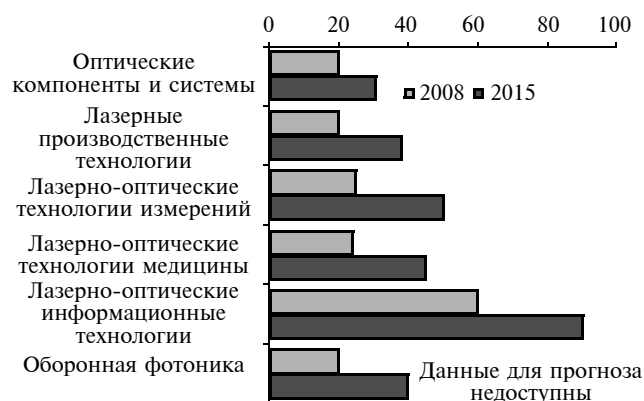


Рис. 5. Мировой рынок лазерной фотоники в 2008 г. и прогноз на 2015 г.

Прямые оценки рынка лазерной оптики на основе селенида цинка в литературе отсутствуют. По данным Лазерной ассоциации России, в 2008 г. мировой рынок лазерной продукции, включая лазерную оптику, составлял около 170 млрд евро, в 2015 г. емкость мирового рынка лазеров превысит, как ожидается Европейской комиссией, 300 млрд евро (рис. 5). Выделить из этого объема долю рынка лазерной оптики достаточно сложно. В лазерах мощностью 3,5 кВт время наработки оптических элементов составляет около 1500 ч, а в лазерах мощностью 20 кВт и более оно сокращается более чем на порядок. Лазерная оптика и особенно линзы на выходе лазерного луча требуют частой замены, то есть лазерная оптика является расходным материалом [7].

Основными компаниями на мировом рынке по производству мощных CO<sub>2</sub>-лазеров являются: Photon Sources — в настоящее время часть Lumonics (Ontario, Canada), Coherent (Santa Clara, CA), II—VI (Saxonburg, PA), Laser Power Corp. (San Diego, CA), Coherent, Sumitomo (Osaka, Japan), Rocky Mountain Instruments (Longmont, CO), and V & S Scientific (Potters Bar, UK). Две компании США — II—VI (Saxonburg, PA), Laser Power Corp. (San Diego, CA) — контролируют около 50 % рынка.

Основным производителем в мире селенида цинка и оптики на его основе является компания II—VI (Saxonburg, PA). По оценкам, годовая производительность CVD-ZnSe может достигать нескольких десятков тонн. Другие производители — Phoenix Infrared (Lowell, MA), Corning (NY), Exotic Electro-Optics (Murrieta CA), Cradley Crystals(USA), Laser Optex (Beijing, China), Ultiquest Technologies (Shanghai, China), Ningbo Yin-

zhou Huajing Photoelectric Plastic Co. (Ningbo, China). Оценить объем производства китайских производителей не представляется возможным.

Стоимость на рынке заготовки из CVD-ZnSe в зависимости от качества составляет от 1,4 до 2,0 долларов за грамм. Стоимость оптических компонентов (линз, окон, зеркал) — в 5...10 раз выше. Исходные материалы, используемые при производстве селенида цинка, — селен и цинк (чистотой 99,5...99,9 %), составляют не более 2 % от стоимости готовой продукции и присутствуют в достаточном количестве как на российском, так и на мировом рынке [4, 5].

Основной потребитель продукции на внутреннем рынке — Министерство обороны РФ. Потребность военных приложений в материале демонстрирует рост, и в 2014 г. и последующих может возникнуть некоторый дефицит на российском внутреннем рынке. Ряд процессов, происходящих на российском гражданском рынке селенида цинка, свидетельствуют о том, что ситуация на нем также меняется. Во-первых: в Россию поступает большое количество оборудования по материалобработке (резка, сварка, разделка отверстий в труднодоступных местах, раскройка листовых материалов), а также используемого в медицине и научных исследованиях, в состав которого входят энергетические лазеры. Оптика лазерных систем имеет ограниченный срок эксплуатации. Объем деталей, требующих замены, стремительно растет, тем самым создавая объективные предпосылки роста российского рынка. Во-вторых: об оживлении спроса на изделия из селенида цинка свидетельствует появление новых производителей собственно материала и оптики. В-третьих: ряд оптико-механических производств, входящих в госкорпорацию "Ростехнологии", занимаются разработкой FLIR-систем, в частности тепловизоров. Специалисты оценивают ожидаемые объемы потребления в этом секторе рынка на уровне 5...10 т в год в ближайшие 2—3 года с дальнейшим ростом. Все это создает объективные предпосылки развития производства. В России в настоящее время несколько компаний занимаются производством CVD-ZnSe и изделий из него: ООО "НН ОПТИКА" и R'AIN Optics (г. Нижний Новгород), ОАО "Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИИ "ГОИ им. С.И. Вавилова" (входит в концерн "Швабе"), ЗАО "ИНКРОМ", Алкор Текнолоджиз (Alkor Techno-



logies), ЗАО "Тидекс" (Санкт-Петербург), ООО "Германий и приложения", ООО "Электростекло", ООО "МакроОптика" (г. Москва).

Группа компаний R'AIN Group запускает под Нижним Новгородом современный завод по производству селенида и сульфида цинка. Данное предприятие образовано на основе нижегородской научно-производственной компании "НН Оптика" и является важным шагом на пути избавления важнейших узлов высокотехнологического оборудования от зависимости от зарубежных комплектующих. Мощности предприятия, по оценкам аналитиков компании, позволяют покрыть 90 % потребностей российской оборонной промышленности в данном сегменте и более 30 % гражданского сектора.

Библиографический список

1. **Кульчицкий Н.А., Наумов А.В.** О современном состоянии рынка селена и соединений на его основе // Цветная металлургия. 2010. № 4. С. 37–44.
2. **Гавришук Е.М.** Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1031–1049.
3. <http://minerals.usgs.gov>.
4. **Butterman W.C., Brown R.D.** "Selenium" // U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Open File Report OF-03-018. 2004.
5. **Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М.** Редкие и рассеянные элементы // М.: МИСиС, 2003. Т. 3.
6. **Витков В.С., Кульчицкий Н.А., Сокольский В.А.** Поликристаллический CVD-ZnSe для ИК-оптики // Тезисы докладов XXI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. 25–28 мая 2010. М. С. 166.
7. **Ковш И.Б.** Лазерная ассоциация и технологическая платформа "Фотоника" // Лазер-Информ. 2011. Вып. № 7 (454). С. 1–4.



ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ

## ПЕЧИ ЛИТЕЙНЫХ ЦЕХОВ

учебное пособие

А.И. Маляров

2014 г. Объем 256 с. Формат 60x88 1/16 Переплет ISBN 978-5-94275-735-9 Цена 400 р.



Изложены основы металлургической теплотехники применительно к печам литейного производства. Рассмотрены современные конструкции плавильных и нагревательных печей.

Допущено Учебно-методическим объединением вузов по университетскому политехническому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 150700 "Машиностроение", профиль "Машины и технология литейного производства".

Приобрести книгу в издательстве можно, прислав заявку:

по почте: 107076, г. Москва, Стромьинский пер., 4; по факсу: (499) 269-48-97; по e-mail: realiz@mashin.ru  
Дополнительная информация по телефонам: (499) 269-52-98, 269-66-00 и на сайте WWW.MASHIN.RU