ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 4 (2003) С. 749-753

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 4 (2003) P. 749-753

УДК 536.46.621

ISSN 1729-4428

С.В. Козицький, В.П. Писарський[1], Д.Д. Поліщук[1]

Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу

Національна морська академія,
вул. Дідріхсона, 8, Одеса, 65029 Email: mech@ma.odessa.ua,
[1]Національний університет ім. І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65000 Email: Pysvitp @ te.net.ua,
Email: Vovchyk@ukr.net

Досліджений механізм реагування та утворення полікристалічних зразків ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Матеріал утворюється в реакторі, заповненому інертним газом, шляхом поширення хвилі хімічного реагування по суміші порошків Zn та S. Хвиля хімічного реагування приводить до плавлення компонент, а тиск забезпечує їх реагування в рідкій фазі. Величина тиску в реакторі впливає на повноту реагування та якість синтезованих зразків ZnS. Якісні полікристалічні зразки можна отримати при тиску більше 4 Мпа. Синтезований матеріал є полікристалічним сульфідом цинку з повнотою перетворення 99-99,5%. В отриманих зразках механізми люмінесценції аналогічні з механізмами індукованого випромінювання монокристалів, що вказує на можливість використання СВС- ZnS, як люмінесцентного матеріалу.

Ключові слова: сульфід цинку, шихта, порошки, самопоширюваний високотемпературний синтез, тиск, люмінесценція, полікристали.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

I. Вступ

Сульфід цинку широко застосовується в люмінесцентній промисловості, оскільки має найбільшу ширину забороненої зони серед сполук A_2B_6. Традиційні методи отримання ZnS [1] енергомісткі, вибуховонебезпечні та екологічно шкідливі. Автори [2] застосували метод самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) [3] для отримання полікристалічних зразків цієї сполуки. В даній роботі приводяться результати дослідження механізмів реагування та утворення ZnS при застосуванні методу СВС.

II. Механізм реагування суміші Zn та S

Перш за все, нас цікавили температури, починаючи з яких в нагрітій суміші виникає швидке протікання процесу в режимі самопідтримуваного реагування. Для визначення необхідних умов інтенсивного реагування проводили такий дослід: зразок спресованої шихти із гомогенизованої стехіометричної суміші порошків Zn та S дисперсністю ~ 10 мкм на тонкому підвісі вводили в потік нагрітого інертного газу, який утворювала трубчата електрична піч.

Тепло, яке поступає в суміш, призводить спочатку до плавлення сірки ($T \approx 400$ К) і починається реакція гетерогенної взаємодії рідкої сірки з твердими частинками Zn та ZnS, який покриває ці частинки стандартного порошку ПЦ-1. При подальшому нагріванні при досягненні температури $T \approx 700$ К плавиться Zn, що зумовлює суттєве збільшення реакційної поверхні між обома рідкими фазами. Як показує дослід, в інертному середовищі в інтервалі температур 720-870 К спостерігаються яскравий спалах суміші, після чого починається горіння [4]. З початком самопідтримуваного реагування Zn та S швидко зростає температура до 2000 К.

Зауважимо, що при атмосферному тиску реагування суміші Zn та S у хвилі горіння супроводжується інтенсивним виділенням газів. Це зумовлює порушення стехіометрії, а на поверхні реактора, де проводився синтез, осідають порошки субмікронних розмірів. Тому застосування методу СВС для отримання ZnS вимагає вивчення поведінки суміші Zn та S при підвищених тисках, з метою переведення реакції утворення кінцевого

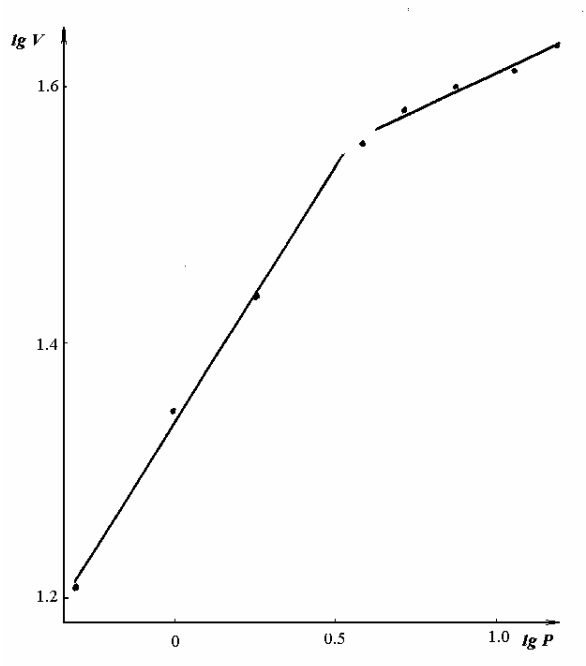

Рис. 1. Залежність швидкості поширення автохвилі синтезу від тиску в реакторі.

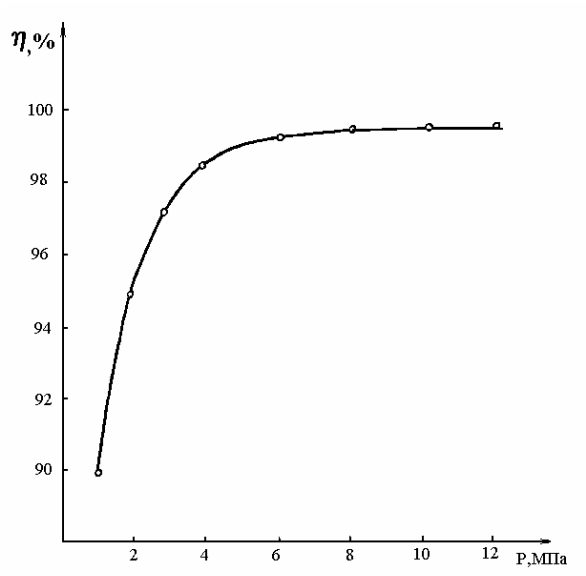

Рис. 2. Залежність повноти реагування від тиску в реакторі.

продукту до іншого механізму.

Для системи $Zn-S$, яку ми вивчали, діаграма стану не відома, а відомі лише точки плавлення її компонентів та матеріалу. В роботі [5] показано, що розчинність S в бінарній системі $Zn_{1-x}S_x$ при $x<0,5$ в інтервалі температур 1300-1600 К відповідає поведінці ідеального розчину, а інтерполяція результатів для стехіометричного складу (коли $x=0,5$) дає правильний результат 2103 К. Зауважимо, що при температурі плавлення тиск насиченої пари над розплавом (стопом) досягає 3,7 атм. Таким чином, щоб отримати стехіометричний ZnS зі стопу нам необхідно досягти високих температур, що можна здійснити, застосовуючи метод СВС, але поводити його потрібно при підвищених тисках.

Подальше дослідження проводили в реакторі об'ємом 5 л, щоб в процесі синтезу тиск змінювався несуттєво, а реактор заповнювали інертними газами (Ar, He). Зміна тиску впливає на швидкість поширення хвилі хімічного реагування по шихті, що зображено на рис. 1. Така поведінка вказує, що при $P<4$ МПа найбільш суттєвий внесок в тепловиділення вносить реакція в газовій фазі, що підтверджується суттєвою залежністю $V_г$ від P, яку можна представити у вигляді формули

$$V_г = 15 \cdot P^{0,4}$$

де швидкість виміряна в мм/с, а тиск в МПа. Тобто при тиску у реакторі меншому, ніж 4 МПа реалізується режим поширення хвилі горіння по суміші компонент Zn та S, коли утворення кінцевого продукту відбувається в основному в газовій фазі минаючи рідкий стан. Зауважимо, що повнота реагування при такому механізмові низька.

Починаючи з $P<4$ МПа швидкість поширення хвилі горіння практично не залежить від тиску

$$V_г = 35 \cdot P^{0,08}$$

тому в області дослідження (4-12 МПа) реакція протікає не в газовій фазі.

Зауважимо, що тиск впливає і на температуру в зоні хімічного реагування і при $P<4$ МПа температура стабілізується на рівні $T=1900\pm50$ К. Незважаючи на те, що температура значно нижче температури плавлення ZnS, спостерігається розтікання синтезованого матеріалу, а форма та структура продукту має всі характерні ознаки злитку, що пояснюється нижче.

Тиск впливає також і на повноту реагування, яка зображена на рис. 2. Ця крива побудована для різного складу суміші початкових компонент шихти, оскільки при збільшенні тиску зменшується маса, яка виноситься з зони реагування. Склад шихти, яка використовувалась в дослідах з урахуванням вказаного ефекту, наведена в таблиці. Зауважимо, що

Таблиця.

Склад шихти при синтезі зразків ZnS.

Тиск P (МПа)	1	2	4	6	8	10
Надлишок сірки, мол.%	25	15	7	5	5	5

коли тиск в реакторі був 1 та 2 МПа синтезовані зразки мали сірий колір, що вказує на вкраплення непрореагованої сірки, а при тискові $P < 4$ МПа отримували монолітний матеріал білого кольору.

Таким чином, для високої повноти реагування $\approx 99\% - 99{,}5\%$ необхідно проводити синтез при $P < 4$ МПа та брати надлишок сірки 5 мол.%. При цьому, як показують результати аналізу, приблизно 2 мол.% йде на реагування сірки з оксидом цинку, та приблизно 3 мол.% сірки виноситься з зони реагування в процесі синтезу у вигляді сполук SO_2 та SO_3.

III. Механізм утворення ZnS у хвилі синтезу

Реагування при тиску $P < 4$ МПа проходить не лише в зоні хімічного реагування. Для визначення масштабу зони стопу, яка утворюється за хвилею хімічного реагування провели наступний експеримент. На дно ампули з кварцу насипали дрібний порошок марганцю (приблизно 1 мас. %), а на нього ставили спресовані (щоб виключити можливі газові потоки в процесі синтезу) шайби до висоти $h = 200$ мм. Хвилю горіння ініціювали згори і вона за час $\tau_г \approx 10$ с доходила до кінця шихти. За час кристалізації зразка $\tau_к \sim 10^3$ с в результаті дифузії Mn зміг би продифундувати лише на віддаль $l \sim (D \cdot \tau_к)^{1/2} \sim 10$ мм, але весь зразок після синтезу був зафарбований характерним оранжевим кольором. Таким чином, за хвилею горіння утворюється рідкий стоп всієї шихти, де виникають конвективні потоки, які можуть забезпечити доступ Mn у всі області зразка. Аналогічно можна отримувати зразки СВС-ZnS, леговані іншими домішками.

Таким чином, зона реакції виявилась розбитою на дві підзони: в одній відбувається швидке виділення тепла і вона визначає швидкість поширення хвилі горіння, а в другій – виділення тепла незначне але довготривале, тут відбувається дореагування вихідних компонентів у кінцевий продукт. Тобто утворення сульфіду цинку буде відбуватися як в процесі екзотермічної реакції у фронті хвилі горіння, так і за нею в зоні дореагування. Дореагування є типовою ознакою синтезу ZnS методом СВС, а час протікання дореагування на 3 порядки більший, ніж час поширення хвилі горіння.

Оскільки утворення структури ZnS відбувається з рідкого стану, а зафіксована температура в зоні хімічного реагування менша, ніж температура плавлення ZnS, то можна вважати, що утворена рідка фаза являє собою бінарний розчин сірки в цинку. Для того, щоб описати процес утворення структури ZnS можна використати модель запропоновану авторами роботи [6]. В цій моделі вважається, що перед процесом розчинення проходить втілення та дифузія атомів розчинника в тверду фазу до формування в пограничному шарі твердих розчинів з більш низькими температурами плавлення, ніж у стехіометричних компонент, а кінцевий продукт реакції утворюється на наступних стадіях взаємодії шляхом кристалізації зі сплаву в процесі насичення його розчинником.

Коли Zn та S реагують, то сірка дифундує в розплавлений цинк і концентрація сірки в розчині $Zn - S$ збільшується, тому неперервна дифузія сірки приводить до насичення розчину $Zn - S$ при даній температурі. Властивості розчину $Zn - S$ експериментально досліджувались в області температур 1300-1600 К [5]. Отримана крива залежності температур ліквідуса від концентрації x для системи $Zn_{1-x}S_x$ співпадає з теоретичною кривою температури ліквідуса для ідеальних розчинів. Тому максимально можлива концентрація сірки x в розчині $Zn - S$ при даній температурі T визначається рівнянням [5]:

$$x^2 - \frac{1}{4} x \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R} \cdot \left[\frac{T_n}{T} - 1 \right] \right) = 0$$

де T_n – температура в точці конгруентного плавлення ZnS, S – ентропія плавлення бінарної сполуки.

При протіканні процесу реакційна поверхня, на якій відбувається виділення тепла, зменшується. Це викликає зниження температури, що приводить до зменшення швидкості утворення ZnS в процесі гетерогенного реагування сірки та цинку. Крім цього зменшення температур зумовлює пересичення сіркою розчину, а тому викликає виділення ZnS з розчину, в якому відбувається формування структури злитку. На рис. 3 схематично зображена фазова діаграма розчину $Zn - S$. Гілка AC відповідає рівноважному розчину. Точка A показує початковий стан розчину, а точка C відповідає стехіометричному складу продукту. В зоні

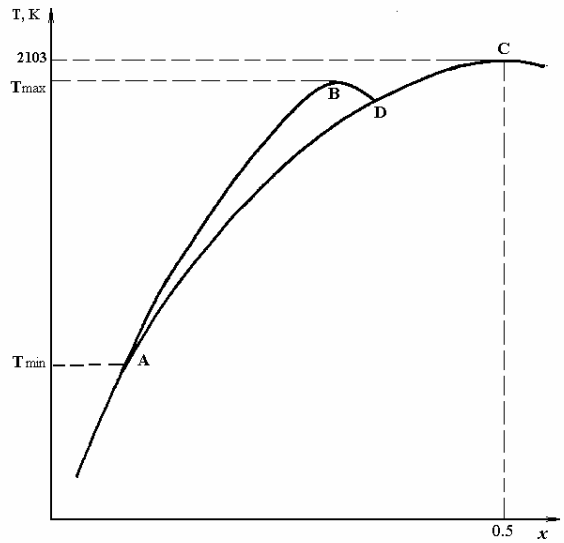

Рис. 3. Схема діаграми утворення ZnS в методі СВС.

інтенсивного хімічного реагування зростання температури зумовлює збільшення швидкості дифузії, в результаті чого проходить нерівноважний процес насичення розчину сіркою. На діаграмі цьому процесу відповідає гілка ABD, яка зміщена ліворуч від рівноважної кривої. Коли стан системи описується точкою B, то подальша розчинність сірки не можлива та розчин знаходиться в метастабільному стані. Потім система намагається повернутися до рівноважного стану і процес дореагування відповідає гілці BDC, коли відбувається утворення твердих частинок ZnS. Підтвердженням запропонованого механізму утворення $CBC-ZnS$ є структура отриманого матеріалу. Так на поперечному перетині зразка видно три характерні зони [7]: зовнішня, яка зумовлена високими градієнтами температури, товщина її не більша ніж 1 мм, і складається з дуже дрібних ($d_0 \sim 1$ мкм) хаотично орієнтованих кристалів; основна область, величина якої становить 60-80% об'єму зразка та залежить від величини тиску і швидкості охолодження, вона утворена радіально орієнтованими кристалами з характерною довжиною $l_1 \sim 100$ мкм та перетином $d_1 \sim 30$ мкм; зона рівнобічних кристалів з характерним розміром $d_2 \sim 30$ мкм.

На завершення наведемо ряд властивостей синтезованих полікристалів. Результати рентгенофазного аналізу [8] вказують, що зразки утворені двома модифікаціями: кубічною (сфалерит) та гексагональною (в'юрцит), при цьому доля сфалерита зростає в напрямі від бічної поверхні до центру. Механізми люмінесценції синтезованих зразків такі самі [9], як і для монокристалів ZnS.

IV. Висновки

В результаті проведених досліджень визначені закономірності механізмів утворення полікристалічних зразків ZnS при їх отриманні методом СВС.

1. Тиск в реакторі є одним з найважливіших параметрів, який впливає на механізм реагування порошків Zn та S при поширенні автохвилі синтезу. Монолітний ZnS з повнотою реагування 99,5% можна отримати методом СВС в реакторі заповненому неоном або гелієм при тиску більшому, ніж 4 МПа.

2. Після проходження теплової автохвилі відбувається продовження реакції, тобто до реагування є суттєвою ознакою процесу отримання цинку методом СВС, де відбувається гомогенне утворення матеріалу з розплаву.

3. Отримані зразки можна успішно використовувати в люмінесцентній промисловості в оптичній області спектра, оскільки метод СВС дозволяє отримувати неактивовані та легко вводити домішки в синтезований СВС-ZnS, а механізми люмінесценції в синтезованих зразках та відповідних монокристалах ідентичні.

Козицький С.В. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Писарський В.П. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Поліщук Д.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка: Получение и оптические свойства.* М., Наука, 199 с. (1987).

[2] В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук, С.В. Козицький. Механізми високотемпературного реагування системи Zn-S та властивості матеріалу // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **30**(11), сс. 1665-1669 (1994).

[3] А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро. *Явление волновой локализации автотормозящих твердофазных реакций*. Открытие СССР, диплом № 287, Приоритет от 05.05.67, Бюлл. изобр., сс. 141-142, № 32 (1984).

[4] А.Н. Золотко, А.И. Захария, В.Н. Максименюк, Д.Д. Полищук, С.И. Черкез, В.П. Писарский. Кинетика высокотемпературного реагирования смесевых газифицирующихся систем на примере шихты Zn-S // *Физика аэродисперсных систем*, 32, сс. 65-69 (1989).

[5] M. Rubenstein. Zn-rich liquids of Zn-S system between 1000 and 1300 C // *J. Crystal. Growth,* **41**(2), pp. 242-249 (1988).

[6] М. Авен, Д.С. Пренер. *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* (под. ред. С.М. Медведева), М, Мир, 624 с. (1970).

[7] И.Э. Молодецкая, С.В. Козицкий, Д.Д. Полищук. Особенности структурообразования сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы,* **27**(6), сс. 1142-1146 (1991

[8] С.В. Козицкий, В.П. Писарский, О.О. Уланова. Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Физика горения и взрыва*, **34**(1), сс. 39-44 (1998).

[9] С.В. Козицький. Люминесценция поликристаллического ZnS полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Журнал прикладной спектроскопии*, **65**(1), сс. 454-459 (1996).

S.V. Kozytckyy, V.P. Pysarskyy[1], D.D. Polishchuk[1]

Peculiaryties of Obtaining of ZnS-polycrystals by means of Self-propagating High-temperature Synthesis

National Sea Academy, 8, Didrikhson Str., Odessa, 65029, Ukraine
[1] 'I.I. Mechnikov' National University, 2, Dvoryanska Str., Odessa, 65000, Ukraine

The mechanism of reaction and formation of ZnS by means of Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) method was investigated. A mixture of Zn and S powders was pressed forming a cylinder that was placed in a high-pressure vessel filled with inert gas. Polycrystalline ZnS was formed as a result of propagation of the front of chemical reaction along the initial mixture. The heat released in chemical reaction produced melting of initial components, and high pressure stimulated reaction in liquid phase. The quality of product and completeness of chemical transformation is definite function of pressure. The qualitative ZnS may be obtained when pressure in vessel is above 4 MPa – in this situation we got the final product with completeness of chemical transformation 99.5%. The mechanism of luminescence in SHS - ZnS (polycrystalline) is the same as for the monocrystalls. We suppose that SHS-ZnS may be used as a luminofor.