

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

С. В. Козицкий, В. П. Писарский\*, О. О. Уланова\*

Одесская государственная морская академия, 270029 Одесса, Украина

\*Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова, 270100 Одесса, Украина

Исследована структура поликристаллического ZnS, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Синтезированные монолитные образцы являются смесью вюрцита и сфалерита, а на поперечном сечении образцов четко видны три зоны: мелкокристаллическая внешняя, столбчатых и равноосных кристаллов. Изменением условий теплообмена можно влиять на размеры второй и третьей зон. Введение диспергатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходную шихту изменяет механизм кристаллизации и позволяет получать порошкообразный ZnS гексагональной модификации с изменяющимся размером зерна. В рамках двухфазной модели кристаллизации и правила фаз Оствальда дано объяснение результатов эксперимента.

Монокристаллы сульфида цинка широко используются в люминесцентной промышленности [1], так как имеют наибольшую ширину запрещенной зоны среди соединений  $\text{A}_2\text{B}_\sigma$ . Традиционные методы получения ZnS [1, 2] энергоемки, взрывоопасны и экологически вредны. Авторы [3] применили метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4] для получения этого соединения. После прохождения волны горения по смеси прессованных порошков Zn и S образуется расплав Zn — S, из которого в процессе кристаллизации получают монолитные образцы [5] с характерной для слитка структурой. При введении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходную шихту этим методом можно получать порошкообразные образцы [6]. В данной работе проведен анализ процессов кристаллизации системы Zn — S при использовании метода СВС и дано объяснение структуры и фазового состава полученных поликристаллов ZnS.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

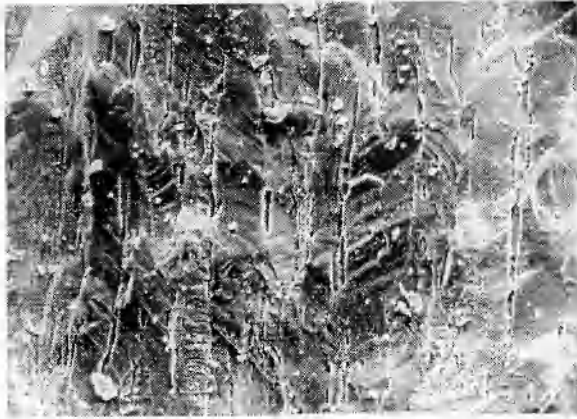
Синтез образцов проводился по схеме, описанной в работе [5].

Волна горения распространялась по прессованной смеси порошков Zn и S в реакторе постоянного объема, заполненного азотом до давления  $4 \div 12$  МПа. Особенность получения ZnS методом СВС заключается в том, что волна кристаллизации не следует сразу за волной горения. Волна горения распространяется

со скоростью  $\sim 1$  см/с, и в результате образуется расплав Zn — S. В нем возникают конвективные потоки, которые обеспечивают равномерное распределение примесей по образцу, что позволяет получить активированные люминофоры на основе ZnS [6–8]. При охлаждении системы возрастает вязкость расплава, конвективные потоки прекращаются и начинается кристаллизация, которая распространяется от боковой поверхности к центру цилиндрического образца, т. е. в направлении основного оттока тепла.

В результате синтеза получается монолитный цилиндрический образец. На его поперечном срезе четко видны три характерные для затвердевшего слитка зоны: узкая ( $\sim 1$  мм) внешняя, образованная хаотически ориентированными кристаллами с характерным размером  $\sim 1$  мкм, зона столбчатых кристаллов длиной 100 мкм с поперечным размером  $10 \div 20$  мкм (рис. 1) и зона равноосных кристаллов с характерным размером  $20 \div 30$  мкм (рис. 2). Микроскопические исследования образцов проведены на растровом электронном микроскопе «TESLA BS-300».

За счет изменения условий теплообмена и проведения синтеза в ампулах разного диаметра можно варьировать размеры зон столбчатых и равноосных кристаллов; размер внешней зоны при этом изменяется незначительно. При увеличении скорости охлаждения ампулы, в которой проводился синтез, увеличивались толщина внешней зоны и размер зоны столбча-

Рис. 1. Зона столбчатых кристаллов ( $\times 600$ )Рис. 2. Зона равноосных кристаллов ( $\times 8000$ )

тых кристаллов. При больших скоростях охлаждения образцов, которые получали в ампулах диаметром  $20 \div 30$  мм, нам удалось синтезировать слитки практически без центральной зоны равноосных кристаллов. В то же время при одинаковых условиях синтеза, но большем диаметре ампулы или при дополнительной теплоизоляции ампулы уменьшается размер зоны столбчатых кристаллов и увеличивается размер зоны равноосных кристаллов. Так, для ампулы диаметром 70 мм удалось получить образец, у которого практически отсутствует зона столбчатых кристаллов.

Синтезированный материал исследовался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М по Брэггу — Брентано в медном излучении на длине волны  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  с использованием графитового монохроматора. В связи с тем, что полученные образцы текстурированы, съемка проводилась с вращением при использовании гониометрической приставки ГП-13. Основным преимуществом рентгеноструктурного анализа является то, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии. Более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу.

Дифрактограммы систем представляли собой результат наложения рентгенограмм отдельных фаз. Для установления их природы из общего ряда межплоскостных расстояний выделяли ряды, свойственные каждой из фаз в отдельности. Затем их сопоставляли с табличными значениями для каждой из фаз (карточка ASTM) и, таким образом, идентифицировали соответствующие интерференционные максимумы. Анализ ошибок показывает, что за

дифракционные максимумы можно с достаточной точностью принимать пики, величина которых в три раза превышает величину средних отклонений для фона. Вероятность таких отклонений за счет статистического разброса не превышает  $1/300$ . Полученный ряд  $d_{\text{НКЛ}}$ , соответствующий известной фазе, сопоставляли с общим рядом  $d_{\text{НКЛ}}$  и исключали  $d_{\text{НКЛ}}$  известной фазы, следя за тем, чтобы интенсивности исключаемых линий были пропорциональны интенсивностям табличных значений. Затем пересчитывали относительные интенсивности оставшегося ряда  $d_{\text{НКЛ}}$ , нормировали к самой сильной из оставшихся линий и устанавливали вторую фазу (если таковая присутствовала в системе), поскольку интенсивности линий пропорциональны количеству фаз в системе. В случае большего числа фаз в системе операцию повторяли, следя за возможными наложениями линий. Наложения не исключаются, а занимают принадлежащее им место в двух и более рядах  $d_{\text{НКЛ}}$ .

Результаты рентгенофазового анализа показали, что монолитные образцы образованы двумя модификациями: кубической с параметром кристаллической решетки  $a = 5,418 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ; гексагональной с параметрами  $a = 3,826 \pm 0,001 \text{ \AA}$  и  $c = 6,271 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Отметим, что доля сфалерита возрастает в направлении от периферии к центру образца. Обратим внимание на то, что для сфалерита проявляются все рефлексы, которые разрешены объемноцентрированной кубической решеткой, а гексагональная фаза в основном представлена поли-типом 2H.

Люминесцентная промышленность нуждается в порошкообразном сульфиде цинка с ха-

рактерным размером  $5 \div 20$  мкм [1, 2] и четко сформированной огранкой кристаллов. Поэтому велся поиск путей получения образцов с меньшим размером зерна. Изменение условий теплообмена от боковой поверхности существенно не повлияло на размер зерна. В связи с этим исследовали влияние добавок, которые обеспечивали бы увеличение скорости распространения волны кристаллизации или образовывали бы с сульфидом цинка такие комплексные соединения, которые имели бы большую упругость паров, нежели чистый ZnS. Относительно высокая летучесть комплекса способствовала бы, с одной стороны, более быстрому охлаждению внутренней части були, а с другой — увеличению центров кристаллизации вследствие переохлаждения пара за границами були. В связи с этим в шихту вводили вещества, которые способствовали интенсивной газификации в процессе синтеза. В качестве диспергаторов, распадающихся в зоне горения, но не образующих элементов, которые приводят к загрязнению образцов, использовали щавелевую кислоту ( $C_2O_4H_2$ ), мочевины ( $H_4N_2CS$ ) и хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ). В процессе синтеза выяснилось, что при введении  $H_4N_2CS$  в синтезированном материале возрастало количество непрореагировавшей серы. При этом система настолько «захолаживалась», что синтез с диспергированием конечного продукта не реализовывался. Уменьшение количества реагента несущественно влияло на размер зерна. Аналогичные результаты получены и в опытах с щавелевой кислотой.

Введение  $NH_4Cl$  в исходную шихту сопровождается существенной газификацией и перемешиванием смеси, что увеличивает степень охлаждения. За счет перемешивания и высокой активности ионов хлора средний размер зерна уменьшается. При массовой концентрации  $NH_4Cl$  5% полученный поликристаллический ZnS представляет собой монолитный образец с характерным размером зерна  $d \sim 40$  мкм. В этом случае полнота превращения составляет 97,5% от теоретической. Рентгеноструктурный анализ синтезированных продуктов показал, что у данных образцов характерные для сфалерита линии на рентгенограммах присутствуют на уровне фона. При добавлении в исходную шихту 7% данного диспергатора материал становится рыхлым, а размер зерна уменьшается до  $\sim 20$  мкм. Степень превращения при этом практически не изменяется. В опытах с  $[NH_4Cl] \leq 10\%$  получили рыхлый

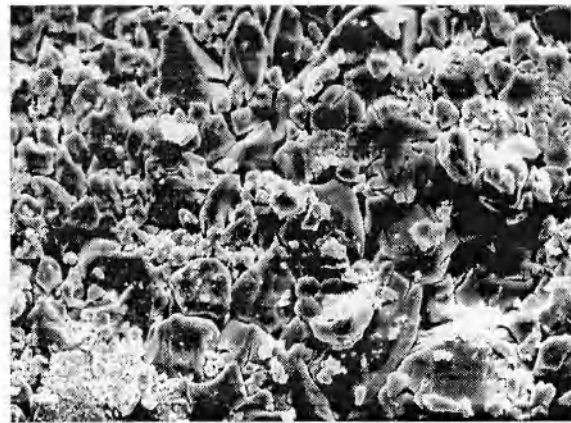


Рис. 3. Сульфид цинка, полученный с добавлением 10%  $NH_4Cl$  ( $\times 2000$ )

порошкообразный продукт с характерным размером зерна  $\sim 5 \div 10$  мкм (рис. 3). Дальнейшее повышение концентрации добавки вызывает дополнительное уменьшение среднего размера зерна. Рентгеновский анализ всех образцов, полученных при введении 7% и более  $NH_4Cl$ , показывает присутствие исключительно гексагональной модификации ZnS.

Отметим, что образцы, синтезированные с добавлением  $NH_4Cl$ , стойки к высокотемпературному отжигу. Так, отжиг при температурах 800 и 1020 °С (температура фазового перехода вюрцит — сфалерит) на протяжении 16 ч не приводил к изменению фазового состава, в то время как при отжиге гексагональных монокристаллов в этом случае существенно возрастает доля кубической фазы [9].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пояснить особенность структуры полученных образцов можно в рамках двухфазной модели кристаллизации [10], когда затвердевание происходит в интервале температур  $T_l - T_s$ , где  $T_l$ ,  $T_s$  — температуры ликвидуса и солидуса. В случае цилиндрического образца нестационарное уравнение теплопроводности имеет вид

$$\rho c_{эф} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( \lambda R \frac{\partial T}{\partial R} \right), \quad (1)$$

где источник тепла в объеме двухфазной зоны учтен путем включения в эффективную теплоемкость добавочного члена:

$$c_{эф} = \begin{cases} c_l(T) & \text{при } T > T_l, \\ c_0 - L \frac{\partial \psi}{\partial t} & \text{при } T_s < T < T_l, \\ c_s(T) & \text{при } T < T_s. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $\psi = v_s/v_l$  — относительная доля твердой фазы в двухфазной зоне;  $L$  — теплота кристаллизации;  $R$  — радиус образца;  $c_l, c_s$  — теплоемкости жидкой и твердой фаз соответственно,  $c_0 = (c_l + c_s)/2$ ;  $\rho$  — плотность;  $\lambda$  — теплопроводность.

Количество твердой фазы рассчитывали в рамках квазиравновесной модели на основе формулы [10]

$$\psi = 1 - \left( \frac{T_0 - T}{T_0 - T_n} \right)^{1/(k_0-1)}, \quad (3)$$

где  $T_0$  — температура кристаллизации стехиометрического ZnS,  $T_n$  — температура на поверхности образца,  $k_0$  — равновесный коэффициент распределения примеси.

Это уравнение разрешали методом последовательных приближений с начальными условиями распределения температуры по образцу  $T(x, 0) = f(x)$  при  $k_0 = 0,05$  и с граничными условиями 3-го рода:  $q = \lambda(T - T_n)$ . Радиус  $R$  разбивали на 50 равных частей. Непрерывность процесса во времени также разбивали на интервалы

$$\Delta t \leq \left[ \frac{\rho c_{эф} (\Delta x)^2}{4\lambda} \right]_{\min}, \quad (4)$$

чтобы удовлетворить условию сходимости интерполяционной процедуры.

Нумерацию слоев начинали от боковой поверхности образца. Полагали, что в центре образца  $\partial T/\partial R = 0$  и кристаллизация в нулевом приближении ( $(\partial\psi/\partial t)_0 = 0$ ) отсутствует во всех узлах сетки. Расчет вели от заданного начального распределения температуры по узлам  $T_0 = \text{const}$ . Выбрав  $\Delta t$ , удовлетворяющее условию (4), рассчитывали температуру в первом приближении во всех узлах сетки. Для тех из них, где температура в данный момент времени меньше, чем температура равновесного ликвидуса, находили количество твердой фазы и количество тепла, которое выделялось в результате кристаллизации в данном элементе двухфазной зоны. Для нахождения температуры на следующем этапе расчеты повторяли при новых значениях  $c(T)$  и предыдущих значениях температуры в узлах. Проверляли условие выполнения точности расчетов, а затем повторяли расчеты для следующих интервалов времени. При этом для каждого момента времени определяли температуру и количество твердой фазы  $\psi$  (началу и концу кристаллизации соответствуют значения  $\psi = 0,05$  и  $0,95$ ).

Диаграмма состояния для системы ZnS известна, поэтому при расчетах температуры

$T_l$  и  $T_s$  брали произвольно, но с учетом термометрических измерений, согласно которым температура кристаллизации близка к 1650 К. Характерный график зависимости распределения температуры в разных зонах образца приведен на рис. 4.

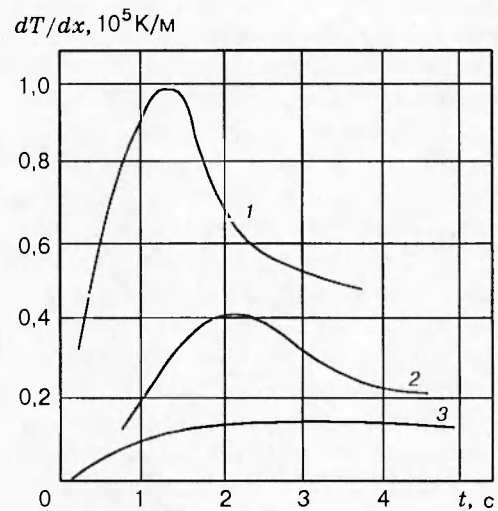


Рис. 4. Распределение температуры (для 3-, 9- и 15-го слоев, кривые 1–3 соответственно) в случае свободного теплообмена ( $\alpha = 100$  Вт/(м·с),  $T_l = 1650$  К,  $T_s = 1620$  К,  $T_n = 600$  К)

Расчеты показали, что во внешней (приповерхностной) зоне  $\text{grad} T \approx 10^5$  К/м, что приводит к образованию большого количества мелких кристаллов. Большая степень переохлаждения нарушает линейный характер роста кристаллов, они утрачивают правильную кристаллографическую огранку и принимают дендритную форму с характерным размером  $\sim 1$  мкм. Во внешней зоне, которая возникает за характерное время  $\sim 1$  с, наблюдаются существенные отклонения от стехиометрии и неоднородность распределения примеси. Далее из большого количества мелких образованных дендритов могут расти только те, которые не встречают препятствий на своем пути. Поэтому они растут приблизительно параллельно в направлении, противоположном оттоку тепла, т. е. перпендикулярно боковой поверхности. Таким путем образуется зона столбчатых кристаллов с характерным размером до 100 мкм и диаметром  $\sim 10 \div 20$  мкм (см. рис. 1). Столбчатые кристаллы формируются из стехиометрического ZnS, который при высокой температуре кристаллизуется в основном в виде вюрцита, а между столбчатыми кристаллами образуется

материал с мольными отклонениями от стехиометрии  $\sim 1\%$  [5].

Фронт столбчатых кристаллов постепенно достигает области, где новые дендриты успевают вырасти до больших размеров. Когда скорость роста кристаллов и скорость образования новых кристаллов становятся близкими, начинает формироваться третья зона приближенно равноосных кристаллов с характерным размером  $20 \div 30$  мкм (см. рис. 2). Зона равноосных кристаллов имеет меньшую плотность и значительно больше пустот в сравнении с зоной столбчатых кристаллов. Пустоты возникают за счет разницы удельных объемов жидкого и твердого состояний.

Согласно проведенным расчетам скорость  $v$  движения изосолидуса зависит от  $\alpha$  и  $T - T_{\text{ц}}$ , но имеет характерные значения  $10^{-6}$  и  $10^{-5}$  мс для внешней и внутренней зон соответственно. Поэтому в приближении литой структуры [10] можно оценить характерный размер зерна:

$$r = \frac{0,42v\tau}{(1,28\eta)^{2/3}\beta^{1/4}}, \quad (5)$$

где  $\tau$  — характерное время затвердевания, а  $\eta$  и  $\beta$  — параметры формы зерна. Отсюда получаем значения  $\sim 10^{-7}$  и  $10^{-5}$  м для внешней и внутренней областей образца, что согласуется с данными эксперимента.

Основные закономерности, которые вытекают из рассмотренной модели, объясняют образование и порошкообразных образцов. Вследствие разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в зоне реагирования образуются активные ионы хлора, которые становятся центрами кристаллизации, а бурная газификация способствует интенсивному охлаждению и быстрому росту кристаллов. Поэтому с ростом концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  уменьшается средний размер зерна.

Особенности фазового состава синтезированных образцов объясняются тем, что  $\text{ZnS}$  имеет незначительную разность свободных энергий кристаллов 3С–2Н-модификаций: 18 кДж/моль [1]. Кроме того, для соединений  $\text{A}_2\text{B}_\sigma$  граница раздела вюрцит — сфалерит соответствует значению ионности  $f \leq 0,58$  [9], а для  $\text{ZnS}$   $f = 0,59$  [9]. Поэтому  $\text{ZnS}$  имеет большое количество политипов, а переходы между ними обуславливают тенденцию к образованию метастабильных фаз. При выращивании кристаллов метастабильные состояния возникают в случае, когда скорость роста превышает скорость самого быстрого релаксационного процесса. Это безусловно выполняется в данном

методе синтеза и объясняет образование значительной доли вюрцита ( $\sim 70\%$ ) вблизи боковой поверхности образца.

В соответствии с правилом фаз Оствальда [11] при любом преобразовании возникает последовательность фаз, которая максимально способствует кинетике процесса, а не максимальному понижению свободной энергии. Если по кинетическим причинам не удастся осуществить фазовый переход к стабильной фазе, которому соответствует наибольшее понижение свободной энергии, то наблюдается переход к метастабильной фазе, связанный с уменьшением свободной энергии. Более того, при введении хлористого аммония в результате интенсивной газификации резко возрастает доля поверхности, а поверхностные колебания атомов способствуют стабилизации высокотемпературной гексагональной модификации [9]. Поэтому образцы, полученные с добавлением  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исходную шихту, кристаллизуются в структуре вюрцита.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов и выполненных расчетов в рамках двухфазной квазиравновесной модели кристаллизации определены основные закономерности образования структуры и фазового состава образцов  $\text{ZnS}$  при их получении методом СВС.

1. Изменением условий теплообмена или диаметра ампулы, в которой осуществляются синтез и кристаллизация, можно влиять на размеры зон столбчатых и равноосных кристаллов. Так, в ампулах диаметром  $D = 25 \div 30$  мм без дополнительной теплоизоляции получены образцы, состоящие практически из столбчатых кристаллов длиной  $\sim 100$  мкм и толщиной  $\sim 10 \div 20$  мкм, а в ампулах диаметром  $D > 70$  мм (или с  $D > 40$  мм, но тщательно теплоизолированных) образуется лишь зона столбчатых кристаллов с характерными размерами  $\sim 20 \div 30$  мкм.

2. Кристаллизация системы  $\text{Zn} - \text{S}$ , полученной после прохождения волны горения по смеси прессованных порошков, происходит из двухфазной зоны расплава. Численные расчеты в рамках этой модели поясняют основные закономерности кристаллизации монолитных образцов.

3. Кроме монолитных образцов, полученных методом СВС, можно получать рыхлый порошкообразный продукт с изменяющимся

размером зерна (путем включения диспергатора в исходную шихту). Так, при введении 10 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  получается порошкообразный  $\text{ZnS}$  с характерным размером зерна  $5 \div 10$  мкм, введение же большего количества хлористого аммония приводит к дополнительному уменьшению среднего размера.

4. Диспергатор оказывает влияние и на фазовый состав полученных образцов. Монолитные образцы состоят из кристаллов кубической и гексагональной модификаций, а при введении 7 % и более  $\text{NH}_4\text{Cl}$  получаем только гексагональную модификацию  $\text{ZnS}$ .

5. При получении  $\text{ZnS}$  методом СВС успевают сформироваться совершенные кристаллы, в которых наблюдаются [12] механизмы люминесценции такие же, как и в монокристаллах  $\text{ZnS}$  [1], что позволяет использовать их в люминесцентной промышленности в оптической области спектра. Кроме того, высокая стойкость и отсутствие полос поглощения до 12 мкм [5] открывают широкие перспективы применения таких образцов в инфракрасной области спектра [13].

Авторы благодарят И. Э. Молодецкую и И. С. Чауса за плодотворные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987.
2. Косинцев Ф. И. Состояние проблемы получения люминофоров // Технология производства и исследования люминофоров: Сб. тр. ВНИИ люминофоров. 1985. Вып. 28. С. 3.
3. А. с. 1616203 СССР, МКИ<sup>4</sup> G 01 с 9/08, 1991 / Писарский В. П., Козицкий С. В., Полищук Д. Д., Золотко А. Н.
4. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983.
5. Козицкий С. В., Писарский В. П., Полищук Д. Д. и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 12. С. 502.
6. Козицкий С. В., Писарский В. П., Зубрицкий С. В., Уланова О. О. Властивості полікристаллів  $\text{ZnS}$ , отриманих методом СВС з додатком  $\text{NH}_4\text{Cl}$  // Укр. фізичн. журн. 1994. Т. 39, № 4. С. 502.
7. Козицкий С. В., Никитин В. Р., Римащевский А. А. Люминесценция легированного марганцем сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56, № 4. С. 628.
8. Козицкий С. В., Волошиновский А. С., Писарский В. П. Рентгенолюминесценция легированного церием поликристаллического сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61, № 3. С. 230.
9. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука, 1981.
10. Самойлович Ю. А. Формирование слитка. М.: Металлургия, 1977.
11. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
12. Козицкий С. В. Люминесценция поликристаллического  $\text{ZnS}$ , полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Журн. прикл. спектроскопии. 1996. Т. 63, № 1. С. 124.
13. Малиновская Т. Д., Найден Е. П., Дронова Г. Н., Егоров Ю. П. Получение микропористого керамического материала из сульфида цинка // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1993. Т. 29, № 11. С. 1353.

Поступила в редакцию 31/VII 1996 г.