

УДК 661.225.2

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Ан В.В., Погребенков В.М.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: an\_vladimir@tpu.ru

Наноструктурный порошок сульфида цинка был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с участием элементарной серы и нанопорошка цинка в атмосфере аргона. В работе в качестве исходного материала использовался нанопорошок цинка, приготовленный путем электроискровой эрозии цинковых гранул в гексане. Фазовый состав и морфология продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были исследованы с помощью рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Представлены температурный профиль и фотографии процесса горения стехиометрической смеси металла с серой, снятые с помощью скоростной фотовидеокамеры. Показано, что при горении стехиометрической смеси основной фазой в продукте является гексагональный сульфид цинка ZnS. Найдена взаимосвязь между содержанием серы в исходной шихте и эффективностью процесса синтеза.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электроискровая эрозия

## FEATURES OF PREPARATION OF NANOSTRUCTURED ZINC SULFIDE BY SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

An V.V., Pogrebenkov V.M.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research  
Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: an\_vladimir@tpu.ru

Zinc sulfide nanostructured powder was prepared by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with the participation of elementary sulfur and zinc nanopowder in the argon atmosphere. In the present work, zinc nanopowder produced by electrical spark erosion of zinc granules in hexane was used as an initial material. The phase composition and morphology of the self-propagating high-temperature synthesis products were studied using X-ray analysis and electron microscopy. Temperature curves and photographs of the combustion process of the stoichiometric mixture snapped by a high speed camera are presented. It was found that the main phase in the product of stoichiometric mixture combustion was hexagonal zinc sulfide ZnS. A dependence between the sulfur content and the synthesis process efficiency was found.

**Keywords:** zinc sulfide, self-propagating high temperature synthesis, electrospark erosion

Сульфид цинка относится к полупроводниковым соединениям элементов II–VI групп. Он кристаллизуется в гексагональной и кубической системах. Для него характерны хорошие фоторезистивные, фотолюминесцентные и пьезоэлектрические свойства [12, 8, 9]. Это соединение широко используется как составная часть люминофоров [10]. ZnS в монокристаллическом состоянии имеет высокую оптическую прозрачность в инфракрасном диапазоне и применяется при производстве линз в оптоэлектронных приборах [3]. Пьезоэлектрические пленки ZnS применяются в акустических устройствах [4].

Наиболее распространенными методами получения наноструктурных частиц сульфида цинка являются: гидротермальный метод [7], твердофазные реакции [11], золь-гель процесс [6]. Как один из вариантов метода твердофазных реакций самораспространяющийся высокотемпературный

синтез (СВС) также используется при получении порошков сульфида цинка [5].

**Цель данной работы** заключалась в выявлении качественных и количественных закономерностей процессов взаимодействия элементарной серы с наночастицами цинка в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с образованием наноструктурного сульфида цинка.

### Материалы и методы исследования

Наноструктурный порошок сульфида цинка был синтезирован согласно методике, описанной в [5]. Для СВС использовался нанопорошок цинка, полученный методом электроискровой эрозии [1]. Электроэрозионный нанопорошок цинка в различных пропорциях смешивался с элементарной серой марки ОСЧ. Средний размер частиц цинка составлял 50 нм. Затем шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и массой 50 г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез осуществлялся в лабораторной установке, представляющей собой герметичную камеру объемом 10 дм<sup>3</sup>, конструкция

которой позволяет поддерживать давление рабочего газа до 5 МПа. Компактированные образцы закреплялись в реакторе на специальном держателе. Инициирование экзотермической СВС-реакции обеспечивалось путем пропускания постоянного тока через нихромовую спираль, установленную наверху образца. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, изготовленной из проводников вольфрам-ренийевых сплавов ВР-5 и ВР-20, встроенной коаксиально в нижнюю часть цилиндрического образца и соединенной с контрольным осциллографом. Визуальный контроль и видеорегистрация процесса горения в реакторе осуществлялась через смотровое окно. Изменяя соотношение компонентов Zn:S, исследовали скорость и максимальную температуру горения. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S и базы данных рентгеновской дифракции JCPDS. Рентгеновские измерения проводились при следующих параметрах съемки: скорость сканирования – 1 град/мин с шагом 0,02°. Морфология и размеры синтезированных наночастиц исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония).

### Результаты исследования и их обсуждение

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с участием элементарной серы и нанопорошка цинка характеризуется сильной экзотермичностью. Об этом свидетельствует вид термограммы процесса взаимодействия стехиометрической смеси нанопорошка цинка с серой, представленной на рис. 1.

По термограмме видно, что процесс горения стехиометрической смеси нанопорошка цинка с серой в аргоне сопровождается стремительным ростом температуры до  $T_{\text{макс}} = 1800^\circ\text{C}$  при индукционном периоде не более 10 секунд. Данные температурного контроля хорошо коррелируются с результатами обработки данных наблюдения

за процессом горения с помощью видеокамеры. Фотоснимки процесса горения образца стехиометрической смеси электроэрозионного нанопорошка цинка с элементарной серой, сформированные при цифровой обработке файла ускоренной видеосъемки с помощью программы VirtualDub, представлены на рис. 2. Можно выделить 8 основных моментов процесса горения образца: стадия нагрева образца с помощью нихромовой спирали и зажигание, индукционный период, момент зажигания верхних слоев цилиндрических образцов, формирование устойчивого фронта горения, сопровождающегося интенсивным свечением, расплавлением элементарной серы в поверхностном слое и ее испарением, стадия собственно экзотермической реакции нанопорошка цинка с серой, затухание реакции и охлаждение продуктов горения.

На основе полученных фотографий и известного диаметра смотрового окна была рассчитана скорость горения смеси нанодисперсного порошка цинка и серы, составившая порядка 0,3–0,4 см/с.

Данные РФА продуктов горения стехиометрической смеси нанопорошка цинка с серой показали, что в результате взаимодействия основной и единственной фазой является ZnS с гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита (рис. 3). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) для данного образца составляет 52 нм, что находится в хорошей корреляции с размером частиц исходного нанопорошка цинка.

Исследование морфологии полученного сульфида цинка методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что порошок представляет собой агломераты наночастиц гексагональной формы размером до нескольких десятков нанометров (рис. 4).

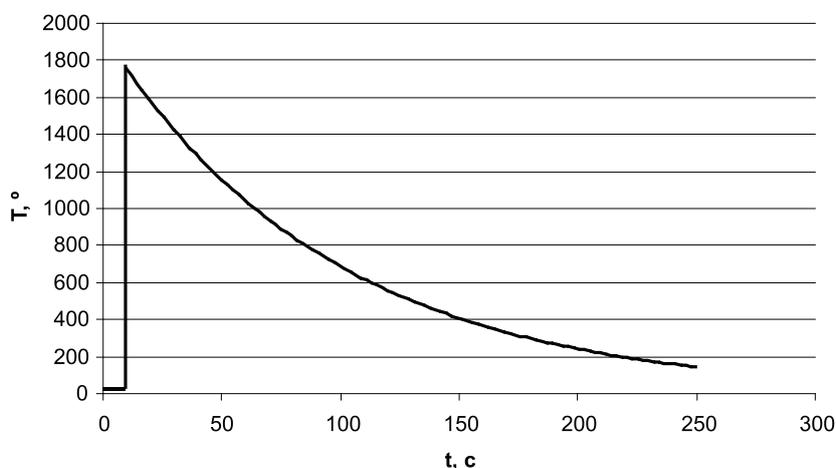


Рис. 1. Температурный профиль горения стехиометрической смеси нанопорошка цинка и элементарной серы

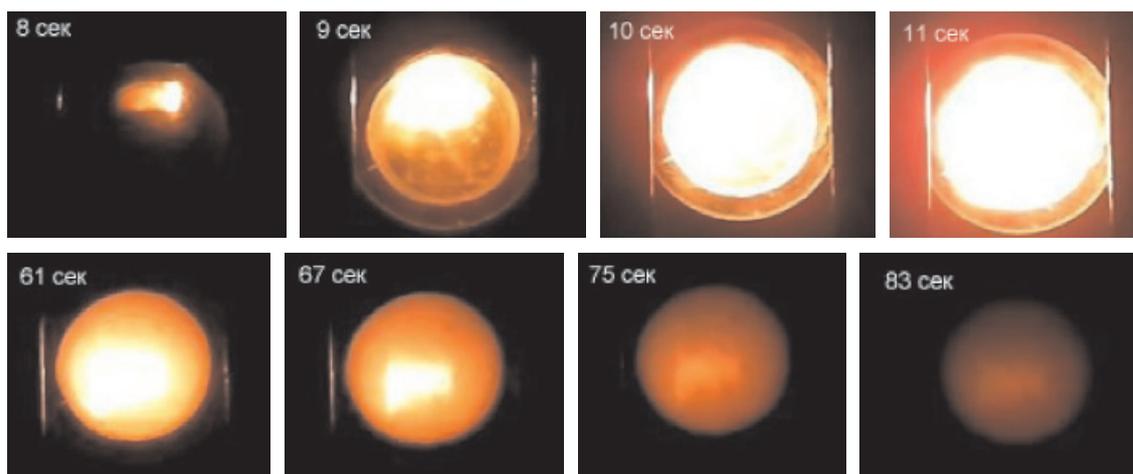


Рис. 2. Фотоснимки СВС-процесса смеси нанопорошка Zn и S стехиометрического состава

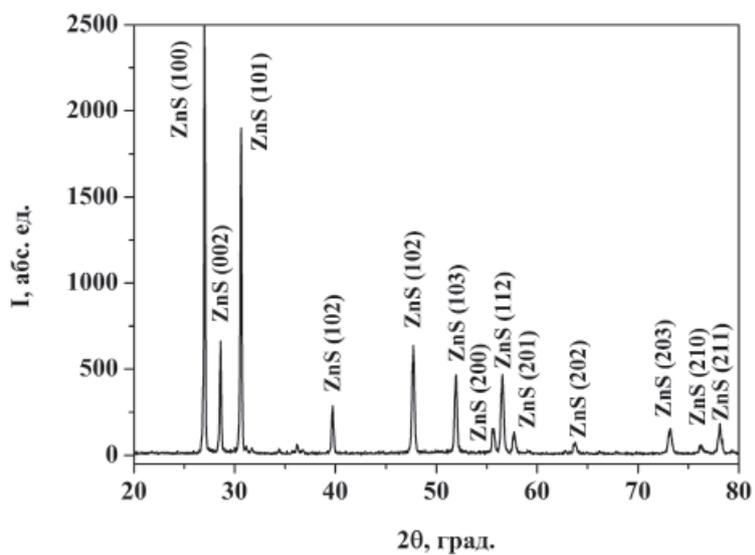


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов горения стехиометрической смеси серы с нанопорошком цинка

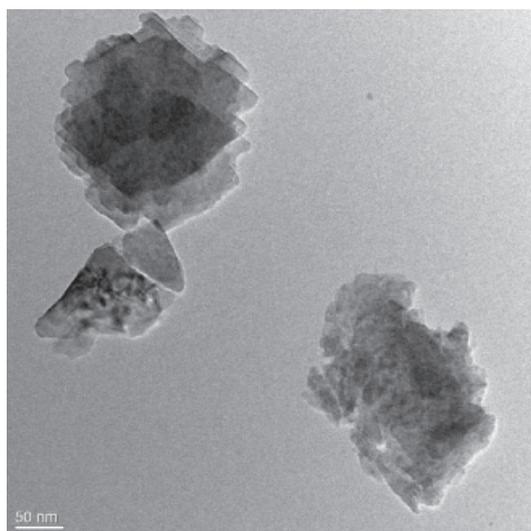


Рис. 4. Микрофотография наноструктурного ZnS, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

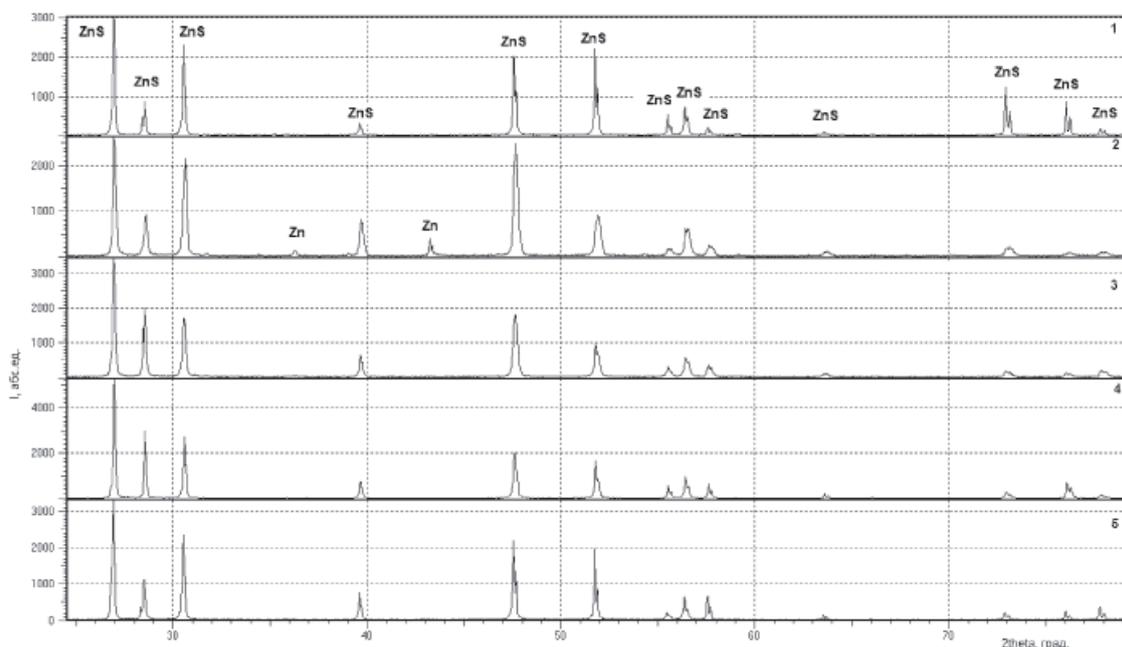


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов горения образцов в зависимости от количества серы в смеси с нанопорошком цинка:  
1 – стехиометрический состав; 2 – с 10% недостатком серы; 3 – с 2,5% избытком серы;  
4 – с 5% избытком серы; 5 – с 10% избытком серы

В состав исходной шихты вводили различные количества серы с целью изучения влияния ее содержания на состав продуктов горения. На рис. 5 представлены рентгенограммы продуктов горения в режиме СВС образцов с различными соотношениями серы и нанопорошка цинка. Наиболее четкими и интенсивными рефлексами характеризуется рентгенограмма продуктов горения стехиометрической смеси нанопорошка цинка и серы, при увеличении избытка серы наблюдается снижение интенсивности рефлексов, а при ее недостатке в продуктах синтеза появляется остаточный металлический цинк. Такие эффекты, по-видимому, связаны со спецификой процесса кристаллизации образующегося сульфида цинка в условиях недостатка или избытка серы, приводящей к появлению дефектов кристаллической решетки вакансионного типа.

### Выводы

Установлено, что основным и единственным продуктом взаимодействия стехиометрических количеств элементарной серы и нанопорошка цинка в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является гексагональный сульфид цинка ZnS с кристаллической решеткой типа вюрцита. Согласно данным рентгенофазового анализа про-

дуктов СВС, для получения наноструктурного сульфида цинка наиболее оптимальным является стехиометрический состав. Недостаток серы в исходной шихте приводит к появлению остаточного цинка в продуктах синтеза, а избыток серы – к возникновению дефектов в кристаллической решетке.

### Список литературы

1. Галанов А.И., Лобанова Г.Л., Журавков С.П., Сапрыкин Ф.Е., Корнев Я.И., Яворовский Н.А. Получение оксида и пероксида цинка электроискровым диспергированием цинковых гранул // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 64–71.
2. Козицкий С.В., Писарский В.П., Уланова О.О. Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 39–44.
3. Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В., Брильков А.В. Оценка степени дефектообразования в полупроводниках по критическому радиусу дислокационных петель // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8. – С. 1171–1174.
4. Хомченко В.С., Рощина Н.Н., Завьялова Л.В., Стрельчук В.В., Свечников Г.С., Татьянаенко Н.П., Снопков Б.А // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 1. – С. 94–103.
5. An V., Bozheyev F., Richcoeur F., Irtegov Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // Materials letters. – 2011. – Vol. 65, № 15 – P. 2381–2383.
6. Bu I.Y. Y. Sol-gel synthesis of ZnS (O, OH) thin films: Influence of precursor and process temperature on its optoelectronic properties // Journal of Luminescence. – 2013. – Vol. 134. – P. 423–428.

7. Li Z., Wang J., Xu X., Ye X. The evolution of optical properties during hydrothermal coarsening of ZnS nanoparticles // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62, № 23. – P. 3862–3864.
8. Pawar R.P. Structural and Optical Properties of Chemically Synthesized ZnS Nanoparticles // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 29, № 3. – P. 1139–1142.
9. Subbaiah Y.P.V., Prathap P., Reddy K.T.R. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253, № 5. – P. 2409–2415.
10. Veretel'nik M.B., Korotchenkov O.A., Kuryliuk V.V., Nadochii A.B. // *Technical Physics Letters*. – 2013. – Vol. 39, № 8. – P. 744–747.
11. Wang L., Xu X., Yuan X. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction // *Journal of Luminescence*. – 2010. – Vol. 130, № 1. – P. 137–140.
12. Wang X., Huang H., Liang B., Liu Z., Chen D., Shen G. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2013. – Vol. 38, № 1. – P. 57–90.
4. Homchenko V.S., Roshhina N.N., Zavjalova L.V., Strelchuk V.V., Svechnikov G.S., Tatjanenko N.P., Snopok B.A. *Zhurnal tehniczeskoj fiziki*, 2014, Vol. 84, no. 1, pp. 94–103.
5. An V., Bozheyev F., Richecoeur F., Irtegov Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides. *Materials letters*, 2011, Vol. 65, no. 15, pp. 2381–2383.
6. Bu I.Y.Y. Sol–gel synthesis of ZnS (O, OH) thin films: Influence of precursor and process temperature on its optoelectronic properties. *Journal of Luminescence*, 2013, Vol. 134, pp. 423–428.
7. Li Z., Wang J., Xu X., Ye X. The evolution of optical properties during hydrothermal coarsening of ZnS nanoparticles. *Materials Letters*, 2008, Vol. 62, no. 23, pp. 3862–3864.
8. Pawar R.P. Structural and Optical Properties of Chemically Synthesized ZnS Nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, 2013, Vol. 29, no. 3, pp. 1139–1142.
9. Subbaiah Y.P.V., Prathap P., Reddy K.T.R. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, no. 5. pp. 2409–2415.
10. Veretel'nik M.B., Korotchenkov O.A., Kuryliuk V.V., Nadochii A.B. // *Technical Physics Letters*. 2013. Vol. 39, no. 8. pp. 744–747.
11. Wang L., Xu X., Yuan X. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction. *Journal of Luminescence*, 2010, Vol. 130, no. 1, pp. 137–140.
12. Wang X., Huang H., Liang B., Liu Z., Chen D., Shen G. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2013, Vol. 38, no. 1, pp. 57–90.

### References

1. Galanov A.I., Lobanova G.L., Zhuravkov S.P., Saprykin F.E., Kornev Ja.I., Javorovskij N.A. *Perspektivnye materialy*, 2013, no. 4, pp. 64–71.
2. Kozickij S.V., Pisarskij V.P., Ulanova O.O. *Fizika gore-nija i vzryva*, 1998. Vol. 34, no. 1, pp. 39–44.
3. Loginov Ju.Ju., Mozhherin A.V., Bril'kov A.V. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2013, no. 8, pp. 1171–1174.