

УДК 538.9:537

**Козицький С. В.**

Національний університет “Одеська морська академія”

[svkozytskyi@gmail.com](mailto:svkozytskyi@gmail.com)

## **Мікро- та нанорозмірні кристали сульфїду цинку отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється**

*В роботі наведені результати, які демонструють, як методом синтезу високотемпературного, що самопоширюється (СВС, англ. self-propagating high-temperature synthesis) можна отримувати кристали  $ZnS$  різних розмірів. Процес СВС можливий за рахунок екзотермічного реагування у системах з суміші порошків  $Zn$  та  $S$ , оскільки виділяється велика кількість тепла (ентальпія утворення, 202 кДж/моль).*

*Пресовані порошки  $Zn$  та  $S$  у стехіометричному співвідношенні поміщали в реактор, заповнений  $Ar$  або  $N$  до тиску  $P > 0.5$  МПа. Після ініціювання реакції запалюванням хімічна реакція поширюється по суміші компонентів і ми отримуємо зразок у вигляді зливка. Кристали  $ZnS$  з характерним розміром  $\sim 30$  мкм отримані в традиційній твердофазній реакції СВС.*

*Після проходження хвилі горіння продовжується реагування компонентів паралельно з процесами кристалізації, що викликає утворення активного середовища, де відбуваються процеси самоорганізації. У ряді синтезованих зразків спостерігалися аномально великі кристали - «гігантські» довжиною  $\sim 1$  мм і товщиною 0,1-0,2 мм і структури просторово правильної форми. Можна змінити розмір синтезованих кристалів сульфїду цинку за допомогою диспергатора  $NH_4Cl$ . При введенні 5 мас.% диспергатора монолітний зразок являє собою полікристалічний  $ZnS$  з характерним розміром зерна  $\sim 40$  мкм, а при введенні 7 мас.% розмір зерна зменшився до 20 мкм. При подальшому збільшенні концентрації диспергатора до 10 мас. % синтезований матеріал ставав пухким, а характерний розмір зерен зменшувався до 5-10 мкм. При концентрації понад 10 мас. % утворився порошкоподібний  $ZnS$ .*

*Метод СВС дозволяє отримувати дрібнозернистий  $ZnS$  з розміром кристалітів  $50 \div 100$  нм (мезорозмірний) та  $2 \div 50$  нм (нанорозмірний) двома способами. Перший - полягає в конденсації пари речовини в розрідженій інертній атмосфері. При зміні величини тиску інертного газу в інтервал від 40 до 400 Па у процесі СВС відбувається вихід частини реагентів у вигляді пари з ампули в об'єм реактора. Частинки пара при зіткненні з атомами інертного газу швидко втрачають кінетичну енергію і утворюють частинки розмірами від 2 до 100 нм. Щоб сформувалися частинки потрібного розміру, необхідно підбирати тиск інертного газу в реакторі.*

*Другий спосіб отримання наночастинок методом СВС вимагає використання інертного розріджувача, що запобігає росту виникаючих частинок. Основна вимога до матеріалу розріджувача це його інертність як до реагентів у шихті, так і до синтезованого матеріалу. Вплив зміни тиску інертного газу на розмір отриманих наночастинок проявляється як безпосередньо, так і опосередковано - через розмір зони конденсації. З підвищенням тиску газу його густина збільшується і прискорюється тепловідвід, при цьому знижується швидкість утворення центрів кристалізації в газовій фазі, але збільшується швидкість росту кристалів, а отже, і розмір частинок, що отримуються.*

*Форма отриманих цим методом наночастинок залежить від їх розміру: наночастинки розміром  $< 20$  нм мають форму, близьку до сферичної, що зумовлено зміною відносного внеску поверхневої енергії в повну енергію наночастинок при зменшенні її розміру. Більші частинки ограничені.*

**Ключові слова:** високотемпературний синтез, кристали, нано- і мікрочастинок.

**Вступ.** Сульфід цинку в оптоелектроніці відіграє таку важливу роль, як Si та GaAs у напівпровідниковій електроніці. Він є домінуючим матеріалом при виготовленні люмінофорів завдяки його високій випромінювальній здатності у всьому видимому діапазоні завдяки великій ширині забороненої зони 3.7 eV. Легований різними домішками ZnS, є важливим матеріалом для оптоелектронних приладів, що випромінюють у широкій області спектра. Методи вирощування кристалічного ZnS складні, оскільки температура плавлення 2093K, а тиск при плавленні складає  $3.7 \cdot 10^5$  Па.

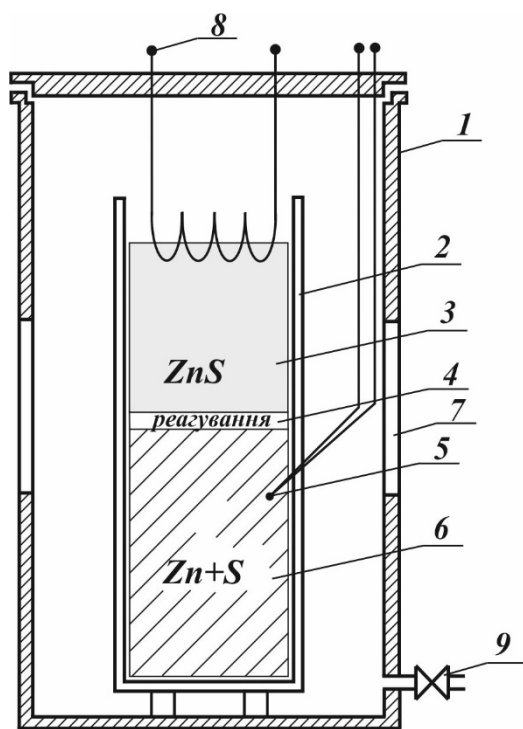
На основі поширення хвилі безкисневого горіння був розроблений новий метод отримання тугоплавких, термостійких та надтвердих матеріалів з порошків їх компонент [1], який дістав метод синтезу високотемпературного, що самопоширюється (CBC, англ. self-propagating high-temperature synthesis – SHS). Автори [2] застосували метод CBC для отримання ZnS.

**Постановка задачі.** Останнім часом інтерес фізиків спрямований на отримання та дослідження нанорозмірних кристалів. Особливі властивості наночастинок зумовлені великою долею поверхневих атомів та квантовомеханічною поведінкою [3] і проявами самоорганізації [4], які визначають їх унікальні властивості та надають зробленим з них матеріалам абсолютно нові властивості [5], які не проявляють традиційні матеріали.

В роботі наведені результати, які демонструють, як шляхом впливу на механізм синтезу зразків методом CBC можна отримувати кристали (кристаліти) ZnS різного розміру, у тому числі зразки нанорозмірні.

**1. Синтез ZnS методом CBC.** CBC відноситься до класу гетерогенних процесів з дисперсними реагентами. Процес CBC можливий при екзотермічному реагуванні у системах різного агрегатного стану (як правило суміші порошків). Характерна ознака цього процесу – утворення твердого продукту у вигляді спікання або злитка.

Для здійснення синтезу сульфиду цинку методом CBC [2] готують суміш порошків Zn та S. Гетерогенність шихти впливає на кінетику процесів CBC, тому застосовують методи гомогенізації такої гетерогенної системи. Перш за все, це вимагає використання компонент синтезу у вигляді порошків з бажано меншою дисперсністю, які ретельно змішуються для максимальної гомогенізації суміші перед синтезом [6]. Для покращення контакту між частинками суміші, активації процесів дифузії та теплопровідності порошки Zn та S пресували. Спресовану шихту у кварцових циліндричних ампулах розташовували у реакторі, який заповнювали Ar або N<sub>2</sub> до тиску  $P > 0,5$  МПа, оскільки плавлення ZnS при 2103 K тиск насиченої пари складає величину 0.37 МПа. На рис.1 зображена схема установки для отримання ZnS методом CBC [6]: 1- реактор, 2 - ампула, 3 – синтезований ZnS, 4 – зона реагування, 5 – термопара, 6 – шихта (суміш Zn та S), 7 - вікна для фіксації параметрів синтезу, 8 - джерело ініціювання реакції, 9 - кран для зміни тиску у реакторі.



**Рис.1.**Схема установки для отримання **ZnS** методом СВС

Ініціація реакції здійснюється шляхом підпалу суміші від розпеченої спіралі. При досягненні температури  $T \approx 800$  К плавиться сірка і реакція протікає інтенсивно [7]. При цьому виділяється велика кількість тепла (ентальпія утворення, 202 кДж/мол), що дає високу температуру продукту (2100 К). Реакція поширюється від нагрітих в результаті реагування шарів до холодних, тобто від продуктів до синтезованої речовини (рис. 1).

Інтенсивність процесу СВС суттєво залежить від енергетичного балансу, пов'язаного з виділенням тепла в зоні активного синтезу та віддачею тепла в оточуюче середовище. Досліди проводили для зразків, змінюючи діаметр ампул в межах 2 - 6 см та висоту в межах 10 - 30 см, при зміні тиску у реакторі в інтервалі 0.5 – 7.0 МПа. При вказаних межах зміни розміру ампул та величини тиску в реакторі спостерігається стаціонарне

поширення хвилі синтезу зі швидкістю 1 - 3 см/с.

Відмітимо переваги методу СВС отримання сульфіду цинку [6].

По-перше, це низьке енергоспоживання, оскільки мало енергії споживає спіраль для підпалу суміші. А далі процес синтезу йде за рахунок власного внутрішнього тепловиділення при реакції синтезу. Тобто енергія не споживається ззовні, а навпаки - виділяється усередині.

По-друге, метод СВС дозволяє досягти високих температур в конденсованій фазі, які трудно отримати іншими способами. Малі часи синтезу 10 – 100 с і високі темпи  $10^3$ – $10^6$  К/с зростання температури речовини у хвилі хімічного реагування (горіння) та значні темпи охолодження після проходження хвилі зумовлюють суттєву нерівноважність процесів [4, 5] та особливі властивості і структуру отриманих цим методом матеріалу [6].

По-третє, метод СВС відрізняється високою чистотою продуктів та екологічною безпекою. При дуже високих температурах синтезу, шкідливі домішки розкладаються та випаровуються з продукту, забезпечуючи його підвищену чистоту [7] та екологічну безпеку.

По-четверте, для методу СВС характерне просте та малогабаритне обладнання.

**2. Особливості кристалізації системи ZnS у методі СВС.** У стопі, отриманого після проходження хвилі горіння, паралельно з процесами кристалізації продовжується хімічне реагування [8], що зумовлює формування активного середовища, де існує зворотній зв'язок між процесами виділення та поглинання тепла, що обумовлює процеси самоорганізації при кристалізації.



Рис.2. Зона стовпчастих кристалів



Рис. 3. Зона рівнобічних кристалів

Оскільки час кристалізації значно більший, ніж час поширення хвилі по шихті, то процес кристалізації [8] протікає в основному від бічної поверхні циліндру до його центральної осі.

Процес гомогенної кристалізації проходить за рахунок утворення центрів нової фази та їх росту у переохолоджених об'ємах рідкої фази. Кристал, який виростає з одного зародку в процесі кристалізації називається зерном. Їх кількість  $z$  залежить від величини кристалізаційних параметрів і для гомогенної кристалізації визначається формулою [6]:

$$z^2 \sim I/v,$$

при збільшенні переохолодження зростають обидва кристалізаційних параметра, але темп зростання кількості зародків  $I$  переважає швидкість росту кристалів  $v$ , тому  $z$  зростає, а розмір зерна зменшується.

Якщо досягти такого переохолодження, коли швидкість росту кристалів починає зменшуватись, але кількість зародків продовжує зростати, то кількість зерен буде суттєво зростати, а їх розмір значно зменшуватись. Така ситуація реалізується в зовнішній зоні зразка [9]. Дійсно, отримані зразки мали зовнішню зону, товщиною 0.5 – 1.0 мм, яка складається з хаотично орієнтованих кристалів з середнім розміром  $\sim 1$  мкм. Далі у радіальному напрямі утворювалась зона стовпчастих кристалів з характерним розміром до 100 мкм та діаметром  $\sim 10 \div 20$  мкм (рис.2.)

Поступово фронт стовпчастих кристалів досягає області, де швидкість росту кристалів та швидкість утворення нових кристалів стають близькими і починає утворюватись третя зона рівнобічних кристалів. Ця центральна зона складається з рівнобічних хаотично орієнтованих кристалів [9] з характерним розміром  $\sim 30$  мкм (рис. 3).

Проведені дослідження впливу умов теплообміну при синтезі на структуру та розмір кристалів у різних зонах зразка. При збільшенні швидкості охолодження бічної поверхні спостерігали зростання товщини зовнішньої зони, але не більше ніж у 2 рази. Крім того, чим більша швидкість охолодження, тим більший градієнт температури по радіусу злитку і більший розмір зони стовпчастих кристалів [6, 9]. При великих швидкостях охолодження зразків, отри-



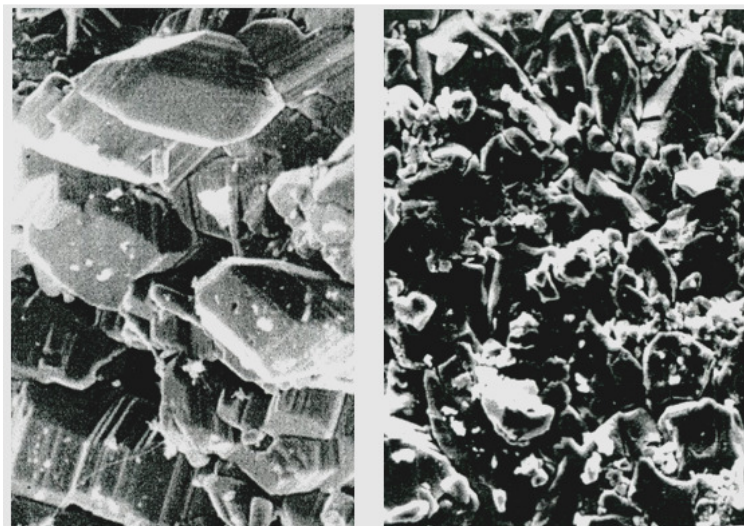


Рис. 4.  $ZnS$ , отриманий з додатком  $NH_4Cl$  5 мас. % (зліва) та 10 мас. % (справа)

маних в ампулах діаметром 25 мм можна синтезувати злиток практично без центральної зони рівнобічних кристалів.

Навпаки, при однакових умовах синтезу та додаткової теплоізоляції ампули, спостерігається зменшення розміру зони стовпчастих кристалів та збільшення розміру центральної зони рівнобічних кристалів. При додатковій теплоізоляції ампули кварцовим піском [9], що зменшує швидкість охолодження, отримали зразок діаметром 70 мм, у якого зона стовпчастих кристалів була практично відсутня і практично весь зразок був утворений центральною зоною рівнобічних кристалів з характерним розміром  $\sim 30$  мкм.

Введення домішок кінцевого продукту дисперсністю  $\sim 1$  мкм зумовлює гетерогенне утворення зародків в переохолоджених об'ємах рідкої фази шляхом збільшення кількості центрів кристалізації. Вплинути на розмір утворених кристалів вдалося, коли вводили 10-20 мас. % кінцевого продукту [9]: звужувалась зона стовпчастих кристалів аж до практичного зникнення, та розширювалась зона рівнобічних кристалів, в якій характерний розмір зерна зменшувався до величини 20 мкм.

Отже, при синтезі  $ZnS$  традиційним методом СВС суттєвої зміни розміру синтезованих кристалів шляхом можливої зміни умов теплообміну та включення кінцевого продукту у шихту досягти не вдається.

**3. Механізми впливу на розмір синтезованих кристалів.** Щоб вплинути на розмір синтезованих кристалів потрібно вводити такі наповнювачі у початкову шихту, які б забезпечували пришвидшення поширення хвилі кристалізації від краю зразка до його центру, або які б утворювали з сульфідом цинку такі комплексні сполуки, що мали би більшу пружність пару, ніж чистий  $ZnS$ . Відносно висока леткість комплексу сприяла б, з одного боку, більш швидкому охолодженню внутрішньої частини отриманого зразка, а з другого – збільшенню центрів кристалізації внаслідок переохолодження пару за її межами.



**Рис.5.** Фото кристалів - “велетнів“, утворених автоколивальною хвилею кристалізації та утворених стаціонарною хвилею кристалізації [6]

Ефективним виявився диспергатор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , який розпадається в зоні горіння, зумовлює інтенсивну газифікацію в процесі синтезу та утворює дуже активні іони хлору [10, 11]. При введенні 5мас.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  монолітний зразок являє собою полікристалічний  $\text{ZnS}$  з характерним розміром зерна  $\sim 40$  мкм (рис. 4, права світлина), в основному гексагональної модифікації [11]. При введенні 7 мас. %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  матеріал ставав рихлим, ступінь перетворення практично не змінювалась, а розмір зерна зменшувався до 20 мкм. При подальшому збільшенні концентрації  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до 10 мас. % синтезований матеріал ставав крихким та рихлим, ступінь перетворення практично не змінювалась, але характерний розмір зерна зменшувався до 5-10 мкм (рис. 4, права світлина) [11]. При концентрації більшій ніж 10 мас. % формувався порошкоподібний  $\text{ZnS}$ .

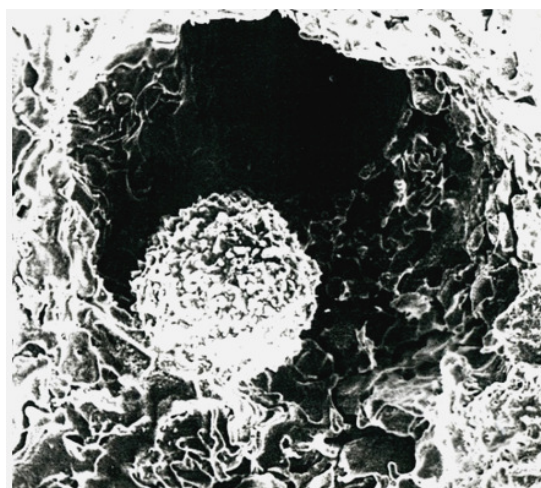
Зауважимо, що чим більша нерівноважність процесу кристалізації, що досягається при використанні диспергатора, тим більш чітко проявляються процеси самоорганізації між мікрокристалами. В ряді синтезованих зразків спостерігається [12] аномально великі кристали – “велетні” (рис. 5).

Поверхня цих кристалів може бути [6, 12]: гладкою у випадку виникнення стаціонарної просторової структури при кристалізації (рис. 5, ліва світлина); з ознаками автоколивального режиму кристалізації (рис. 5, права світлина), коли у хвилі кристалізації суттєву роль відіграють зворотні процеси. Характерні розміри “велетнів”: довжина  $\sim 1$  мм та товщина 0,1-0,2 мм. Характерні розміри кристалів, що їх оточують мають розмір  $\sim 30$  мкм. Отже при утворенні “велетнів” виникає локальне упорядкування декількох тисяч кристалів, що їх оточують.

При синтезі сульфиду цинку у вигляді порошкоподібних систем у місцях, де утворюються пори і виникає найбільша нерівноважність системи при кристалізації, спостерігаються просторово правильні форми (дивись рис. 6) [12]. Просторово правильна фігура має розмір 50-60 мкм, утворена кристалами розміром  $\sim 5$  мкм.



Таким чином, при введенні в початкову шихту хлористого амонію [10-13], методом СВС можна отримувати, як монокристалічний, так і порошкоподібний сульфід цинку, характерний розмір зерна якого змінюється в залежності від концентрації диспергатора у межах 5 – 40 мкм. Люмінесцентні властивості синтезованих кристалів мають кращу випромінювальну здатність, ніж отримані традиційними методами [6,13].



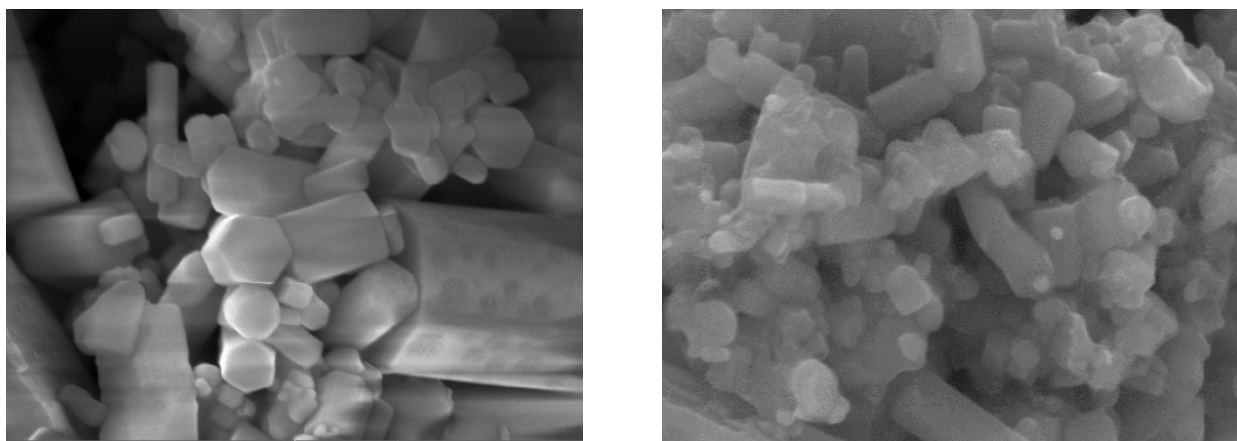
**Рис.6.** Фото самоорганізації дрібних кристалів у місцях ефективного диспергування при отриманні порошкоподібних зразків

#### **4. Синтез нанорозмірних зразків.**

Нанокристалічні матеріали за властивостями істотно відрізняються від звичайних полікристалів [3,5]: поєднання високої твердості з пластичністю, суттєва доля поверхневих атомів, винятково високою дифузійною рухливістю атомів по межах зерен, тощо. З цієї причини в даний час зменшення розміру кристалу (кристаліту) розглядається як ефективний метод зміни властивостей твердого тіла.

Після закінчення реагування компонент у методі СВС розмір частинок ZnS зростає внаслідок процесів рекристалізації та агломерації. Технологія СВС має можливості для придушення процесів рекристалізації та агломерації і для регулювання розміру синтезованих частинок. Даний метод синтезу дозволяє отримувати нанорозмірний ZnS з розміром кристалу (кристаліту) 2÷100 нм двома способами. Перший - полягає в конденсації пари речовини в розрідженій інертній атмосфері в області між ампулою і стінками реактора [14]. Другий - з використанням інертного розріджувача, що запобігає збільшенню розміру виникаючих частинок [15].

Перший спосіб отримання наночастинок аналогічний газофазному синтезу який при СВС синтезі виникає, коли тиск у реакторі менший ніж  $3,7 \cdot 10^5$  Па. Тоді у процесі СВС, внаслідок високих температур і підвищення тиску всередині ампули під час поширення фронту горіння по шихті, відбувається вихід частини реагентів у вигляді пари з ампули в об'єм реактора. Частинок пара при зіткненні з атомами інертного газу швидко втрачають кінетичну енергію і утворюють зародки за межами області реакції (ампули), всі зародки з розміром  $r > r_{кр}$  ( $r_{кр}$  – розмір критичного зародку) будуть надалі зростати [3], і з таких зародків утворюються кристали (кристаліти). Вплив зміни тиску інертного газу на розмір отриманих кристалів (кристалітів) проявляється як безпосередньо, так і опосередковано – через розмір зони конденсації. Охолодження частинок відбувається в зоні конденсації, розмір якої в даному випадку можна регулювати, змінюючи тиск інертного газу: зі зменшенням тиску зона конденсації збільшується, а з ростом тиску – зменшується та знижується



**Рис.7.** СЕМ-зображення, низько дисперсної фракції  $ZnS:Mn$  (ліва світлина) та низько дисперсної фракції  $ZnS:Cu$ , отриманих методом СВС

швидкість утворення центрів кристалізації в газовій фазі, але збільшується швидкість росту кристалів. Треба зазначити, що залежність швидкості росту кристалів та розміру одержуваних часток від тиску інертного газу є не монотонна [6]. Це обумовлено зміною умов тепловідводу та величин парціального тиску Zn та S, внаслідок зміни температури в області реагування.

Щоб сформувалися частинки потрібного розміру, необхідно підбирати тиск газу в реакторі. При зміні величини тиску інертного газу в інтервал від 40 до 400 Па можна отримувати частки розмірами від 2 до 100 нм [15, 6].

Другий спосіб отримання наночастинок методом СВС вимагає використання інертного розріджувача [15], що запобігає росту виникаючих частинок. Основна вимога до матеріалу розріджувача це його інертність як до реагентів у шихті, так і до синтезованого матеріалу.

У цьому випадку при СВС-синтезі наночастинок утворюються в результаті охолодження парогазової суміші, що містить поряд з інертним газом один, два (або більше) хімічних елементів в залежності від складу розріджувача. Охолодження відбувається в зоні конденсації (поза зоною реакції), розмір якої в даному реакційному об'ємі можна змінювати, регулюючи тиск інертного газу. Механізм впливу на розмір синтезованих наночастинок такий самий, як у першому методі, але з різницею у складі середовища, у якому відбувається даний процес.

Збір наночастинок, отриманих при конденсації, - складне завдання, оскільки утворені частинки не осідають під дією сили тяжіння, а знаходяться в газі у підвішеному стані і в постійному броунівському русі. Наночастки зазвичай осідають на будь-якій холодній поверхні (наприклад, стінках реактора) або на пастках (фільтрах) розташованих поза зоною реакції.

Форма наночастинок, отриманих СВС-методом газофазного синтезу, залежить від їх розміру: наночастинки  $ZnS$  розміром  $d < 20$  нм мають форму близьку до сферичної, що обумовлено зміною відносного внеску поверхневої енергії в загальну енергію наночастинок при зменшенні її розміру. Більші частинки (рис.7) мають огранку [6].



Ще один цікавий факт, обумовлений впливом активатора люмінесценції на форму синтезованих нанокристалів. Для досліджень люмінесцентних властивостей синтезованих нанокристалів сульфїду цинку, вводили активатори Mn та Cu. Якщо кристаліти низько дисперсної фракції ZnS:Mn мають ознаки гексагональної модифікації, то кристаліти низько дисперсної фракції ZnS:Cu мають ознаки кубічної модифікації [15]. Світлини синтезованих матеріалів нанорозмірної фракції для активованих марганцем та міддю кристалів сульфїду цинку наведені на рис.7.

Зауважимо, що спектри фотолюмінесценції низько дисперсних фракцій ZnS:Mn та ZnS:Cu відрізняються від аналогічних, отриманих на кристалах мікронних розмірів [15,16] за рахунок полегшеного виходу фотозбуджених носіїв на поверхню в нанорозмірних частках, що пов'язано з відсутність в них дислокацій, які енергетично менш вигідні, ніж дисклінації.

**Висновки.** Традиційним методом СВС при зміні тиску у реакторі в інтервалі 0,5 – 7,0 МПа отримуються кристали ZnS з характерним розміром 30 мкм. Шляхом введення дисергатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  можна змінювати характерний розмір кристалів від 5 мкм до 40 мкм.

Шляхом переведення режиму синтезу з твердотільного у газофазне реагування, шляхом зниження тиску у реакторі  $P < 0,37$  МПа отримуються кристали (кристаліти) ZnS розмір яких можна змінювати в межах 2 – 100 нм, шляхом підбору величини тиску газу у реакторі та використовуючи розріджувачі.

Метод СВС дозволяє вирішувати проблему отримання нанорозмірних кристалів (кристалітів) ZnS, як звичайних, так і активованих домішками.

### Література:

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Способ синтеза тугоплавких неорганических материалов // А.С.255221 СССР: МКИ4 С 01 G, 1967; Государственный реестр открытый, N287, 1984
2. Золотко А.Н., С. В. Козицький, В. П. Писарський, Д. Д. Поліщук Спосіб отримання полікристалів на основі сульфїду цинка // Патент UA 12086 СЗОВ 29/48 25/12/96. Бюл.№4.
3. *Kozytskyi S. V., Kiriian S. V.* Properties and behavior of nanoparticles // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – № 60. – С. 15–26.
4. *Kozytskyi S. V., Kiriian S. V.* Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2022. – Вип.44. – С.10-17.
5. *Козицький С.В., Кіріян С.В.* Властивості наноструктурованих матеріалів // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2022. – Вип.45. – С.57-65.
6. *Козицький С.В. Бачеріков Ю.Ю.* Дослідження сульфїду цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється: [монографія] // – Одеса: Астропринт, 2016. – 272 с. ISBN 978-966-927-135-8.

7. Козицький С. В., Писарський В. П., Поліщук Д. Д. Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла –2003. – Т. 4, №2. – С.229-233.
8. Козицький С. В., Писарський В.П., Поліщук Д.Д. Механізми високотемпературного реагування системи Zn - S та властивості матеріалу // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1994. – Т.30, №6. – С.198-202.
9. Козицький С. В., Молодецькая И.Э., Писарский В. П., Уланова О. О. Формирование мелкозернистой структуры поликристаллического сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Инжен. физич. журнал. – 1993. – Т. 65, №51. – С.602-606.
10. Козицький С. В., Молодецькая И.Э., Писарский В. П., Чаус И.С. и др. Люминофоры на основе ZnS, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с добавлением  $NH_4Cl$  // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, №8. – С.1061-1064.
11. Козицький С. В. Писарский В.П., Уланова О.О. Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом СВС // Фізика горения и взрыва. – 1998. – Т.34, №1. – С.1-7.
12. Kozitskii S. V., Krasnov A. N. Formation "quantic" crystals in crystallization of ZnS // J. Crystall Growth. – 1996. – Vol.165, №1. – P.166-168.
13. Козицький С. В., Писарський В. П., Поліщук Д. Д., Золотко А. Н., Зубрицький С. В., Тризна С. Ю., Черкес С. И. Получение методом самораспространяющегося высоко-температурного синтеза сульфида цинка и исследование его свойств // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1995. – №4. – С.43-51.
14. Bacherikov Yu. Yu., Zhuk A.G., Okhrimenko O.B., Kardashov D.L., Kozitskyi S.V., Kidalov V.V. Effect of heating rate on oxidation process of in-dispersed ZnS:Mn obtained by SHS // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2015. – Vol. 18, № 2. – P. 226-229.
15. Bacherikov Y.Y., Baran N. P., Vorona I. P., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Polishchuk Y.O., Lavorik S.R., Kladko V. P., Kozitskyi S. V., Venger E. F., Korsunskaya N. E. Structural and optical properties of ZnS:Mn micropowders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol.28, № 12. – P. 8569-8578.
16. Bacherikov Yu. Yu., Vorona I.P., Okhrimenko O.B. and all Manganese Clustering in ZnS:Mn, Mg Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54, №. 3. – P. 330–336.

**S. V. Kozytskyi**

## **Synthesis of micro- and nano-sized zinc sulfide crystallites by the method of self-propagating high-temperature synthesis**

### **SUMMARY**

*The paper presents the results that demonstrate how ZnS crystallites of different sizes can be obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The SHS is possible due to an exothermic reactions occurring in mixtures of Zn and S powders, due to a large amount of heat released (enthalpy of formation being 202 kJ/mol).*

*Pressed powders of Zn and S are placed in a stoichiometric ratio into a reactor filled with Ar or N under a pressure of  $P > 0.5$  MPa. After initiated by ignition, the chemical reaction propagates through the mixture to produce a sample in the form of an ingot. ZnS crystallites with a characteristic size of  $\sim 30$   $\mu\text{m}$  are obtained in the traditional solid-state reaction of the SHS.*

*After the passage of the combustion wave, the reaction of the components continues in parallel with crystallization processes, which causes the formation of an active medium where self-organization processes occur. Sometimes, abnormally large ("giant") crystallites with length  $\sim 1$  mm, thickness 0.1-0.2 mm, and regularly-shaped spatial structures are observed.*

*The size of synthesized zinc sulfide crystallites can be changed with a dispersant,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . When 5 wt.% of the dispersant is introduced, the monolithic sample is polycrystalline ZnS with a characteristic grain size of  $\sim 40$   $\mu\text{m}$ , and when 7 wt.% is introduced, the grain size decreases to 20  $\mu\text{m}$ . As the concentration of the dispersant is increased to 10 wt. %, the synthesized material becomes loose, the characteristic grain size decreasing to 5-10  $\mu\text{m}$ . At concentrations greater than 10 wt. %, powder-like ZnS is formed.*

*The SHS method makes it possible to obtain meso- and nano-sized ZnS, with grain sizes of order 50 – 100 nm and 2 – 50 nm, respectively, in two ways. The first one consists in the condensation of the substance's vapor in a rarefied inert atmosphere. When, during the SPS, the pressure of the inert gas changes in the interval from 40 to 400 Pa, a part of the reactants in the form of steam escapes from the ampoule into the reactor bulk. When the steam particles collide with the inert gas atoms, they quickly lose their kinetic energy to form particles with sizes of 2 to 100 nm. To form particles of the required size, it is necessary to adjust the pressure of the inert gas in the reactor.*

*The second method for obtaining nanoparticles by the SBC is based on the use of an inert diluent, which prevents the growth of the forming particles. The main requirement for the diluent material is its inertness to both the reagents in the charge and the synthesized material. The effect of changing the pressure of the inert gas on the size of the obtained nanoparticles manifests itself both directly and indirectly—through the size of the condensation zone. As the gas pressure increases, its density increases, heat removal increases, the rate of crystallization center formation in the gas phase decreases, but the rate of crystal growth increases. As a result, so does the size of the resulting particles.*

*The shape of nanoparticles obtained by this method depends on their size. Nanoparticles of size  $< 20$  nm have a shape close to spherical, which is a result changing the relative fraction of the surface energy in the total energy of a nanoparticle as its size decreases. Larger-size particles are faceted.*

**Key words:** *high-temperature synthesis, crystallites, nanoparticles, microparticles*