

УДК 535.37.621

С.В. Козицький, В.П. Писарський¹, Д.Д. Поліщук¹
**Отримання ZnSe методом самопоширюваного
високотемпературного синтезу**

Національна морська академія, вул. Дідріхсона, б. 8, Одеса, 65029

¹Національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, б. 2, Одеса, 65000

Показана можливість отримання полікристалічних зразків ZnSe методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Матеріал утворюється шляхом поширення хвилі хімічного реагування по суміші порошків Zn та Se при температурі меншій ніж температура плавлення ZnSe. Отримані зразки є селенідом цинку з повнотою перетворення 97-98 %, де якісні полікристали кубічної модифікації оточені прошарками нестехіометричного матеріалу. В отриманих зразках відсутні смуги поглинання в області 2-12 мкм, а механізми люмінесценції аналогічні з механізмами індукованого випромінювання монокристалів, що вказує на можливість використання СВС-ZnSe, як люмінесцентного матеріалу та основи для вікон прозорості технологічних лазерів.

Ключові слова: самопоширюваний високотемпературний синтез, реагування, температура, тиск, люмінесценція, кристали, фазовий склад, шихта.

Стаття постуила до редакції 23.05.2003; прийнята до друку 27.05.2003

I. Вступ

В 1967 році Мержанов, Шкіро та Боровинська відкрили [1] новий клас процесів гетерогенного горіння, який протікає без участі кисню. Як горюче в цих процесах були метали Ti, Zr, Hf, Ta, а як окиснювачі – неметали B, C, Si. Так на основі поширення хвилі безкисневого горіння був розроблений новий метод отримання тугоплавких, термостійких та надтвердих матеріалів з порошків їх компонент, який дістав назву самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Характерною особливістю цих реакцій горіння було те, що в них практично відсутнє виділення газу та утворення повністю конденсованих продуктів. Чистота отриманих матеріалів визначається чистотою вхідних компонент. Крім того, досягаються високі температури, що сприяє додатковому очищенню матеріалу в процесі синтезу.

Суть методу СВС [1] полягає у проведенні екзотермічної реакції в режимі поширення теплової хвилі реагування по заздалегідь підготовленій суміші компонент (шихті) за рахунок тепла хімічного перетворення з утворенням продуктів у вигляді сполук. Такий метод синтезу суттєво відрізняється від методів порошкової металургії оскільки формує активні зони хімічного реагування та не потребує нагрівальних пристроїв.

Метод набув широкого застосування для отримання термостійких та надтвердих матеріалів

[2]. Нерівноважність процесів утворення нової фази зумовлює специфічні властивості синтезованих таким методом матеріалів. Крім того, отримання продуктів СВС вимагає значно менших енергетичних витрат, а проводити його можна у герметичних посудинах. Тому і виникла ідея вивчення можливостей застосування СВС-технології для отримання напівпровідникових матеріалів A_2B_6 [3]. Одним з цікавих матеріалів цього класу є ZnSe, який знайшов широке впровадження в прикладній оптиці, а традиційні методи його отримання складні та вимагають особливих умов по екологічній безпеці. В роботі [3] показана принципова можливість отримання ZnSe методом СВС, а у даному повідомленні досліджені особливості реагування та утворення цієї сполуки при застосуванні вказаного методу синтезу.

II. Механізм утворення ZnSe

СВС відноситься до типу гетерогенних процесів з дисперсними компонентами. В результаті подібного реагування утворюються конденсовані продукти. Завдяки процесам дифузії можлива розчинність компонент, тобто часткове їх реагування. Крім того, реагування відбувається в продуктах реакції, а наявність плівки продукту, яка розділяє реагенти, перешкоджає їх взаємодії та зумовлює автореагування реакцій СВС. Таким чином,

гетерогенність шихти впливає на кінетику процесів СВС, тому застосовують методи гомогенізації такої системи. Перш за все, це вимагає використання компонент синтезу у вигляді порошків з бажано меншим розміром, які ретельно перемішуються.

При підготовці шихти особливу увагу звертали на ступінь гомогенізації. До початку реагування металеві частки цинку середнім розміром ~ 5 мкм (використовували типові порошки марки ПЦ-1) були оточені більш мілким порошком селену. Для покращення контакту між частками стехіометричної суміші, активації процесів дифузії та теплопровідності і усунення газів з шихти суміш пресували під тиском до 50 МПа. Треба відзначити, що після такої підготовки коефіцієнт теплопровідності суміші зростає на два порядки. Отримані зразки являли собою циліндри діаметром $d = 30$ мм, висотою $h = 30$ мм складених один над одним у кварцовий циліндр в кількості 5-6 штук. Такі розміри забезпечували стаціонарне поширення теплової хвилі. Реагування ініціювалось у верхній частині шихти за допомогою спіралі, яка розігрівалась електричним струмом до температури $T \sim 1500$ К.

Для зменшення зовнішнього впливу зразки в кварцових ампулах, ізолювали кварцовим піском і розташовували в спеціальних реакторах, що дозволяло змінювати атмосферу на інертну (Ar або Ne) та проводити синтез при тиску до $P = 1,5 \times 10^7$ Па. В реакторі знаходився пристрій, за допомогою якого могли здійснювати попередній розігрів всього зразку до температур $T = 600$ К. Конструкція реактора дозволяла проводити візуальні спостереження та зйомку процесу синтезу, а також здійснювати температурний контроль в зоні активного хімічного перетворення за допомогою W-Re термопар броньованих нітридом бора.

Теплота екзотермічної реакції синтезу ZnSe, яку розраховували з різниці ентальпій вихідних компонент та продукту [4], дозволила оцінити для стехіометричного складу температуру горіння. В припущенні адіабатичного перетворення $T_r \sim 1700$ К. Це ж значення було отримано в процесі термопарних досліджень. Треба зауважити, що температура в зоні перетворення майже не залежала від умов синтезу: зміни атмосфери, зовнішнього тиску чи початкової температури. Це можна пояснити обмежувачим впливом фазового переходу (температура плавлення ZnSe $T_{пл} = 1768$ К [4]).

Механізм реагування в теплової хвилі можна

описати за наступною схемою. При температурах менших за температуру плавлення селену ($T < 490$ К [4]) цинк залишається у твердому стані і реакція синтезу майже не реалізується.

Для визначення температури горіння (початку активного реагування) компонент суміші Zn-Se зразок стехіометричної суміші компонент, розташований на броньованій нітридом бора термопарі, вносили в потік розігрітого інертного газу. Було встановлено, що активне реагування починається при температурі потоку $T = 800$ К. Таку поведінку реакції можна пояснити наступним чином. Температура плавлення ZnO (2248 К) значно більша, ніж температура плавлення ZnSe (1786 К), а даних по можливості утворення селеніду цинку при реагуванні оксиду цинку з селеном ми не знайшли. Тому ми вважаємо, що в процесі синтезу твердий оксид цинку не виводиться з зони реагування та залишається в синтезованому зразку. Саме на рівні зазначених температур відбувається суттєва зміна проникності захисного бар'єру за рахунок збільшення рухливості селену, що переводить реакцію з поверхні оксиду в об'єм продукту. Подальше реагування лімітується, в основному, дифузійним переносом вихідних компонент.

Швидкість поширення теплової хвилі залишається незмінною при варіації тиску в реакторі та, навіть, при попередньому нагріві шихти, і складає величину $V_r \cong 12$ мм/с. Так, зміна величини зовнішнього тиску в межах від $1 \cdot 10^5$ до $150 \cdot 10^5$ Па призводить до збільшення швидкості в межах 10%. Зауважимо, що при цьому несуттєво змінюються і ступінь перетворення, і хімічний склад продуктів (див. табл. 1). Якість матеріалу не залежить, також, від умов попереднього розігріву до 600 К, що мало би приводити до збільшення температури горіння, а тому до збільшення повноти перетворення. Цей висновок є суттєвим для розробників технології синтезу – для реалізації умов отримання СВС-ZnSe достатньо замінити кисневу атмосферу на нейтральну.

Після поширення хвилі горіння отримуємо розплави в якому продовжується реагування компонент та утворення матеріалу. Теплоізоляція кварцової ампули суттєва, щоб забезпечити процес дореагування. Кристалізація йде від бічної поверхні циліндра до його центральної осі, а характерні часи процесу кристалізації на 2-3 порядки більші, ніж час поширення хвилі по шихті. На поперечному перетині зразка видно дві характерні зони:

Таблиця 1.

Результати хімічного та рентгенофазного аналізів.

№ зразка	P, МПа	d, мм	λ	склад зразка	Se, мас. %
1	0,1	30	5,661	ZnSe _{0,95}	3,7
2	0,4	30	5,663	ZnSe _{0,96}	2,5
3	0,7	30	5,659	ZnSe _{0,96}	2,7
4	8,0	30	5,658	ZnSe _{0,98}	3,3
5	15,0	30	5,662	ZnSe _{0,98}	2,6

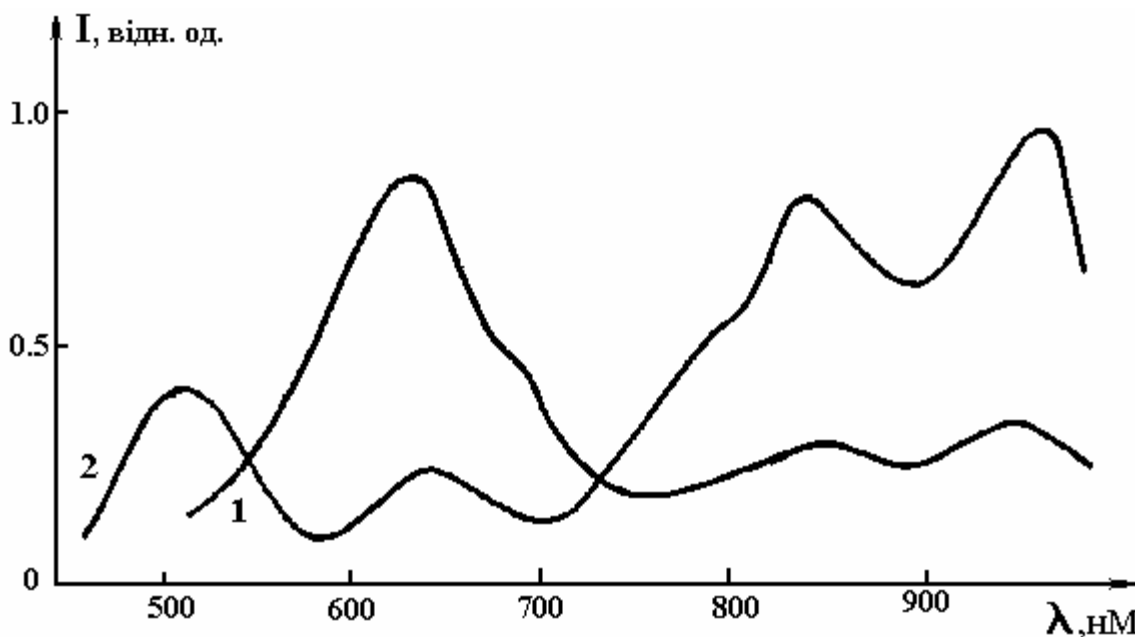


Рис. 1. Спектри ФЛ при 77 К синтезованих полікристалів ZnSe, отриманих зі стехіометричного складу при тиску 7 Мпа (1), 80 Мпа (2).

- зовнішня, яка зумовлена високими градієнтами температури, товщина її не більша ніж 1 мм, а складається вона з дуже дрібних ~ 1 мкм хаотично орієнтованих кристалів жовтого кольору;
- основна область, яка становить не менше ніж 90% об'єму зразку та утворена радіально орієнтованими кристалами сірого кольору з металевим блиском, котрі при розмолі та відпалюванні у вакуумі (при $P \sim 1$ Па) при температурі 570 К перетворюються в порошок

жовтого кольору.

III. Властивості CBC-ZnSe

Отриманий методом CBC ZnSe є полікристалічний зразок з відносною густиною 0,95 та повнотою перетворення 96-98% кінцевого продукту. В основній зоні досить якісні стехіометричні кристали кубічної модифікації з характерним розміром порядку 20 мкм, розділені

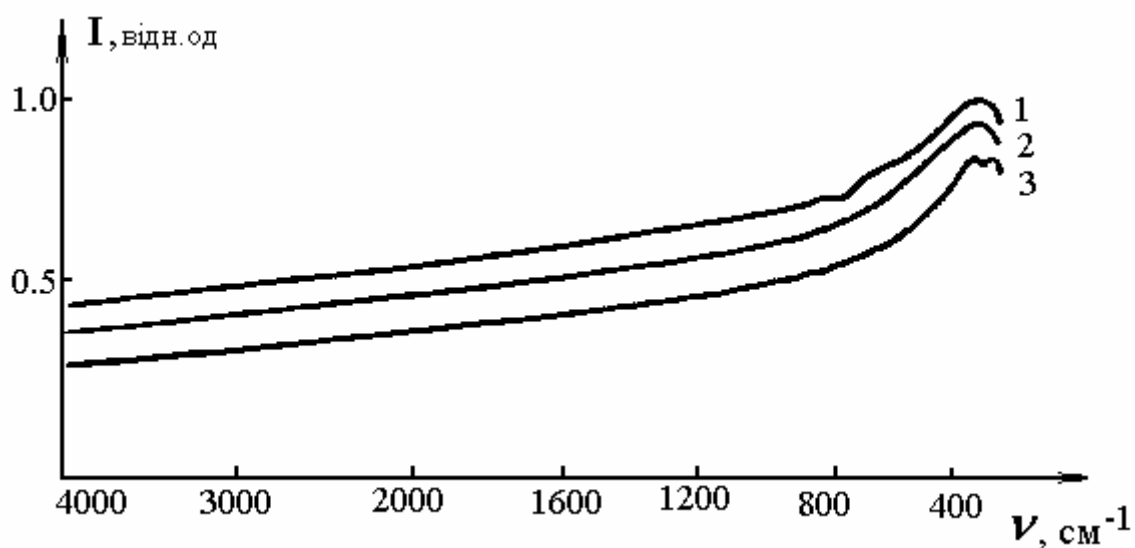


Рис. 2. Інфрачервоні спектри пропускання при $T = 300$ К селеніду цинку, синтезованого при тисках: 1 – 4.0, 2 – 7.0, 3 – 80 МПа.

прошарками нестехіометричного складу, поява яких зумовлена високими швидкостями кристалізації та особливостями розчину, з якого вони утворюються. Дійсно, під дією світла з області власного поглинання спостерігали індуковане випромінювання поверхні синтезованого матеріалу з допомогою люмінесцентного мікроскопу "Люам І-2". При цьому чітко проявляється неоднорідність поверхні: яскраві області випромінювання з характерним розміром ~ 20 мкм розділені темними прошарками.

Результати по вимірюванню ширини забороненої зони, яка визначалась по спектрам дифузного відбиття за методом Фокса, дала значення $E_g = (2,7 \pm 0,1)$ еВ [5] при температурі 300 К.

Всі фази синтезованих кристалів аналізували хімічним [3] та рентгенографічним методами. Отримані результати зведені в таблицю 1. В усіх зразках загальний вміст кисню був на рівні 2 мол. %, що відповідає початковій кількості оксиду на частинках цинку. Рентгенографічні дослідження проводили методом порошку на установці ДРОН – 2М при Cu-K_α . Синтезований селенід цинку має кубічну ґратку, параметр якої $a = (5,661 \pm 0,002)$ Å не змінюється в межах точності вимірювань для різних режимів синтезу.

Дослідження фотолюмінесценції СВС-зразків [5] при збудженні He-Cd лазером ($\lambda = 441,6$ нм) показали наявність трьох груп смуг які локалізовані в областях 480-570, 580-700 та 750-1000 нм. Зауважимо, що для всіх зразків (рис. 1) характерним є те, що смуги люмінесценції досить широкі. Крім того, температурні залежності інтенсивності випромінювання для СВС-полікристалів та монокристалів при зміні температури в інтервалі 77-300 К практично однакові [6] для всіх смуг зі спектрального інтервалу 480-1000 нм та не залежать від тиску в реакторі при якому проводився синтез (рис. 1). Той факт, що люмінесцентні властивості полікристалічних та монокристалічних зразків практично збігаються, дозволяє вважати, що центри, які відповідають за випромінювання в цих зразках, тотожні.

Крім розглянутих смуг випромінювання в синтезованих зразках спостерігаються і інші смуги. Так, для всіх зразків є характерною смуга, яка має максимум при 500 нм, а центром, який відповідає за випромінювання в цій області, може бути домішковий кисень [6] – бо порошок цинку завжди має кисень у вигляді оксиду на поверхні частинок.

В інфрачервоних спектрах, досліджених на приладі Spесord M-80 з використанням таблеток КВг [3], відсутні смуги поглинання в області валентних коливань зв'язку цинк-кисень та селен-кисень (рис. 2). Зауважимо, що синтезовані кристали не мають смуг поглинання в області 10,6 мкм, а тому синтезовані полікристали можуть використовуватись як матеріал для вікон прозорості технологічних лазерів.

IV. Висновки

Підсумовуючи проведені дослідження, можна зробити такі висновки:

- методом СВС можна отримувати селенід цинку стехіометричного складу кубічної модифікації з виходом кінцевого продукту більш ніж 97%;
- механізми випромінювання СВС-ZnSe аналогічні відповідним характеристикам монокристалів, що дозволяє використовувати їх в прикладних цілях;
- відсутність смуг поглинання СВС- ZnSe в області 2-12 мкм робить можливим використання цього матеріалу в якості основи для вікон прозорості технологічних лазерів.

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] 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).
- [2] А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, в сб. *Физическая химия. Современные проблемы*. Москва; Химия.с.с. 6 - 45, (1983).
- [3] С.В. Козицкий, Д.Д. Полищук, В.П. Писарский, Н.М. Компаниченко, И.С. Чаус, В.Г. Андрейченко. Получение методом самораспространяющегося высоко-температурного синтеза селенида цинка и его свойства // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **27**(12), сс.2516 - 2519 (1991).
- [4] И.Т. Горонковский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, *Краткий справочник по химии*: Наукова думка, Киев (1987).
- [5] С.В. Зубрицький, С.В. Козицький. Фотолюмінесценція полікристалів ZnSe, отриманих методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // *Укр. фіз. журнал*, **37**(11), сс. 52 - 58 (1994).
- [6] Ю.Ф. Вакман, С.В. Козицький. Люмінесценція селенида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Журнал прикладной спектроскопии*, **64**(3), сс. 454 – 459 (1997).

S.V. Kozytckyy, V.P. Pysarsky, D.D. Polishchuk

Obtaining of ZnSe by Means of Self-Propagating High-Temperature Synthesis

National Sea Academy, 8, Didrikhson Str., Odessa, 65029, Ukraine

¹I.I. Mechnikov' National University, 2, Dvoryanska Str., Odessa, 65000, Ukraine

The method of Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) was used to obtain polycrystalline *ZnSe*. This substance was formed as a result of propagation of chemical reaction along the mixture of *Zn* and *Se* powders. The final product was *ZnSe* with completeness of chemical transformation 97-98 %, and pure polycrystalline was covered by non-stoichiometric materials. The *ZnSe* obtained did not absorb infrared radiation (inside the range of 2-12 μm) and mechanism of luminescence is the same as for monocrystals. We suppose that SHS-*ZnSe* may be used as a luminoform and as transparent material for laser technique.