



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **154372** (13) **U**
(51) МПК (2023.01)
C23C 14/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|---|--|
| (21) Номер заявки: u 2023 01900 | (72) Винахідник(и): Глушкова Діана Борисівна (UA), Плахтій Євген Георгійович (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 24.04.2023 | (73) Володілець (володільці): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA) |
| (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 09.11.2023 | (74) Представник: Азарова Алла Володимирівна |
| (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 08.11.2023, Бюл.№ 45 | |

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ ВИДУ ZnS_xSe_{1-x} та $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ на ZnS_x МЕТОДОМ САМОПОШИРЮВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання нанокристалів виду ZnS_xSe_{1-x} та $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ розмірами 50-80 нм методом самопоширюваного високотемпературного синтезу, при якому синтез проводять в кварцових оболонках, розміщених у герметичному сталевому реакторі. При цьому порошки Zn, S і Se високої чистоти беруть з надлишком Se у кількості 5 % понад стехіометричний склад, попереднє перемішування шихти проводиться з додаванням етилового спирту протягом 1 години, потім суміш сушиться протягом 30 хвилин при $T \sim 350$ К. Реакція синтезу ініціюється імпульсом струму з амплітудою ~ 40 А, який забезпечується ніхромовою спіраллю, розташованою у верхній частині реактора при атмосферному тиску в повітряному середовищі, легування нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} іонами Mn^{2+} проводять додаванням солі $MnCl_2$ до вихідної шихти у кількості 10-2 мас. %.

UA 154372 U

UA 154372 U

Корисна модель належить до способу одержання нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} та $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ методом самопоширюваного високотемпературного синтезу і може бути використана в промисловості для одержання гарячепресованої кераміки класів Cleartran або Multispectral або оптоелектричних пристроїв.

5 Відомо, що для отримання нанокристалів групи ZnS_xSe_{1-x} існує велика кількість методів синтезу нанокристалів, серед яких: MBE (molecular beam epitaxy), ALE (atomic layer epitaxy), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), VPE (vapor phase epitaxy), CVD (chemical vapor deposition), методи на основі розчину, відновлення, магнетронне розпилення, епітаксціальні методи, термічний розклад та осадження, гідротермальний процес, друк, гідроліз, алкохоліза
10 тощо [ZHANG, Qi, et al. ZnSe nanostructures: synthesis, properties and applications. Progress in Materials Science, 2016, 83: 472-535.]. Ці методи отримання нанокристалів представляють великий дослідницький інтерес, оскільки вони ефективні в синтезі нанокристалів з хорошим контролем розміру; багато з них мають перевагу низької температури синтезу або технологічної гнучкості. Проте одержання НК усіма перерахованими методами має ряд недоліків, наприклад
15 для магнетронного, лазерного розпилення потрібне дороговартісне вакуумне обладнання та високі температури; для епітаксціальних методів - дуже складний та довгий процес, потрібні дороговартісне вакуумне обладнання, високі температури; для гідротермальних методів потрібне дороговартісне обладнання, високі тиски та температури; методи "мокрої" хімії (золь-гель, хім. осадження) - необхідне використання недешевих реагентів та прекурсорів. Підводячи
20 підсумки, можна зробити висновок, що майже усі методи отримання нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} мають свої недоліки.

Відомий спосіб отримання нанокристалів на скляних підкладках методом хімічного осадження [Sozanskyi, M., Chaikovska, R., Shapoval, P., Yatchyshyn, I., & Vytrykush, N. ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ОСАДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $ZnSe$ I ZnS x Se 1-x. Вісник Львівського
25 університету. Серія хімічна, 2018. 1(59)]. Для осадження плівок з нанокристалів $ZnSe$ використовується свіжоприготований розчин з цинк хлориду ($ZnCl_2$), натрій гідроксиду ($NaOH$), гідразин гідрату ($N_2H_4 \cdot H_2O$) та елементарного порошкоподібного селену (Se). Молярні концентрації початкових компонентів: 0,1 М - для $ZnCl_2$; 5 М - для $NaOH$; 0,15 М - для $N_2H_4 \cdot H_2O$; 0,1 М - для Se . Отримання плівок на основі твердого розчину ZnS_xSe_{1-x} проводиться введенням
30 додаткового компонента - тиосечовини ($(NH_2)_2CS$) в кількості 0,1 М у робочому розчині. Хімічне осадження проводиться у ванні на попередньо очищені скляні підкладки. Час осадження становить 10-40 хв за температури 80 °С, pH \approx 14.

Недоліком цього способу є те, що розміри отриманих часток від 120 до 500 нм. Тобто має
35 дуже великий розбіг між отриманими частками і, головне, більшість цікавих властивостей нанокристалів знаходяться нижче порогу у 100 нм. Також, при хімічному осадженні необхідно використання дорогого обладнання, порушується екологія та велика собівартість отриманих часток.

Відомий спосіб отримання нанокристалів ZnS отриманих електролітичним методом [Лисиця А.В., Мороз М.В., Нечипорук Б.Д., Рудик Б.П., Шамсутдинов Б.Ф. (2021). Фізичні властивості
40 нанокристалів сполук цинку отриманих електролітичним методом. PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE. - 2021. - V. 22, No. 1. - P. 160-167].

Нанокристали сполук цинку було отримано електролітичним методом в відкритому скляному електролізері об'ємом 1 л з цинковими електродами. Для живлення електролізера використовували стабілізоване джерело постійного струму. Для приготування електроліту використовували дистильовану воду і наступні реактиви: сульфід натрію (Na_2SO_3), сульфід
45 натрію 9 водневий ($Na_2S \cdot 9H_2O$), карбонат натрію (Na_2CO_3). Маса реактивів, за винятком карбонату натрію, розраховували таким чином, щоб об'єм 0,8 л електроліту містив однакову кількість сульфуру, а саме 2,581 г. В випадку карбонату натрію використовували 5 г останнього на 0,8 л дистильованої води. Процес електролізу проводили за температури електроліту, яка
50 змінювалася від кімнатної до 100 °С. Тривалість процесу синтезу нанокристалів складала 3 год., а густина струму $-1,3 \cdot 10^{-2} A/cm^2$. Для рівномірного використання матеріалу електродів здійснювали реверс напряму постійного струму через 30 хв.

Недоліком цього способу є те, що одночасно в отриманому порошок присутні елементи не тільки ZnS , а ZnO та $(Zn_5(CO_3)_2(OH)_6)$, притому в порошок присутні різні розміри наночасток, це
55 видно по різній півширині рефлексів на рентгенівських дифрактограмах. Незважаючи на невелику коштовність отримання часток, відокремити з них тільки ZnS , майже неможливо. Даним методом неможливе отримання твердих розчинів ZnS_xSe_{1-x} з різними параметрами x .

Відомий спосіб отримання нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} методом вибухового термічного випаровування [Valeev R.G., Romanov E.A., Vorobiev V.L., Mukhgalin V.V., Kriventsov V.V.,

Chukavin A.I., & Robouch B.V. (2015). Structure and properties of ZnS_xSe_{1-x} thin films deposited by thermal evaporation of ZnS and ZnSe powder mixtures. *Materials Research Express*, 2(2), 025006].

Для синтезу даним методом порошок ZnS та ZnSe висипається з вібраційного бункера в молибденовий тигель, нагрітий до 1500 °C, а потім випаровується і конденсується на підкладках. Плівки наносяться на очищений кварц, оксид індію олова (ITO), NaCl і Si підкладки витримували при температурі 200 °C у вакуумі 10^{-6} Па. Чистий порошок ZnS та ZnSe змішували у масових пропорціях 1:3, 1:1 і 3:1.

Недоліком цього способу є те, що для даного методу необхідне дороговартісне вакуумне обладнання та високі температури, а також доволі складне отримання ZnS_xSe_{1-x} з заданим параметром x .

З розглянутих вище робіт можливо зробити висновок, що традиційні та виявлені нові технології отримання нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} не забезпечують високого рівня споживчих властивостей, потребують дороговартісне обладнання, мають досить складний процес синтезу та екологічно небезпечні.

Поставлена задача вирішується тим, що проводиться отримання нанокристалів типу ZnS_xSe_{1-x} методом самопоширюваного високотемпературного синтезу з середнім розміром приблизно 60-80 нм. Цей метод характеризується високою швидкістю отримання нанокристалів, можливістю отримання нанокристалів у великих обсягах, низькою собівартістю та енергоспоживанням на одиницю продукції, простотою обладнання та його екологічною безпекою [Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., & Shtansky D.V. (2016). Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*, 62(4), 203-239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>]. Синтез нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} та $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ проводиться в кварцових оболонках, розміщених у герметичному сталевому реакторі. Порошки Zn, S і Se високої чистоти беруть з надлишком Se у кількості 5 % понад стехіометричний склад. Надлишок селену в шихті обумовлений його великими втратами при синтезі через високу летючість. Середній розмір частинок у початкових порошках був ~ 1-5 мкм. Попереднє перемішування шихти проводиться з додаванням етилового спирту протягом 1 години для покращення процесу змішування, а також для усереднення розміру частинок. Потім суміш сушиться протягом півгодини при $T \sim 350$ K. Реакція синтезу ініціюється імпульсом струму з амплітудою ~ 40А, який забезпечується ніхромовою спіраллю, розташованою у верхній частині реактора. Амплітуда імпульсу струму істотно впливає на якість кінцевого продукту. Синтез проводиться при атмосферному тиску в повітряному середовищі. Легування нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} іонами Mn^{2+} проводиться додаванням солі $MnCl_2$ до вихідної шихти у кількості 10^{-2} мас. %. При необхідності отримання нанокристалів розмірами до 4 нм необхідно додатково травити синтезований порошок ZnS_xSe_{1-x} в 1 % водному розчині суміші HNO_3 і H_2O_2 протягом 20 хв. У процесі травлення маса обробленої речовини зменшується на 30 % відносно початкового порошку.

Заявлений спосіб отримання нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} , при його використанні, дозволяє зменшити собівартість отримання нанокристалів розмірами приблизно 60-80 нм порівняно з усіма вищеприведеними методами у 1.5-5 разів, а розмірами до 4 нм у 5-7 разів.

Пропонований спосіб отримання нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} може знайти ефективне застосування в промисловості для отримання гарячепресованої кераміки класів Cleartran або Multispectral і для отримання цілої низки оптоелектронних пристроїв.

45 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб отримання нанокристалів виду ZnS_xSe_{1-x} та $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ розмірами 50-80 нм методом самопоширюваного високотемпературного синтезу, який **відрізняється** тим, що синтез проводять в кварцових оболонках, розміщених у герметичному сталевому реакторі, причому порошки Zn, S і Se високої чистоти беруть з надлишком Se у кількості 5 % понад стехіометричний склад, попереднє перемішування шихти проводиться з додаванням етилового спирту протягом 1 години, потім суміш сушиться протягом 30 хвилин при $T \sim 350$ K, реакція синтезу ініціюється імпульсом струму з амплітудою ~ 40А, який забезпечується ніхромовою спіраллю, розташованою у верхній частині реактора при атмосферному тиску в повітряному середовищі, легування нанокристалів ZnS_xSe_{1-x} іонами Mn^{2+} проводять додаванням солі $MnCl_2$ до вихідної шихти у кількості 10^{-2} мас. %.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що у разі необхідності отримання нанокристалів розмірами до 4 нм синтезований порошок ZnS_xSe_{1-x} додатково протравлюють в 1 % водному розчині суміші HNO_3 і H_2O_2 протягом 20 хвилин, причому у процесі травлення маса обробленої речовини зменшується на 20-40 % відносно початкового порошку.

