

**ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ
НА ОСНОВІ ZnAl_2O_4 ІЗ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ***Іванов О. В., Фесич І. В., Неділько С. А.*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
snedilko@ukr.net

Алюмінат цинку (ZnAl_2O_4) є типовим широкозонним напівпровідником (оптична ширина зони 3,8 еВ, що вказує на те, що він прозорий для світла, що має довжини хвиль ~ 320 нм). ZnAl_2O_4 привернув значну увагу завдяки цінним функціональним властивостям, таким як висока механічна стійкість і термостійкість, високі квантові виходи та низька кислотність поверхні.

Нанопорошки ZnAl_2O_4 з частковим заміщенням іонів Al^{3+} на Fe^{3+} синтезовано методом золь-гель автогоріння. Як вихідні компоненти було використано водні розчини нітратів цинку, алюмінію та заліза, як гелеутворювач – лимонну кислоту. Мольне співвідношення нітратів металів та лимонної кислоти становило 1:1. рН отриманого прозорого розчину доводили до 7 додаванням 25 % розчину аміаку, оскільки вище рН = 6 лимонна кислота існує переважно у формі іонів HCit^{2-} і Cit^{3-} , що сприяє кращому комплексоутворенню іонів металів. Гомогенний розчин світло-жовтого кольору нагрівали при 70...80 °C з постійним перемішуванням впродовж 2 годин і випаровували. Потім температуру підвищували до 120...150 °C, ініціюючи самозаймання висушеного в'язкого гелю. Після завершення процесу горіння сірий аморфний порошок поміщали в алундовий тигель та прожарювали при температурі 500 °C впродовж 2 годин зі швидкістю нагрівання 5 °C/хв для отримання серії зразків $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. У процесі автогоріння гелю окрім цільового алюмінату цинку відбувається виділення газоподібних продуктів CO_2 , H_2O та N_2 , що забезпечує додаткове розпушування кінцевого продукту та формування розвинутої поверхні.

На дифрактограмах досліджуваних зразків при кімнатній температурі зафіксовано два синглетні піки з кратними індексами: рефлекс I з індексами Міллера (220) при $2\theta = 31.310^\circ$ та рефлекс II з індексами Міллера (440) при $2\theta = 65.325^\circ$.

Відомо, що відношення напівширини рентгенівських ліній β_{II}/β_I , які являють собою два різних порядки відбиття від однієї кристалографічної площини, наприклад, (220) та (440) – для кубічної шпінельної комірки, знаходиться між співвідношеннями $\cos\theta_I/\cos\theta_{II} < \beta_{II}/\beta_I < \text{tg}\theta_{II}/\text{tg}\theta_I$. На підставі виконання рівності $\beta_{II}/\beta_I \approx \text{tg}\theta_{II}/\text{tg}\theta_I$ або $\beta_{II}/\beta_I \approx \cos\theta_I/\cos\theta_{II}$ роблять висновок про причини уширення рефлексів – мікродеформації ґратки або розмірний ефект кристалітів. Згідно з проведеними розрахунками, значення співвідношення β_{II}/β_I для всіх складів знаходиться між співвідношенням косинусів та тангенсів відповідних кутів відбиття, що свідчить про вплив на ширину рентгенівських ліній як розмірів розсіюючих кристалітів, так і мікродеформацій.

За результатами проведеного фазового аналізу знайдено, що вже при 500 °C відбувається утворення однофазної кубічної шпінелі (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) з параметром елементарної комірки $a = 8.0741(1)$ Å. Розмір областей когерентного розсіювання, розрахований за формулою Дебая-Шеррера, не перевищує 50 нм.

Встановлено, що процес горіння нітрат-цитратного гелю можна розглядати як термічно індуковану окисно-відновну реакцію, при якій цитрат-іони діють як відновник, а нітрат-іони – виступають як окисник. Завдяки присутності іонів NO_3^- , які забезпечують розкладання органічних компонентів, швидкість реакції окиснення значно зростає. В результаті цього виділяється достатня кількість енергії для формування фази шпінелі при досить низьких температурах (500 °C).