

УДК 621.762

Я.В. Зауличний

Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів

Інститут Проблем Матеріалознавства НАН України

Показані загальні закономірності в зміні енергетичної структури валентних електронів при диспергуванні кристалів до нанофракцій та залежність цих змін від типу хімічного зв'язку та кристалічної структури, способу консолідації нанопорошків та конденсації вуглецевих плівок.

Ключові слова: енергетична структура, ультра дисперсні системи, наноматеріали.

Стаття постуила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.06.2002

Розриви міжатомних зв'язків при подрібненні твердого тіла вимагають певних затрат енергії, а також ведуть до зростання енергії електронів в вироджених станах, котрі належать поверхневим атомам з некомпенсованими зв'язками. Однак релаксаційні процеси та взаємодія цих атомів з адсорбентами дещо знижують цю енергію, що приводить до виникнення активаційного бар'єру на зворотному шляху до консолідації (рис. 1), а отже і до утворення умовного мінімуму, точка якого відповідає вищій енергії електронних станів ніж в грубших порошках. При малих питомих поверхнях, коли вклад поверхневих атомів по відношенню до об'ємних мізерний, відносна величина $\Delta E_{\text{акт.}}/E_{\text{об.}}$ теж нескінченно мала. Однак в ультрадисперсних системах, де вклад поверхневих та приповерхневих атомів є суттєвим з вкладом об'ємних атомів, величина $\Delta E_{\text{акт.}}/E_{\text{об.}}$ стає досить помітною, як і глибина умовного мінімуму. Тому ультрадисперсні системи є метастабільними. Перебування системи в метаста-

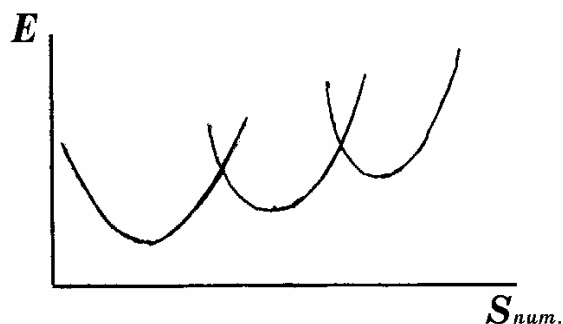


Рис. 1. Виникнення умовних енергетичних мінімумів внаслідок релаксаційних процесів при зміні питомої поверхні УДП.

більшому стані проявляється в появі нових особливих властивостей, які визначаються змінами в електронній структурі. Оскільки як $\Delta E_{\text{акт.}}$ так і $E_{\text{об.}}$ – залежать від кристалічної структури, хімічного складу та характеру міжатомної взаємодії, тобто від електро-

нової структури подрібнюваного кристалу, то для різних речовин ці нові особливості і властивості будуть проявлятися при різних величинах питомої поверхні або розмірах частинок.

Виродження енергетичних рівнів електронних станів після розриву зв'язків, які вони забезпечували, приводить до звуження відповідних їм енергетичних рівнів, внаслідок чого при досягненні питомої поверхні порошків певної величини починають звужуватися валентні смуги або певні їх ділянки, що і відображається на шириних відповідних ультрафіолетових рентгенівських смуг [1-4] або їх особливостей тонкої структури. Природно, що величина такого звуження, залежить від величини енергетичного розщеплення станів задіяних в зв'язках до їх розриву. Оскільки ширина розщеплення стану залежить від того в якому типі взаємодії (ковалентному, іонному чи металічному) він бере участь, то і звуження валентних смуг при подрібненні кристалічного порошку буде залежати від типу хімічного зв'язку в них. Тому дослідження кубічних кристалів з різним типом хімічного зв'язку дозволили виявити ці залежності.

В ковалентно-іонному $\text{BN}_{\text{сф.}}$, де розщеплення енергетичних рівнів значне – звуження рентгенівських $\text{VK}\alpha$ - і $\text{NK}\alpha$ -смуг емісії спостерігається вже при розмірах порошків $0,4 \div 1,0$ мкм питома поверхня яких менша ніж $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [2] Найбільші звуження $\text{VK}\alpha$ - і $\text{NK}\alpha$ -смуг емісії після розриву B-N-зв'язків при подрібненні спостерігається на ділянках спектрів, які відображають $(\text{Bsp}+\text{Nsp})$ -гібридні зв'язуючі стани до подрібнення. При цьому величина відносних звужень спектрів різних компонент залежить від густини електронів, локалізованих біля атома того чи іншого сорту.

Дослідження ізоструктурних, типу NaCl, металоковалентних, ультрадисперсних порошків TiN і TiC з різними вкладами іонної, ковалентної, металічної складових міжатомної взаємодії [3,4], дозволили показати, що як і в $\text{BN}_{\text{сф.}}$, звуження $\text{TiL}\alpha$ -, $\text{NK}\alpha$ - і $\text{SK}\alpha$ -смуг при подрібненні порошків найбільше спостерігаються в областях енергій, які

відповідають Tisd+Xp-гібридним станам. При цьому наявність в TiN більшої іонної складової зв'язку та заповнених антизв'язуючих станів в TiN приводять до відмінностей, які зводяться до того, що рівні енергії зайнятих антизв'язуючих станів не локалізуються, а локалізація Tis-станів, задіяних в іонній складовій Ti-N-зв'язку, внаслідок їх переносу до аніону азоту супроводжується тим, що поверхневі атоми титану стають позитивно, а азоту негативно зарядженими іонами.

Аналіз відносних звужень XKa- та MeLa-смуг емісії [2-4] показав, що вони пропорційні густині електронів, локалізованих на цих атомах, які відображаються в даних спектрах. Тому відношення

$$\left. \frac{\eta_{XKa}}{\eta_{MeLa}} \right|_{S'_{\text{мрт}}} = \left. \frac{\eta_{XKa}}{\eta_{MeLa}} \right|_{S''_{\text{мрт}}} \quad \text{к - однакові для кожної}$$

окремо взятої сполуки. Тобто $\frac{\eta_{XKa}}{\eta_{MeLa}} = \frac{Q_{Xp}^B}{Q_{Mesd}^B}$ або

$$\frac{\eta_{XKa}}{\eta_{MeLa}} = \frac{Q_{Xp}^B}{Q_{Mep}^B}, \text{ де } Q^B - \text{густина валентних електронів}$$

локалізованих біля атомів сполуки, які відображаються в досліджуваних спектрах.

Відносні звуження рентгенівських ультрам'яких смуг при диспергуванні порошків більші в тих сполуках, в яких електрони займають більше число зв'язуючих станів. Так $\eta_{TiLa}^{TiC} > \eta_{TiLa}^{TiN}; \eta_{CKa}^{TiC} > \eta_{NKa}^{TiN}$ та $\eta_{NKa}^{BN} > \eta_{NKa}^{TiN}$, оскільки значна частина валентних електронів в TiN займає антизв'язуючі стани, тоді як в TiC і BN електронами зайняті тільки зв'язуючі стани.

При диспергуванні трьохкомпонентного титанату барію поряд із звуженням енергетичного розподілу Or- та Tisd-валентних станів спостерігається значне зростання їх енергії за рахунок високоенергетичного зміщення вироджених рівнів після розриву зв'язків в наддисперсному BaTiO₃. Після розриву Ba-O-зв'язків всі Vab_s-електрони, перенесені до аніону кисню, (але в кристалі частково присутні біля катіону Ва), безроздільно залишаються на аніоні кисню. Це приводить до позитивного заряду катіонів барію після диспергування. Присутність лужноземельного барію в цій сполуці, зв'язаного чисто іонною взаємодією з киснем, приводить до того, що внаслідок великої насиченості аніонів кисню електронами безроздільно забраними від барію та завдяки наявності ковалентної складової в Ti-O-зв'язках біля катіонів титану після розриву зв'язків залишається такий самий заряд, як і в об'ємі крупного порошку. Дослідження рентгено-електронних спектрів валентної смуги BaTiO₃ разом з TiLa- та OKa-смурами дозволили показати, що звуження енергетичних рівнів відбувається в основному за рахунок низькоенергетичних зайнятих станів, а валентна смуга як ціле зміщується в високоенергетичний бік. Все це зростання енергії валентних станів приводить до значного зростання активності УДП BaTiO₃, як енергонасиченої ультрадисперсної сис-

теми.

Отже, високодисперсні системи можна вважати ультра- або нанодисперсними, якщо розміри їх частинок достатні для істотної зміни $\frac{\Delta E_{\text{ЕЛ.СТ.}}^{\text{ПОВ}}}{E_{\text{ЕЛ.СТ.}}^{\text{ОБ}}}$, яка

приводить до появи нових властивостей, викликаних зміною електронної структури в нанодисперсних системах.

При компактуванні УДП внаслідок перекриття вироджених орбіталей поверхневих атомів сусідніх частинок при їх безпосередньому контакті та за рахунок деформації в умовах високих тисків та низьких (близьких до кімнатних) температур, вироджені енергетичні рівні електронів розщеплюються і між цими атомами виникає прямиї зв'язок. Це відображається на розширенні рентгенівських емісійних смуг. Структура і вид утворених зв'язків (Me-X, X-X, Me-Me) залежить від зарядового стану поверхневих атомів контактуючих частин і типу хімічного зв'язку в сполуці з якої компактується матеріал[3,4].

При спіканні УДП в електронному розряді розширення валентної смуги в низькоенергетичній області відбувається внаслідок рекристалізації, тоді як поява додаткових станів в високоенергетичній приферміївській області енергій в TiC зв'язана із утворенням хімічних зв'язків вуглецю та титану з великою кількістю дифундуючих атомів різного сорту.

Валентні смуги вуглецевих конденсатів, одержаних з високоенергетичної вуглецевої плазми на відміну від алмазних УДП [5,6] містять одночасно ділянки спектру з виродженими енергетичними рівнями Ср-електронів, що знаходиться на sp³-орбіталах не замкнених зв'язками та з низькоенергетичними Ср-станами, задіяними в міцних гетеродесмічних С-С-зв'язках між тетраедричними комплексами. В тетраедричних комплексах алмазоподібних плівок утворюються sp³-гібридні зв'язки внаслідок сильного зближення між атомами вуглецю при осадженні на підкладку завдяки великій швидкості налітаючих іонів. Міцні зв'язки між тетраедричними комплексами утворюються в результаті швидкого росту острівців цих комплексів і перекриванні орбіталей атомів, як внаслідок зближення їх поверхонь, так і завдяки проникненню між ними найбільш високо-енергетичних бомбардуючих іонів з плазми, які створюють високі локальні динамічні тиски. При зменшенні енергії іонів в плазмі утворюються плівки з тетраедричних шарів, які зв'язані між собою зв'язками π-типу комплексами з sp²-гібридизацією. Жорсткість зв'язків в гідрогенізованих плівках та поява забороненої зони і високого електроопору, зв'язані з утворенням σ-зв'язків С-Н, завдяки перекриттю Ср_z-орбіталей з H2s-станами.

Отже ультрадисперсні системи перебувають в метастабільному стані завдяки зміні міжатомної взаємодії внаслідок релаксаційних процесів в приповерхневих атомних шарах та взаємодії з адсорбе-

нтами при умові, що величина $\frac{\Delta E_{\text{ЕЛ.СТ.}}^{\text{ПОВ.}}}{E_{\text{ЕЛ.СТ.}}^{\text{ОБ.}}}$ є сумірною

з енергією об'ємних атомів. Утворення зв'язків між контактуючими частинками в нанокристалічних матеріалах, зберігає його в метастабільному стані так само як і в алмазоподібних та гідрогенізованих

плівках одержаних з високоенергетичної плазми.

Я.В. Зауличний – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Е.А. Жураковский, В.Н. Трефилов, Я.В. Зауличный, Г.И. Саввакин. Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из сильнонеравновесной углеродной плазмы // Докл. АН СССР., **284**(6), сс. 1360-1365 (1985).
- [2] Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличный, В.С. Нешпор и др. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // Порошковая металлургия, **1**, сс. 72-76 (1991).
- [3] Я.В. Зауличный. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // Порошковая металлургия, **7-8**, сс. 75-85 (1999).
- [4] Я.В. Зауличный. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // Порошковая металлургия, **9-10**, сс. 75-84 (1999).
- [5] В.Е. Стрельницкий, Я.В. Зауличный, Е.А. Жураковский. Рентгеновские эмиссионные спектры углеродных пленок // Сверхтвердые материалы, **1**, сс. 17-21 (1992).
- [6] V.E. Strel'nitskij, Ya.V. Zaulichny, E.A. Zhurakovsky. X-ray emission spectroscopy studies of structural properties of diamond-like carbon films // Diamond and related materials, **1**, pp. 341-344 (1992).

Ya.V. Zaulychnyy

Features of an Electronic Structure Metastability of Ultra Dispersible Systems and Materials, Obtained from Them

Institute of Material Science Problems NAS of Ukraine

It has shown general regularity in change of energetic structure of valence electron at disintegration of crystalline to nanofractions and dependence of this changes from type of chemical bound and crystal structure, dependence from method of nano powders consolidation and condensation of carbon films.