

ЭФФЕКТ СУЖЕНИЯ УЛЬТРАМЯГКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ ПОЛОС И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТИПОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Зауличный Я.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

* Факс: 38 (044) 424-21-31 E-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua

Введение

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии изучено изменение электронной структуры кристаллических порошков при переходе из массивного в наносостояние, а также электронное строение углеродных наноматериалов.

Результаты и обсуждение

Выявлен эффект изменения формы и сужения ультрамягких рентгеновских эмиссионных полос (УРЭП) при измельчении нанопорошков. Исследование SK α -спектров наноалмазов с областями когерентного рассеивания 2, 3 и 5 нм показало, что при $I=2/3I_{max}$ полосы сужены от 0,3 до 0,9 эВ. При изучении BK α - и NK α -полос изоструктурного нанопорошка сфалеритоподобного BN (рис. 1) оказалось, что сужение NK α -полос значительно больше, чем BK α .

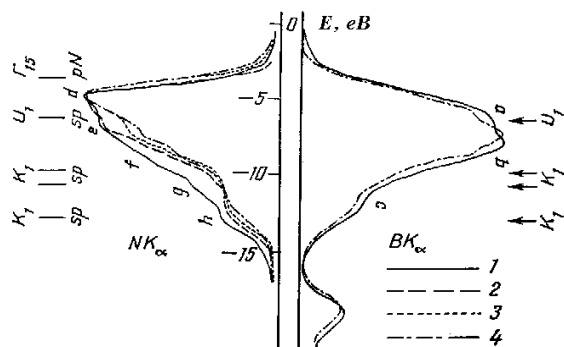


Рис1. Сравнение совмещенных в единой энергетической шкале BK α - и NK α -полос в ультрадисперсном порошке кубического BN разной степени измельчения ($r=0.1$ (4), 0.3 (3), 0.5 (2) и более 2мкм (1)).

Изучение SK α -, NK α - и TiL α -полос нанопорошков различной дисперсности также показало, что сужения полос, отражающих распределение Xp и Tid-состояний существенно различаются из-за различной их ширины в исходных массивных материалах. Поэтому было введено относительное сужение $\eta = (\Delta E^0_{1/2} - \Delta E^n_{1/2}) / \Delta E^0_{1/2}$, где энергетическая ширина

полосы при $I=1/2I_{max}$ $\Delta E^0_{1/2}$ – для крупных и $\Delta E^n_{1/2}$ – для нанопорошков.

Анализ этих сужений показал, что $\eta_{XK\alpha} > \eta_{MeL\alpha}$ (рис. 2) и возрастают с уменьшением размера наночастичек.

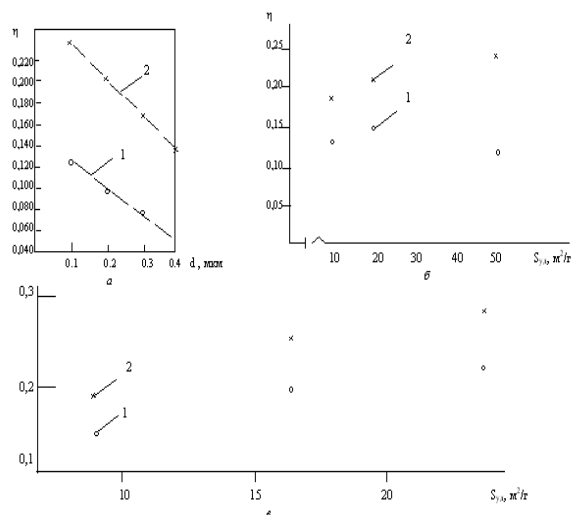


Рис. 2. Зависимость относительного сужения 1) BK α - и TiL α -полос 2) SK α - и NK α -полос от средних размеров наночастичек сфалеритоподобного BN (а), TiC (б) и TiN (е).

Это позволило установить, что относительное сужение этих полос в исследованных материалах зависит от типа химической связи [1-3].

Поскольку ультрамягкие рентгеновские спектры отражают энергетическое распределение валентных электронов атомов, находящихся в не более, чем десяти приповерхностных атомных слоях, то этот эффект вызван вырождением энергетических уровней валентных электронных состояний в результате разрыва при нанодиспергировании связей между поверхностными атомами и изменения параметров межатомного взаимодействия в приповерхностных слоях нано-

частиц, когда их число соизмеримо с количеством атомов в объеме.

Так как спектры эмиссии – результат перехода валентных электронов на внутренние уровни атомов, то чем больше заселенность вырожденных электронных уровней, соответствующих разорванным химическим связям, тем больше это скажется на сужении отражающих их полос эмиссии. Исходя из этого, определено, что $\eta_{NK\alpha}/\eta_{BK\alpha} = Q_{Np}^v/Q_{Bp}^v$ для $BN_{куб}$ и $\eta_{XK\alpha}/\eta_{TiLa} = Q_{Xp}^v/Q_{Tisd}^v$ ($X=N, C$) для TiN и TiC – величины независимые от размеров нанопорошков. Сопоставление УРЭП с данными теоретических расчетов электронной структуры BN , TiC , TiN показало, что наибольшее сужение УРЭП проявляется в диапазонах энергий, соответствующих гибридным $Xp+Mesd$ – состояниям вследствие их диспергирования.

Изучение электронной структуры крупного и нанопорошков $BaTiO_3$ методами рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопии показало, что сужение валентной полосы этого соединения при нанодиспергировании сопровождается изменением зарядового состояния поверхностных атомов нанопорошков. Это следствие безраздельного переноса заряда от бария к кислороду при разрыве ионных $Ba-O$ связей, тогда как разрыв $Ti-O$ -связей с существенной ковалентной составляющей не изменяет зарядового состояния титана.

Эффект сужения УРЭП $SK\alpha$ наблюдается также и при изучении крупных и нанопорошков углеродных материалов (фуллеренов, онионов, нанотрубок, нановолокон). $SK\alpha$ -полосы этих материалов сужаются, главным образом, за счет соизмеримого с количеством sp^2 -гибридных состояний числа Sp_z -орбиталей, не занятых в π -связях.

Показано, что молекула фуллерена стабилизируется в неравновесных условиях в результате возникновения смешанных $\sigma+\pi$ -связей внутри молекулы и ослабления π -связей над ее поверхностью. Сравнительный анализ спектров наноалмаза, фуллерена, пиролитического, терморасширенного графитов и ониона (рис. 3) показал, что благодаря одинаковому типу гибридизации sp^2 -состояний, задействованных в σ -связях, энергетическое распределение электронов в низкоэнергетической ветви валентной зоны практически одинаковое.

Кроме того, наноразмерное сужение $SK\alpha$ -полос наноалмаза в высокоэнергетической ветви проявляется благодаря снижению энергии π - и $\sigma+\pi$ -состояний при большем перекрытии в скрученных и

изогнутых графеновых слоях, число которых существенно возрастает при утончении углеродного волокна.

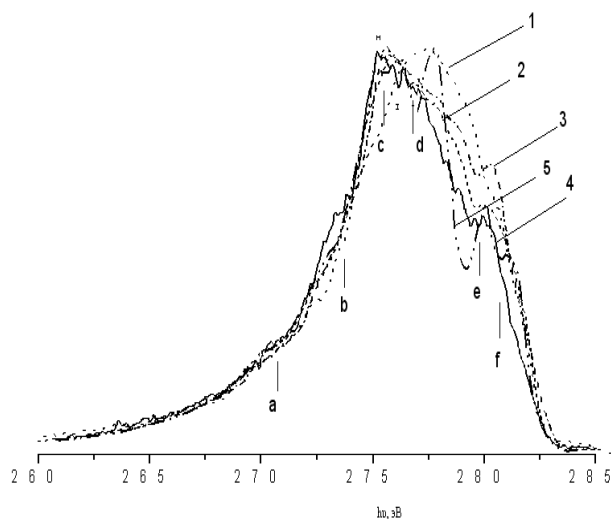


Рис. 3. Сравнение совмещенных в единой энергетической шкале $SK\alpha$ -полос эмиссии наноалмаза (1), пиролитического графита (2), терморасширенного графита (3), ониона (4), фуллерена (5).

Выводы

Величина сужения рентгеновских полос эмиссии в наноматериалах существенно зависит от типа химической связи и гибридизации электронных состояний. Консолидация нанопорошков при $P > 6$ ГПа и $T \approx 293$ К приводит к обратному расширению спектров за счет рекомбинации разорванных при диспергировании связей.

Литература

1. Жураковский Е.А., Зауличный Я.В. и др. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора. // Порошковая металлургия. - 1991. - №1. - С. 72-76.
2. Зауличный Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них кристаллических материалах. // Порошковая металлургия. - 1999. - №7/8, 9/10. - С. 75-85, С. 75-84.
3. Зауличный Я.В. Рентгеноспектральные та рентгеноэлектронные дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку $BaTiO_3$. // Фізика і хімія твердого тіла. - 2002. - т. 3, № 4. - С. 623-628.