

УДК 621.762+

Я.В. Зауличний

Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO_3

Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, м. Київ, Україна

Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження електронної структури порошків BaTiO_3 з питомими поверхнями $2 \text{ м}^2/\text{г}$ та $40 \text{ м}^2/\text{г}$ виявило значні звуження енергетичного розподілу $\text{Ti}3d$ - та $\text{O}2p$ -валентних станів ультрадисперсного порошку в порівнянні з грубим порошком. Це є наслідком виродження енергетичних рівнів орбіталей незадіяних в хімічних зв'язках поверхневих атомів, число яких сумірне з кількістю атомів в середині наночастинки та релаксаційних процесів, викликаних значним лапласівським тиском і іншими факторами. Встановлене збільшення енергії зв'язку $\text{Ba}4d_{3/2,5/2}$ - і $\text{Ba}5s$ -електронів проявляється завдяки безроздільній передачі валентних електронів від барію до кисню і повного зникнення перекриття $\text{O}2p$ - та $\text{Ba}6s$ -орбіталей після розриву хімічних зв'язків.

Ключові слова: енергія зв'язку, рідкісноземельні елементи, теплота адсорбції, поверхня перехідних металів.

Стаття постуила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002

На залежність електронної структури ультрадисперсних порошків бінарних сполук від розмірів їх частинок [1-3], суттєво впливає хімічний склад кристалів. Оскільки розподіл електронної густини між атомами кристалу значною мірою визначає ступінь енергетичної локалізації їх рівнів після розриву зв'язків поверхневих атомів, то наявність атомів трьох сортів в потрібних сполуках теж повинна вплинути на зміну електронної структури при диспергуванні BaTiO_3 . Зміна електронної структури, яка відображає зміну міжатомної взаємодії, свідчить про те, що багато властивостей цих порошків та одержаних з них нанокристалічних матеріалів залежить від впливу розмірів частинок на енергетичний спектр валентних електронів. Відомо, що ультрадисперсний BaTiO_3 , як всі нанодисперсні системи, має надлишкову енергію порівняно з однорідними матеріалами. В зв'язку з цим важливо визначити як змінюється енергія валентних електронів при переході частинок в нанодисперсний стан в окислі BaTiO_3 .

Вивчення зміни електронної структури при диспергуванні BaTiO_3 проводилось на двох зразках питомі поверхні яких були $2 \text{ м}^2/\text{г}$ та $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Рентгеноструктурний аналіз (рис. 1) показав, що оба зразки – однофазні. Порівняння оглядових рентгеноелектронних спектрів (рис. 2), одержаних від порошків BaTiO_3 з питомою поверхнею $S_{\text{пит}}=2 \text{ м}^2/\text{г}$ та $40 \text{ м}^2/\text{г}$, свідчить, що хімічний склад поверхні обох порошків однаковий. Із спектрограм видно, що в обох зразках присутні лише лінії атомів, які входять до складу титанату барію, та C_{1s} -лінія хімічно незв'язаного вуглецю адсорбовано-

го на поверхні. Малоінтенсивні лінії, енергія яких $745,0$ та $773,0$ еВ відповідають Оже-переходам в кисні, а $657,0$ і $669,0$ еВ Оже-переходам в барії. Отже хімічний склад поверхні титанату барію різної дисперсності однаковий.

Важливою характеристикою матеріалу, отриманою за допомогою рентгеноелектронної спектроскопії є хімічний стан атомів, оскільки атоми одного сорту можуть бути по різному зв'язані з сусідами, що призведе до відмінностей в зарядовому стані іонів даного сорту. Для визначення цих відмінностей з високою точністю та роздільною здатністю були досліджені енергії зв'язку $\text{O}1s$ -, $\text{Ti}2p_{1/2}$ -, $\text{Ti}2p_{3/2}$ -, $\text{Ba}4p_{3/2}$ -, $\text{Ba}4d_{3/2}$ -, $\text{Ba}5s$ - та $\text{Ba}5p_{3/2}$ - електронів. Порівняльний аналіз (табл. 1.) енергій зв'язку та ширин ліній $\text{Ti}2p_{1/2}$ - та $\text{Ti}2p_{3/2}$ -ліній свідчить на користь того, що іони Ti в грубому та нанокристалічному порошках знаходяться в однакових зарядових станах. Підтвердженням даного висновку є однаковість параметрів (в межах похибки $\pm 0,1$ еВ). Однак порівнюючи $\text{O}1s$ -спектр в обох порошках ми спостерігаємо присутність частини атомів кисню з більшою енергією зв'язку $\text{O}1s$ -електронів. Це притаманно тим атомам кисню котрі прийняли на себе меншу кількість електронів (менше негативно заряджені). Це можуть бути атоми, що входять до складу адсорбованих молекул O_2 , (OH) . Порівняння $\text{O}1s$ -електронних спектрів нанокристалічного та грубого титанатного порошку (рис. 3) свідчить, що в грубому порошку ($S_{\text{пит}}=2 \text{ м}^2/\text{г}$)

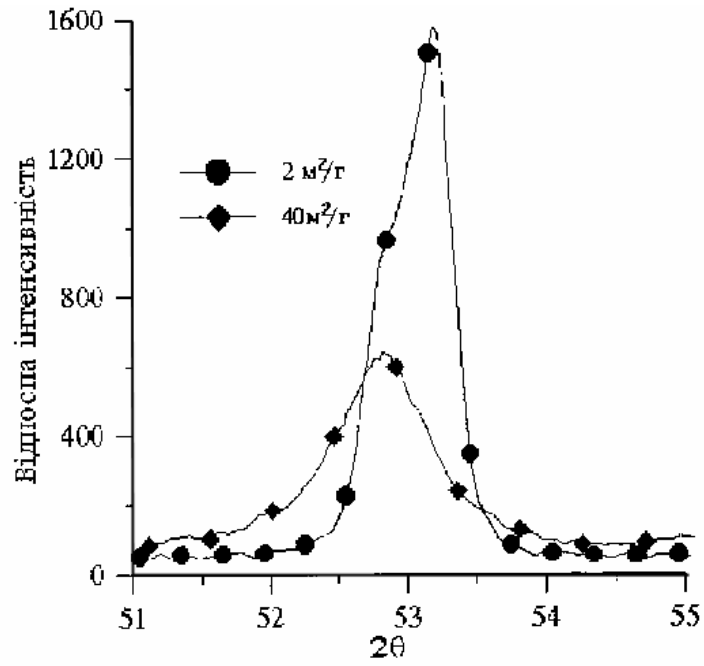


Рис. 1. Лінії рентгенівської дифракції в ультрадисперсному (♦) та крупному (•) порошках BaTiO₃.

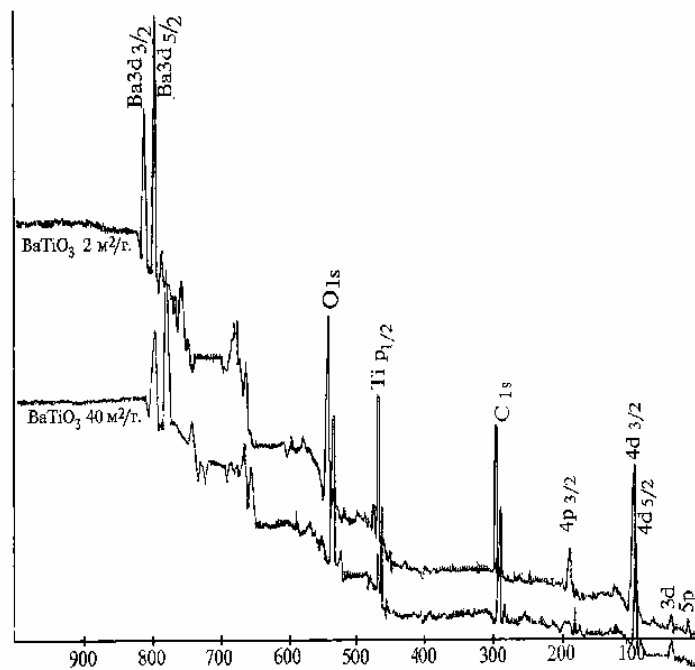


Рис. 2. Порівняння хімічного складу поверхні порошків титанату барію за даними рентгеноелектронної спектроскопії.

Таблиця 1.

Енергія зв'язку остівних та валентних електронів і ширина їх енергетичних рівнів та валентної смуги в порошках титанату барію різної дисперсності

Рівень	Порошок 40 м ² /г		Порошок 2 м ² /г	
	Енергія(еВ)	Ширина(еВ)	Енергія(еВ)	Ширина(еВ)
BC	5,2	4,4	5,0	4,9
Ba 5p _{3/2}	12,9	4,0	12,8	3,96
Ba 5s	36,7	2,74	36,5	3,30
Ba 4d _{5/2}	88,4	4,12	88,1	2,06
Ba 4d _{3/2}	90,8	4,12	90,6	1,63
Ba 4p _{3/2}	177,2	2,75	176,8	2,77
Ti 2p _{3/2}	458,1	1,86	458,1	1,77
Ti 2p _{1/2}	463,9	3,25	464,1	3,22
C 1s	285,0	-	285,0	-
O 1s	529,3	-	529,4	-
Похибка	±0,1	±0,1	±0,1	±0,1

кисню, який належить домішкам, більше оскільки $I_{\text{домішки}}/I_{\text{max}}=0,47\pm 0,02$ – для грубого порошку, а для наддисперсного $I_{\text{домішки}}/I_{\text{max}}=0,34\pm 0,02$. При цьому важливо відмітити, що I_{max} грубого та наддисперсного порошків рівні між собою, а їхні енергії відносно E_f також рівні. Отже на поверхні наддисперсного порошку ($S_{\text{пит}}=40$ м²/г) на 13%±2% домішок менше ніж на поверхні грубого порошку. Енергія зв'язку Ba4p_{3/2}-електронів в грубом порошку на 0,4 еВ менша (табл. 1.) ніж в наддисперсному, що свідчить про більший заряд іонів Ba в ультрадисперсному порошку. Аналогічно ведуть себе енергії зв'язку Ba4d_{3/2}-, Ba4d_{5/2}-, Ba5s- та Ba5p_{3/2}-електронів, тільки енергети-

чний зсув тут дещо менший $\Delta E=0,3\text{--}0,2\pm 0,05$ еВ.

Особливо слід виділити, що при переході до ультрадисперсного порошку в рентгеноелектронному спектрі спостерігається значне звуження на 0,6 еВ Ba5s-лінії за рахунок зміщення її правого контуру в бік вищих енергій зв'язку електронів та різке зростання асиметрії Ba4d_{3/2,5/2}-ліній внаслідок їх розширення в бік зростання енергій зв'язку (рис. 4). Звуження ліній рентгеноелектронного спектру остівних електронів [4] ,особливо близьких до валентної смуги, зв'язане зі зменшенням кількості валентних електронів, оскільки при цьому зростає час життя остівної вакансії через те, що стає менше електронів на

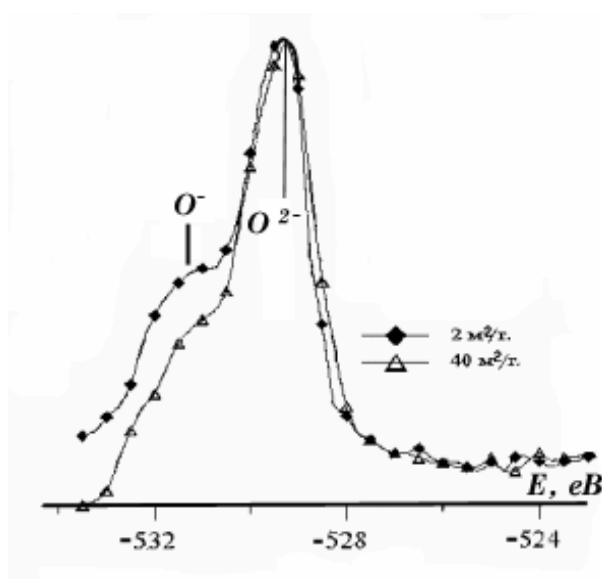


Рис. 3. Рентгеноелектронні 1s-лінії кисню в ультра дисперсному (Δ) та крупному порошках (◆) титанату барію.

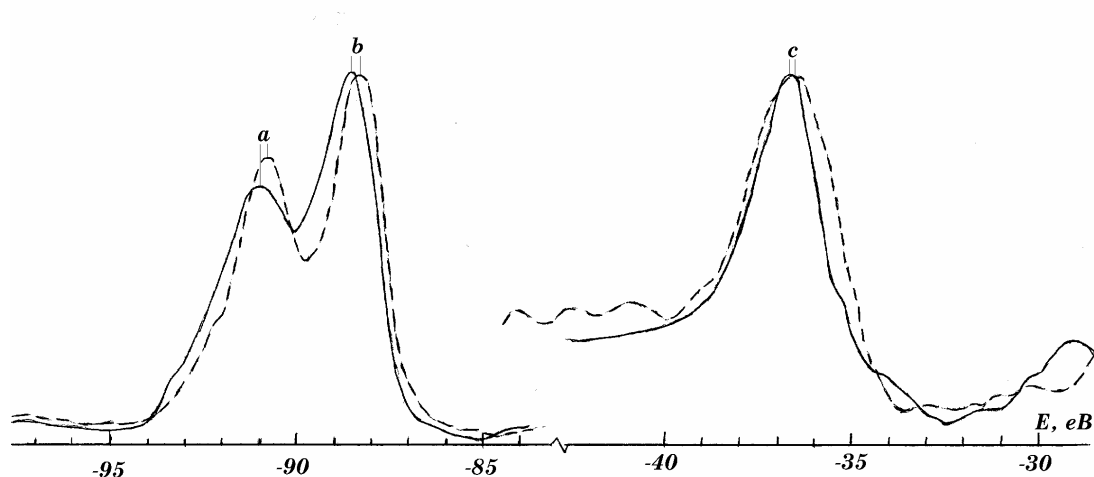


Рис. 4. Порівняння остівних рентгеноелектронних ліній $Ba4d_{3/2}$ (a), $Ba4d_{5/2}$ (b), $Ba5s$ (c), отриманих від УДП (—) і грубого (---) $BaTiO_3$.

вищих енергетичних рівнях в іншій електронній оболонці, здатних заповнити ту вакансію. Там же вказано, що для глибших електронних d-рівнів простих металів зростання асиметрії в бік високих енергій зв'язку електронів теж зв'язане із зростанням ступені окислення, тобто із зменшенням кількості електронів поблизу катіонів. Тому всі зміни електронних спектрів барію, які спостерігаються при диспергуванні порошку $BaTiO_3$, свідчать про те, що катіони барію в порошок з $S_{\text{пнт}}=40 \text{ м}^2/\text{г}$ мають більший позитивний заряд аніж в крупнокристалічному. Особливо цінним тут є ефект звуження $Ba5s$ -рівня, оскільки він виключає можливість припущення того, що розглянута асиметрія $Ba4d$ -ліній виникає внаслідок накладання ліній від домішок інших сполук барію. Отже збільшення заряду атомів Ba могло відбутися тільки внаслідок того, що при розриві $Ba-O$ -зв'язків $Ba5s$ -електрони нероздільно залишилися на аніонах кисню, тоді як в нерозірваних зв'язках навіть при дуже великій ступені окислення, як у фторидів, на металічних катіонах залишається певна густина валентних електронів. В результаті цього поверхневі атоми барію в ультрадисперсному порошок заряджені більш позитивно, а кисню – більш негативно, ніж в об'ємі наночастинки, як це передбачалося в випадку TiN [3].

Одночасно в обох порошках титан знаходиться в однакових зарядових станах тому, що на відміну від чисто іонних 12-ти зв'язків $Ba-O$, довжина яких [5] 0,269 нм більша ніж сума іонних радіусів Ba^{2+} і O^{2-} 0,266 нм, всі 6 $Ti-O$ -зв'язків довжиною 0,190 нм, які на 0,010 нм коротші ніж сума іонних радіусів Ti^{4+} та O^{2-} (0,132+0,068 = 0,200 нм), мають значну ковалентну складову завдяки якій при розриві $Ti-O$ -зв'язків значна частка густини електронів залишається біля катіону титану.

Перехід речовини в нанодисперсний стан веде

також і до змін їх енергетичного стану. Це відбувається за рахунок поверхневого тиску і як наслідок значних змін в міжатомних відстанях та виродження енергетичних рівнів поверхневих атомів. Енергія міжатомної взаємодії, що вносить основний вклад в енергетичний стан порошку, в значній мірі визначається енергетичним розподілом валентних електронів. Вивчення зміни структури валентної смуги титанату барію внаслідок зменшення розмірів частинок проведені на основі дослідження рентгенівських $TiLa$ - та OKa -смуг емісії в порошках з питомими поверхнями 2 та 40 $\text{м}^2/\text{грам}$. На рис. 5 суміщені в єдиній енергетичній шкалі $TiLa$ -смуги, які відображають розподіл Tid -станів в цих порошках. Аналіз їх форми та енергетичного положення свідчить про значну різницю в енергетичному розподілі Tid -валентних станів. Внаслідок зменшення розмірів частинок титанату барію низькоенергетичні Tid -стани, які відповідають особливостям "a", "b" і "c" спектрів, зміщуються в високоенергетичний бік. Це приводить до значного звуження $TiLa$ -смуги саме в низькоенергетичній області (приблизно на 2,2 eV) тоді, як в високоенергетичній частині спектру контур $TiLa$ найбільше зміщений в бік високих енергій (на 1 eV) на $1/3I_{\text{max}}$. А вже на половині максимальної інтенсивності піку це зміщення складає всього 0,3 eV. Внаслідок цього $TiLa$ -смуга в наддисперсному порошок на 1,5 eV вузла ніж в грубому. Такий зсув свідчить про зростання сумарної енергії електронів зосереджених біля атома Ti .

Аналіз OKa емісійних смуг, представлених на рис. 6 показує, що $O2p$ -електронні стани також зміщуються в високоенергетичний бік так, що короткохвильовий контур OKa зміщений весь на 0,8 eV. Внаслідок більш значного високоенергетичного зміщення $O2p$ -станів, ближчих до дна валентної зони, OKa –

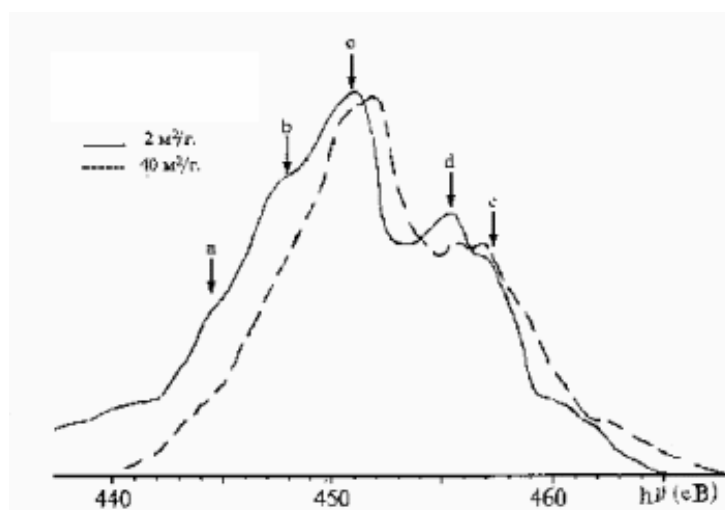


Рис. 5. Порівняння, суміщених в єдиній енергетичній шкалі, TiL α -смуг в титанаті барію різної дисперсності. Питома поверхня порошку 2 м²/г (—) та 40 м²/г (----).

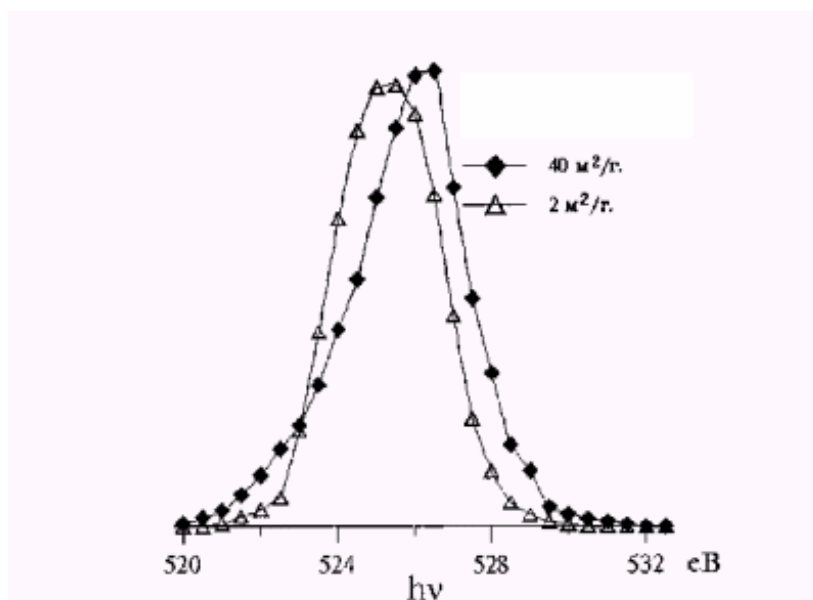


Рис. 6. Порівняння, суміщених в єдиній енергетичній шкалі, O1s-смуг в титанаті барію різної дисперсності. Питома поверхня порошку 2 м²/г (Δ) та 40 м²/г (\blacklozenge).

теж звузилась на 0,5 eV, але при зростанні інтенсивностей до пікових це звуження збільшується саме за рахунок низькоенергетичної вітки O1s.

Отже при зменшенні розміру частинок титанату барію спостерігається локалізація валентних електронних станів, зосереджених в низькоенергетичній частині валентної смуги BaTiO₃ внаслідок появи великого числа розірваних хімічних зв'язків, при одночасному зростанні їх енергії. Про локалізацію розподілу цих валентних станів та їх високоенергетичне зміщення також свідчить і звуження рентгеноелектронного спектру валентної смуги (рис. 7) (внаслідок зміщення його низькоенергетичного контуру в бік енергій Фермі) та зростання інтенсивності приферміївських напливів "a" і "b". При цьому енергетична ширина на $1/2I_{\max}$ в нанодисперсному порошок менша на 0,5 eV (табл.1), в основному теж за рахунок

зміщення електронних станів в бік високих енергій від дна валентної зони.

Таким чином аналіз рентгенівських емісійних і рентгеноелектронних спектрів, що відображають енергетичну структуру валентної смуги, в наддисперсному та грубому порошках титанату барію показали, що при зменшенні розмірів частинок відбувається квазілокалізація і збільшення енергії електронних станів, які брали участь в хімічних зв'язках розірваних при диспергуванні однорідного BaTiO₃. При цьому присутність лужно-земельного барію в сполучі, зв'язаного з киснем чисто іонною взаємодією, приводить до того, що внаслідок великої насиченості іонів кисню електронами забраними від барію та завдяки наявності ковалентної складової у Ti-O взаємодії, біля катіонів титану після розриву зв'язків залишається такий самий заряд, як і в об'ємі наноча-

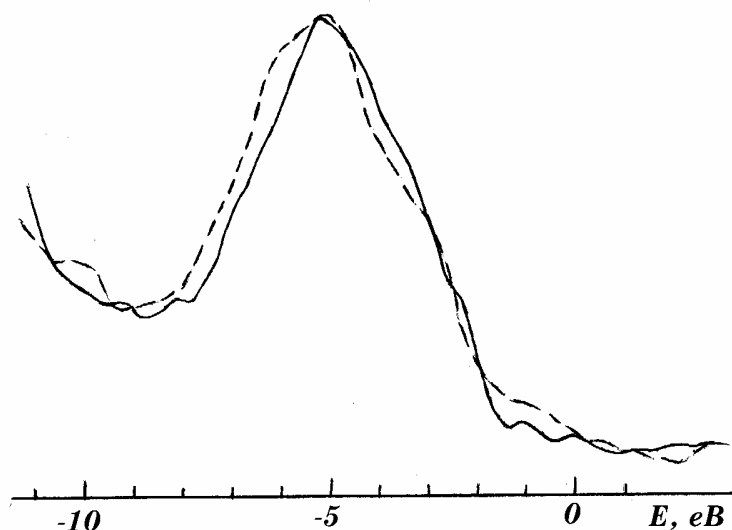


Рис. 7. Порівняння рентгеноелектронних спектрів валентної смуги ультрадисперсного (—) та грубого (---) порошоків BaTiO₃.

стинки. Встановлені особливості електронної структури ультрадисперсного титанату барію можуть бути однією із основних причин зростання вільної енергії в ультрадисперсних системах при зменшенні їх роз-

мірів. Однак природа і механізми цього явища до кінця не зрозумілі і потребують досконалого вивчення.

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] 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**, с. 75-84 (1999).
- [4] В.В. Немошкालенко, В.Г. Алешин. *Электронная спектроскопия кристаллов*. Наукова думка, К. 335 с. (1976).
- [5] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*. Т.1. Мир, М. 419 с. (1977).

S. Zaulychnyy

Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO₃

Institute of Material Science, Kyiv, Ukraine

XPS and XES investigation of electronic structure of BaTiO₃ powders with specific surfaces 2 m²/g and 40 m²/g reveals essential narrowing of energetic distribution Tisd- and O2p- valence states of ultradispersive powders in comparison with grained powders. This is the result of confluence of energetic states of orbitals, which is not used in chemical bounds of surface atoms, number of which is commensurable with number inside nanoparticle and relaxation processes was induced by substantial Laplas pressure and other factors. Defined increase of electron bounding energy Ba4d_{3/2,5/2}- and Ba5s-electrons shows due to complete transmission of valence electrons from Barium to Oxygen and due to full vanishing of intersection O2p- and Ba6s- orbits after bounds breakdown