

Вплив ударно-вібраційного методу на структурно-морфологічні характеристики та розподіл валентних електронів оксидів алюмінію, кремнію, заліза та титану

Ю.В. Яворський¹, Я.В. Зауличний¹, В.М. Гунько², М.В. Карпець³

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», інженерно-фізичний факультет, вул. Політехнічна, 35, 03056 Київ, Україна

² Національна академія наук України, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна

³ Національна академія наук України, Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, вул. Академіка Кржижанівського, 3, 03680 Київ, Україна

(Одержано 14.08.2018; у відредагованій формі 07.12.2018; опубліковано online 18.12.2018)

Використовуючи метод рентгеноструктурного аналізу було вивчено вплив ударно-вібраційної обробки на структурні параметри та фазовий склад γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ та TiO₂. За допомогою методу скануючої електронної мікроскопії встановлена зміна морфологічних особливостей нанорозмірних порошоків. Методом ультра м'якої рентгенівської емісійної спектроскопії досліджено вплив ударно-вібраційного методу на розподіл валентних електронів. У даній роботі вивчена залежність між зміною заселеності електронних станів у валентній зоні та структурно-морфологічними особливостями. Із порівняння зображень порошоків оксидів кремнію, титану, алюмінію та заліза до та після УВО встановлено, що внаслідок УВО оксидів Si, Ti, Al та Fe, відбувається зміна розподілу наночастинок завдяки зчепленню але не спостерігається їх консолідація і об'єднання в зерна та структуровані агломерати. Встановлена агрегація частинок TiO₂ та Al₂O₃ і зміна фазового співвідношення в оксиді γ -Fe₂O₃ після УВО є наслідком того, що ці вихідні матеріали складаються із декількох фаз одного оксиду в яких положення стелі валентної зони дещо відрізняється. Тому відрізняються і їхні хімічні потенціали. Це означає, що відбувається УВО суміші двох нанорозмірних порошоків з відмінними хімічними потенціалами, що може супроводжуватись більшим зчепленням частинок або зміною фазового співвідношення. Встановлене зрушення ОК_c- та FeL_c-смуг внаслідок УВО α -Fe₂O₃ є результатом часткової дегібридизації в Fe^d+O^p-станів при розриві іонно-ковалентних зв'язків під час подрібнення наночастинок, яке спостерігається при УВО про, що свідчить зменшення області когерентного розсіювання та зменшення розмірів агломератів на зображеннях СЕМ.

Ключевые слова: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ударно-вібраційна обробка, Енергетичний перерозподіл, Ультра м'яка рентгенівська емісійна спектроскопія, Фазовий склад, Область когерентного розсіювання.

DOI: 10.21272/jnep.10(6).06005

PACS numbers: 62.23.Pq, 71.20.Nr

1. ВСТУП

Оксиди перехідних та напівперехідних металів володіють досить широким спектром особливих властивостей, які широко використовуються в сферах виробництва напівпровідникової електроніки, засобах збереження інформації, сонячній та відновлювальній енергетиці тощо [1-11]. Серед широкого спектру наноксидів перехідних металів, які використовуються саме в таких областях, слід виділити SiO₂, γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, Al₂O₃ та TiO₂. Загальновідомо, що при переході матеріалів від макро- до нанорозмірного стану ці властивості можуть кардинально відрізнятися від початкових [12]. А саме внаслідок такого переходу дуже часто спостерігаються квантові ефекти, які в одних випадках забезпечують покращення певних характеристик виробу, а в інших можуть їх значно погіршити. Тому методи, які забезпечують отримання нових корисних властивостей є безперечно актуальними в сучасному стрімкому розвитку наноелектроніки. Найбільш широко використовуваними методами є методи, які засновані на механічній обробці, а саме розмелювання в планетарному чи кульовому млині. Проте енергоефективність, а отже і економічність цих методів досить низька тому більш доцільно використовувати метод ударно-вібраційної обробки (УВО), який може забезпечити такий же результат, проте більш короткий

проміжок часу. Тому необхідне вивчення впливу даного методу на структурно-морфологічні особливості та електронно-структурні властивості оксидів перехідних металів.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження електронної структури, а саме розподілу електронів в валентній смузі, методами ультра м'якої рентгенівської спектроскопії (УМРЕС) оксидів Al, Si, Ti та Fe є необхідним для розуміння процесів, які відбуваються на міжатомному рівні в процесі ударно-вібраційної обробки.

2.1 Матеріали

У якості вихідних прекурсорів служили:

- кристалічний α -Fe₂O₃ з питомою поверхнею 7 м²/г і областю когерентного розсіювання (ОКР) 92нм, синтезований методом термічного розкладу гідратованого оксалату заліза (III).
- кристалічний мезопористий γ -Fe₂O₃ з областю когерентного розсіювання (ОКР) 11 нм отриманий [12] модифікованим золь-гель методом.
- пірогенний, високодисперсний чистий, аморфний кремнезем з питомою поверхнею 300 м²/г (ПК300) та середнім розміром частинок на питому поверхню 9 нм.

- чистий, кристалічний, високодисперсний оксид алюмінію (Al_2O_3) з питомою поверхнею $89 \text{ м}^2/\text{г}$ отримано методом пірогенного синтезу.
- діоксид титану (анатаз, TiO_2) отриманий методом золь-гель синтезу з питомою поверхнею $45 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ударно-вібраційну обробку виконували у механічному вібраторі Ardenne з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм. Час синтезу всіх механоактивованих зразків 5 хвилин.

2.2 Методи дослідження

Рентгенографічне дослідження проведене в монокроматичному Cu K_α - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми отримали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 10-90°. Крок сканування становив 0.05° , час експозиції в точці 3-7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимації. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) і напругами II роду здійснювали в наближенні Хола-Вільямса (Hall-Williamson). Кристалічність зразків визначали шляхом нормування інтегральної інтенсивності аморфного гало в досліджуваному зразку на інтенсивність відповідного аморфного гало в повністю аморфному зразку.

Дослідження поверхні та морфології, а також визначення хімічного складу сумішей проводилося при використанні скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106ІІ (SELMІ, Україна). Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах. Роздільна здатність в режимі високого вакууму становить 4 нм.

Рентгенівські емісійні спектри атомів дослідних зразків одержували методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії [13] при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю 5×10^{17} електронів-см⁻² (ел-см⁻²) для ОК α -смуги, 7 кеВ та інтенсивністю $7,0 \times 10^{17}$ ел-см⁻² для FeL α - та TiL α -смуги, та 4 кеВ та інтенсивністю $2,0 \times 10^{17}$ ел-см⁻² для SiL α - та AlL α -смуг за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500. Вибрані режими збудження не приводять до утворення в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів.

Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'єм спектрометра складав $2,67 \times 10^{-4}$ Н-м⁻². Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 та Al_2O_3 під час проведення вимірювань, дослідні зразки суміші оксиду заліза та діоксиду кремнію витирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на ОК α смугу зразка ОК α -спектру від CuO , таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\nu = 510\text{-}535$ еВ, яка відповідає ОК α смугі сумішей. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. Для покращення достовірності результатів брали ОК α смуги емісії 4-8-го записів.

Всі вимірювання проводили з допомогою покритих золотом дифракційних ґраток з періодом 600 мм^{-1} для ОК α , TiL α та FeL α смуг і 200 мм^{-1} для SiL α та AlL α смуг та з використанням дзеркала з радіусом кривизни 6 м та дзеркала кривизною 2 м відповідно. В даному випадку фільтруюче дзеркало кривизною 6 м було покрите золотом, а дзеркало кривизною 2 м покрите полістеролом для відсіювання лінії СК α . При ширинях щілин 10 мкм апаратурні спотворення, виміряні по зіставленню теоретичної і виміряної ширин TiL α -лінії при $\frac{1}{2}$ Імакс в області дожин хвиль $\lambda = 31 \text{ \AA}$ не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі $\lambda = 23,6 \text{ \AA}$, де знаходиться ОК α смуга, становить 0,3 еВ. Рентгенівські кванти рееструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для того щоб з'ясувати, як впливає УВО на фазові та структурні особливості розглянемо досліджені рентгенівські дифракційні картини діоксидів кремнію, титану, алюмінію та заліза до і після ударно-вібраційної обробки. Як видно з рентгенодифракційних картин SiO_2 як до, так і після УВО залишається аморфним, про що свідчить гало поблизу кута $2\theta = 22^\circ$ та відсутність чітко виражених піків, які б відображали атомні площини кристалічної структури (рис. 1а).

З (рис. 1б) видно, що дифракційна картина в результаті УВО вихідного TiO_2 практично не міняється, що свідчить про незмінність фазового складу, ОКР та параметрів ґратки, які за даними табл. 1 залишаються в області похибки експерименту.

При аналізі рентгенівської дифрактограми від вихідного Al_2O_3 (рис. 1в), було виявлено, що фазовий склад вихідної суміші складається на 78,8 % з тета фази та 21,2 % дельта фази Al_2O_3 . В той же час в зразку після УВО, вміст θ та δ фази оксиду алюмінію становить 82,9 % та 17,1 % відповідно, що свідчить про зменшення вмісту δ фази на величину 4,1% та збільшення θ фази оксиду алюмінію (табл. 2). Окрім цього в результаті УВО відбувається збільшення ОКР θ та δ фази Al_2O_3 на величину 10 та 12 нм. При цьому зміни параметрів ґратки внаслідок УВО сумішей знаходиться в межах похибки експерименту (табл. 2).

Аналізуючи рентгенівської картини від вихідного та α - Fe_2O_3 та після УВО (рис. 1г), було виявлено, що фазовий склад обох зразків на 100 % складається з альфа фази Fe_2O_3 (табл. 3). В той же час область когерентного розсіювання в зразку після УВО α - Fe_2O_3

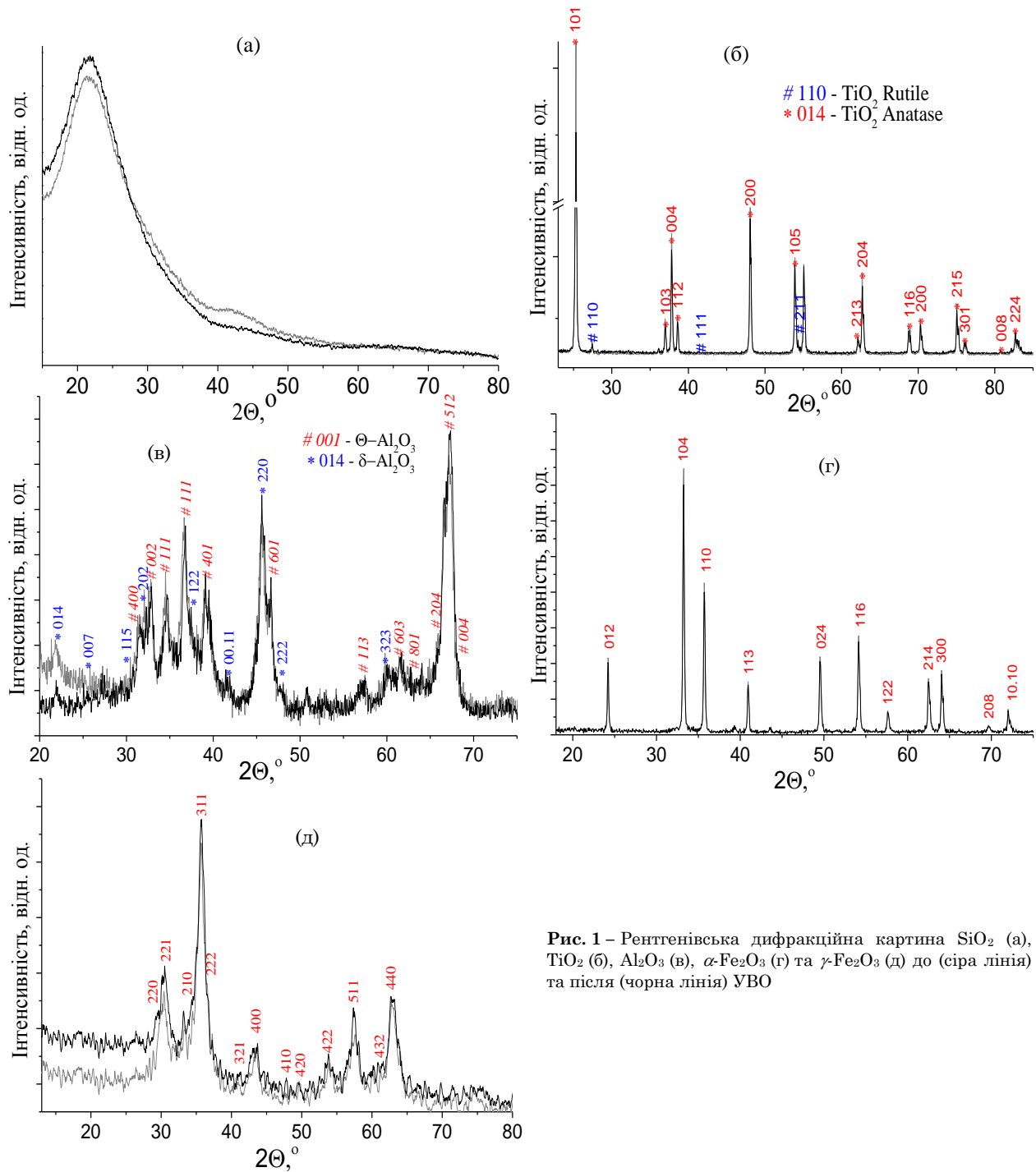


Рис. 1 – Рентгенівська дифракційна картина SiO₂ (а), TiO₂ (б), Al₂O₃ (в), α-Fe₂O₃ (г) та γ-Fe₂O₃ (д) до (сіра лінія) та після (чорна лінія) УВО

Таблиця 1 – Фазовий склад, розміри ОКР (D), параметри ґратки (a, c) та їх зміна в результаті УВО вихідного TiO₂

Фаза	Вихідний		УВО		Δ	
	Рут.	Анат.	Рут.	Анат.	Рут.	Анат.
Фазовий склад, %	2.0	98.0	2.1	97.9	+ 0.1	+ 0.2
ОКР, нм	–	87	–	88	–	+ 1
Параметри ґратки, нм	a	–	0.3784	–	0.3783	+ 0.0001
	c	–	0.9511	–	0.9511	0

Таблиця 2 – Фазовий склад, розміри ОКР (D), параметри ґратки (a , c) та їх зміна в результаті УВО вихідного Al_2O_3

		Вихідний		УВО		Δ	
Фаза		$\delta-Al_2O_3$	$\Theta-Al_2O_3$	$\delta-Al_2O_3$	$\Theta-Al_2O_3$	$\delta-Al_2O_3$	$\Theta-Al_2O_3$
Фазовий склад, %		78.8	21.2	82.9	17.1	- 4.1	+ 4.1
ОКР, нм		35	47	45	59	+ 10	+ 12
Параметри ґратки, нм	a	0.5634	1.1839	0.5632	1.1835	- 0.0002	- 0.0004
	b	-	0.2925	-	0.2921	- 0.0002	- 0.0004
	c	2.3482	0.5626	2.3473	0.5620	-	- 0.0006
	$\beta,^\circ$	-	103.79	-	103.60	-	- 0.19

зменшується на 2 нм, що знаходиться в межах похибки експерименту.

При аналізі рентгенівської картини від вихідного $\gamma-Fe_2O_3$ (рис. 1д), було виявлено, що його фазовий склад на відповідає 96,5 % гама фази із незначним вмістом 3,5% α -фази Fe_2O_3 . В той же час в зразку після УВО вміст γ та α фази оксиду заліза становить 95,9 % та 4,1 % відповідно. При цьому змін параметрів ґратки не спостерігається.

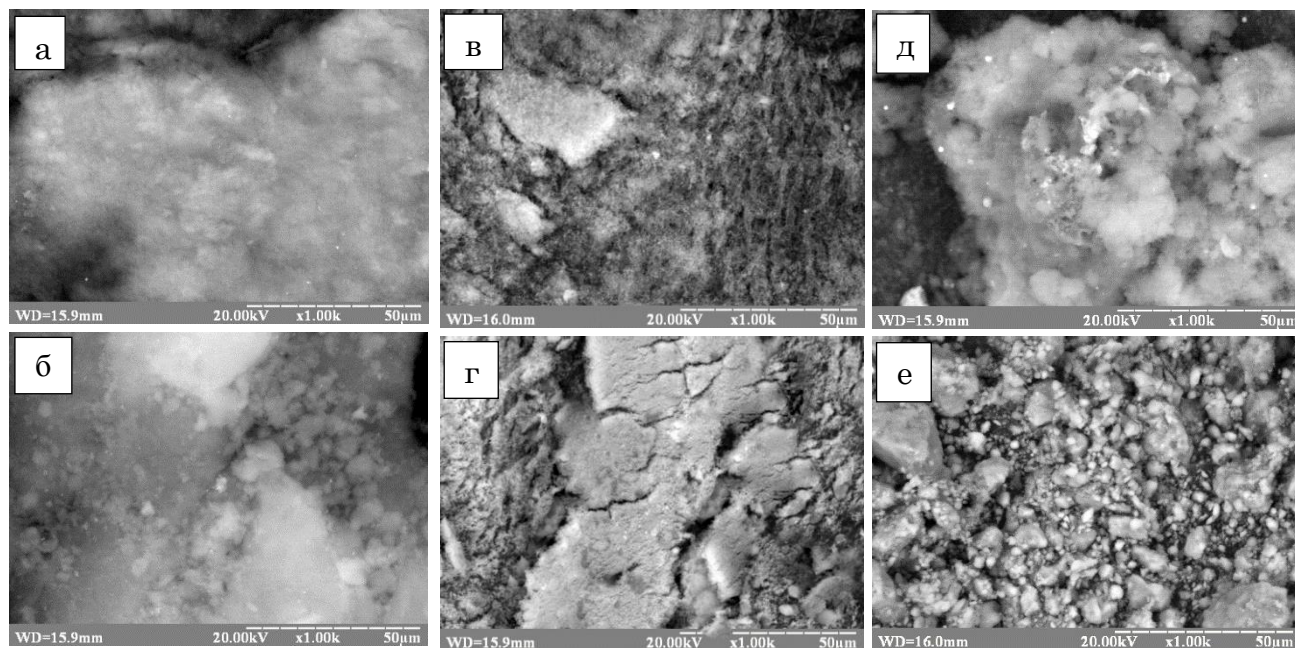
Загально відомо, що морфологія та структура, а отже і властивості матеріалів істотно залежить від умов синтезу, тому розглянемо, як впливає ударно-вібраційна обробка на структурно-морфологічні особливості вище вказаних оксидів за отриманими електронно-мікроскопічними зображеннями.

Розглядаючи зображення отриманих із вихідного SiO_2 (рис. 2 а, б) видно, що наночастинки діоксиду кремнію явно гомогенно поділені і ніяк не взаємодіють між собою. В той же час на зображеннях

діоксиду кремнію після УВО спостерігається утворення невеликих скупчень розміром 5-20 мікрон з розмазаними межами.

На СЕМ зображенні вихідного TiO_2 (рис. 2в, г) спостерігається майже рівномірний розподіл відокремлених наночастинок з невеликою кількістю агломератів розміром 15-25 мкм, проте із СЕМ зображення TiO_2 після УВО видно, що присутнє утворення більшої кількості агломератів розміром 10-20 та 70-120 мкм, які більш щільно розподілені по всьому об'ємі.

З (рис. 2д, е) видно, що УВО оксиду алюмінію приводить до подрібнення агломератів, які складаються з нанорозмірних частинок, а саме в простій суміші розмір агломератів становив 10-130 мкм тоді, як після УВО розмір агломератів зменшився до 1-30 мкм. До того ж добре видно, що морфологія нанопорошку Al_2O_3 після УВО є значно щільнішою.

Рис. 2 – СЕМ зображення чистого SiO_2 (а, б), TiO_2 (в, г) та Al_2O_3 (д, е) до (а, в, д) та після (б, г, е) УВО $\times 1000$ Таблиця 3 – Фазовий склад, розміри ОКР (D), параметри ґратки (a , c) та їх зміна в результаті УВО вихідного $\alpha-Fe_2O_3$

		Вихідний	УВО	Δ
Фазовий склад, %		100	100	0
ОКР, нм		92	90	- 2
Параметри ґратки, нм	a	0.5033	0.5035	+ 0.0002
	c	1.3745	1.3750	+ 0.0005

Розглядаючи СЕМ зображень (рис. 3 а, б), зроблених з вихідного та α -Fe₂O₃ після УВО бачимо, що в результаті УВО відбувається подрібнення, як дрібних 2-20 мкм так і більш крупних 50-70 мкм кристалів на частинки 2-10 мкм та 20-50 мкм відповідно.

З дослідження зміни морфології (рис. 3 в, г) внаслідок УВО γ -Fe₂O₃ видно, що в результаті ударно-вібраційної обробки лише відбувається розмелювання агломератів (5-10 мкм) на дрібніші нанокристаліти розміром менше за 1 мкм, при збереженні розміру ОКР (табл. 4).

Тому із порівняння цих зображень можна зробити висновок, що внаслідок ударно-вібраційної обробки оксидів кремнію, титану, алюмінію та заліза, від-

бувається зміна розподілу наночастинок завдяки скупченням але не спостерігається їх консолідація і об'єднання в зерна та структуровані агломерати. Дещо більша агрегація частинок TiO₂ та Al₂O₃ після УВО є наслідком того, що ці вихідні матеріали складаються із декількох фаз одного оксиду. Загально відомо, що енергія електронів, які знаходяться на стелі валентної зони в оксидах з різною кристалічною структурою дещо відрізняється, а отже відрізняються і їхні хімічні потенціали. Це означає, що відбувається УВО суміші двох нанорозмірних порошоків з відмінними хімічними потенціалами, що може супроводжуватись більшим зчепленням частинок.

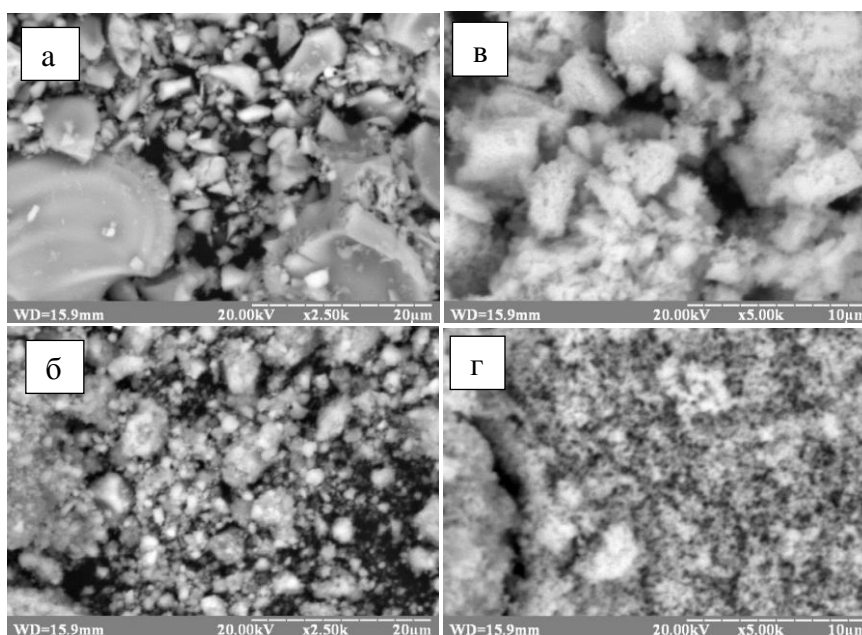


Рис. 3 – СЕМ зображення чистого α -Fe₂O₃ (а, б) та γ -Fe₂O₃ (в, г) до (а, в) та після (б, г) УВО $\times 2500$

Таблиця 4 – Фазовий склад, розміри ОКР (*D*), параметри ґратки (*a*, *c*) та їх зміна в результаті УВО вихідного γ -Fe₂O₃

Фаза	Вихідний		УВО		Δ		
	γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	
Фазовий склад, %	96.5	3.5	95.9	4.1	- 0.6	+ 0.6	
ОКР, нм	11	11	9	9	- 2	- 2	
Параметри ґратки, нм	<i>a</i>	-	0.3784	-	0.3783	-	+ 0.0001
	<i>c</i>	-	0.9511	-	0.9511	-	0

Аналіз енергетичного розподілу валентних електронів SiO₂ був проведений в роботах [14, 15]. Показано, що нижня підсмуга відповідає ковалентно зв'язуючим станам SiO₂, а високоенергетична смуга *OKa* описує не зв'язуючі електронні стани, заселені перенесеними від кремнію на кисень електронами. Аналіз енергетичного розподілу валентних електронів TiO₂ проведений в роботах [16] показав, що високоенергетична вітка підсмуги *OKa* відображає негібризовані, не зв'язуючі електронні *Or*-стани, які заселені електронами, перенесеними від титану, а завдяки їх кулонівській взаємодії з катіонами, забезпечується іонна складова Ti-O-зв'язків. У низько енергетичній вітці зосереджені заселені *Tisd* + *Or*-гібридні стани, які забезпечують ковалентну складо-

ву хімічного зв'язку. Порівнюючи отримані в роботі [16] повні щільності станів рутилу та анатазу видно, що ширина валентної зони у обох фазах є однаковою, проте валентна зона анатазу знаходиться на 0,4 еВ вище по енергії ніж валентна зона рутилу. Ґрунтуючись на даних цих досліджень, проведемо порівняльний аналіз отриманих *OKa*- та *SiLa*-смуг (рис. 4) емісії вихідного оксиду кремнію та *OKa*- та *TiLa*-смуг (рис. 5) оксиду титану до та після УВО. Суміщення цих спектрів в єдиних шкалах енергії показали, що вони повністю співпадають за формою та енергетичним положенням. Це свідчить про те, що УВО цих оксидів не приводить до виникнення міжатомної взаємодії в процесі УВО, що узгоджується з даними рентгено-дифракційних досліджень, які

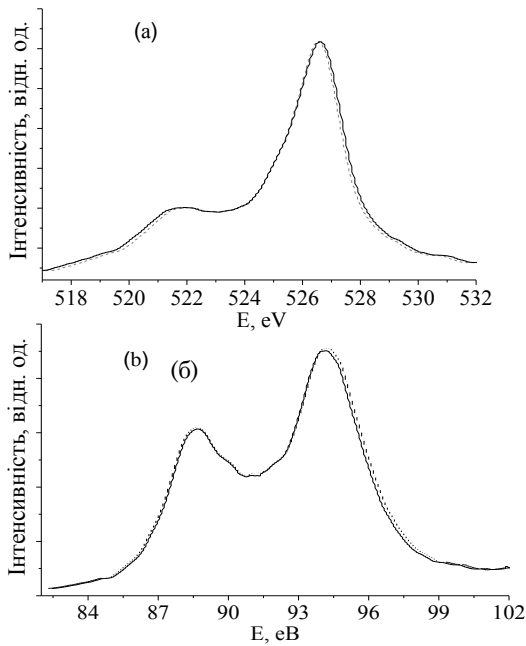


Рис. 4 – Порівняння OKa - (а) та $SiLa$ -смуги (б) вихідного (штрихова лінія) та SiO_2 після УВО (суцільна лінія)

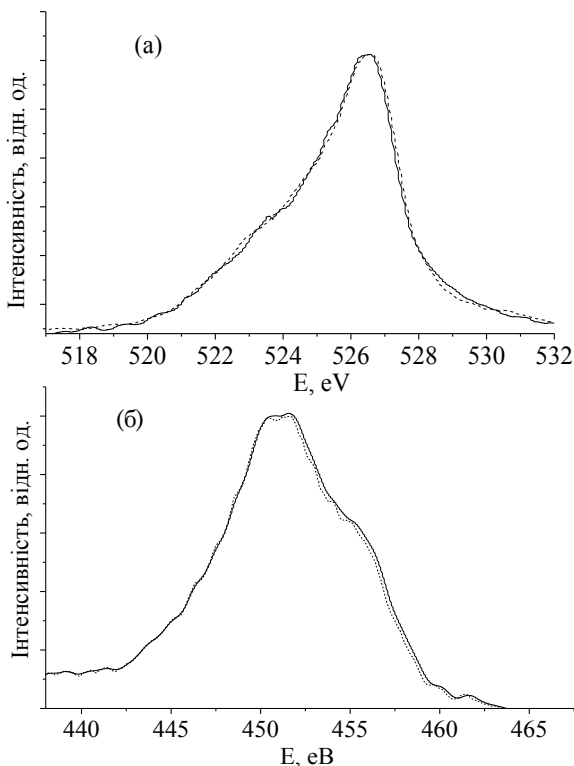


Рис. 5 – Порівняння OKa - (а) та $TiLa$ -смуги (б) вихідного (штрихова лінія) та TiO_2 після УВО (суцільна лінія)

вказують на незмінність, як параметрів ґратки так і ОКР чистого анатазу, а також з описаними вище СЕМ зображеннями, на яких не спостерігається значних змін морфології.

За даними теоретичних розрахунків щільностей Als_d - та Op - електронних станів, де було показано, що під смуги в низько енергетичній області OKa - і $AlLa$ - спектрів відображають [18] ковалентно зв'язуючі $Als+O2p$ стани, тоді як високоенергетичні піки OKa -смуг відображають не зв'язуючі стани, заселені перенесеними від атомів Al електронами. В той же час другий максимум $AlLa$ -смуги в високоенергетичній області очевидно відображають незв'язуючі Als_d -електрони, оскільки присутність Als -електронів в цій області енергій мізерна. Як було показано [14] в області мінімуму $AlLa$ -смуги та в області енергій, що відповідають низько енергетичному контуру OKa спостерігаються три чіткі під смуги, які очевидно відображають Op -стани, на що було вказано в розрахунках лінійної комбінації атомних орбіталей Al_2O_3 [17]. Порівняння OKa - та $AlLa$ -смуг до і після УВО Al_2O_3 (рис. 6) не виявило ніяких відмінностей у формі та енергетичному положенні OKa -смуги, а незначні відхилення знаходяться в межах похибки експерименту.

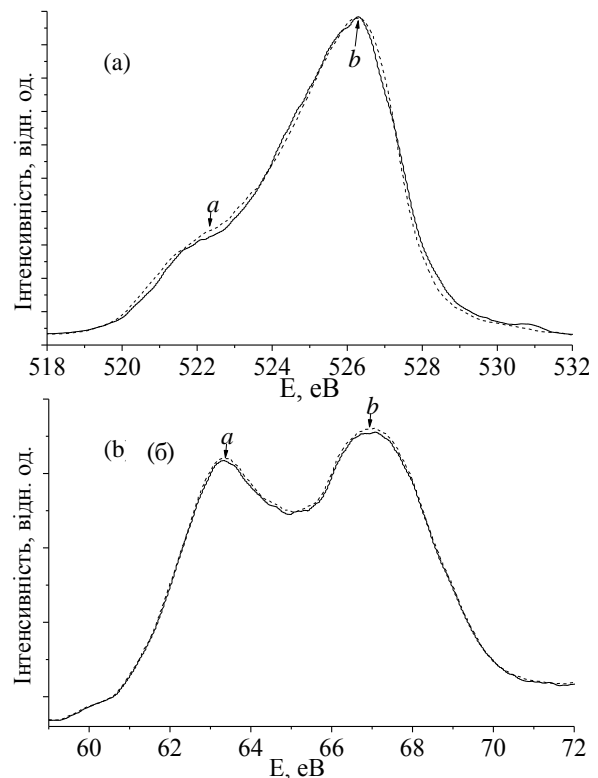


Рис. 6 – Порівняння OKa - (а) та $AlLa$ -смуги (б) вихідного (штрихова лінія) та $\gamma-Fe_2O_3$ після УВО (суцільна лінія)

Порівняння OKa -смуг (рис. 7) $\gamma-Fe_2O_3$ до і після УВО не виявило серйозних відмінностей у формі. Проте в результаті УВО положення низько енергетичних та високоенергетичних контурів OKa -смуги змістилося в сторону низьких енергій на 0,3 еВ, хоча положення піка і центру ваги залишилося незмінним. В той же час відбувається незначне зсування, близьке до похибки експерименту, за рахунок зміщення усього довгохвильового контуру $FeLa$ -смуги в високоенергетичну сторону (рис. 7). Це є

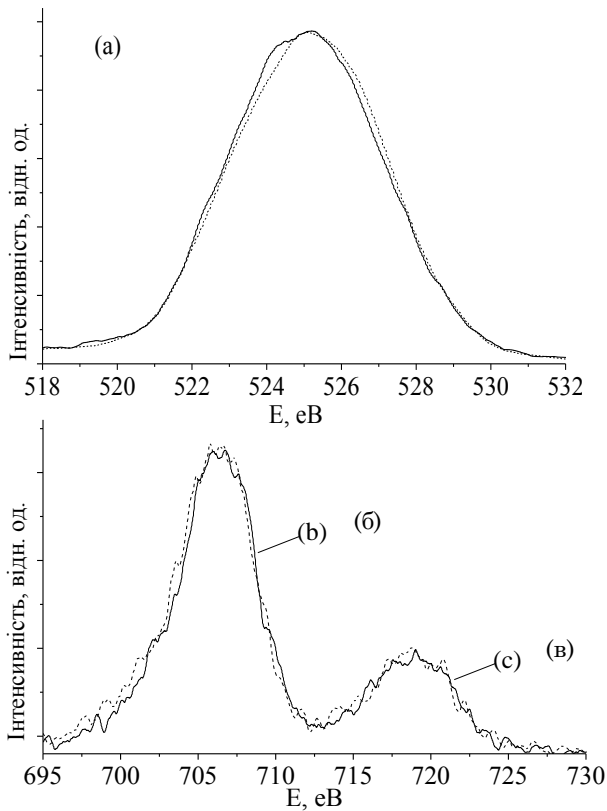


Рис. 7 – Порівняння $OK\alpha$ - (а), $FeLa$ - (б) та $FeL\beta$ - смуги (в) вихідного (штрихова лінія) та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ після УВО (суцільна лінія)

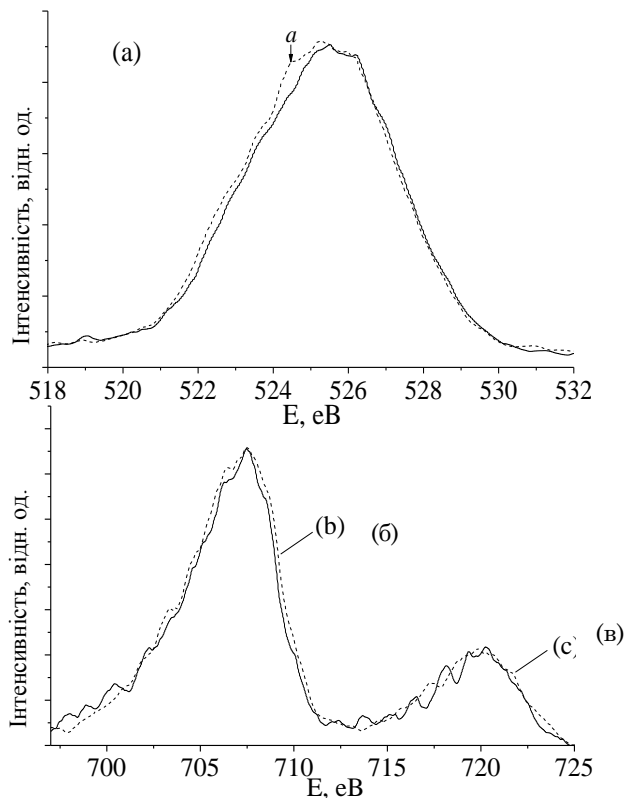


Рис. 8 – Порівняння $OK\alpha$ - (а), $FeLa$ - (б) та $FeL\beta$ - смуги (в) вихідного (штрихова лінія) та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ після УВО (суцільна лінія)

наслідком розриву [12] іонно-ковалентних зв'язків під час незначного подрібнення наночастинок, яке спостерігається при УВО (табл. 4) про, що свідчить зменшення області когерентного розсіювання.

Порівняння $OK\alpha$ -смуг до і після УВО $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 8а) не виявило серйозних відмінностей у формі та енергетичному положенні $OK\alpha$ -смуги за виключенням звуження на 0,5 еВ в при піковій області енергій 524,4 еВ "а". При цьому спостерігається незначне звуження всієї ширини смуги за рахунок зміщення в високоенергетичну сторону на 0,2 еВ всього низько енергетичного контуру $OK\alpha$ -смуги. Разом з цим, в результаті ударно-вібраційної обробки, спостерігається незначне звуження усієї $FeLa$ -смуги (рис. 8б). Очевидно, це є наслідок часткової дегібридації в $Fe^{d+}O_p$ -станів при розриві іонно-ковалентних зв'язків під час подрібнення наночастинок, яке спостерігається при УВО про, що свідчить зменшення області когерентного розсіювання, аналогічно до виявлених звужень рентгенівських емісійних смуг кристалів внаслідок розривів зв'язків при зменшенні розмірів наночастинок [12].

4. ВИСНОВКИ

Із порівняння зображень порошкових оксидів кремнію, титану, алюмінію та заліза до та після УВО видно, що внаслідок ударно-вібраційної обробки оксидів кремнію, титану, алюмінію та заліза, відбувається зміна розподілу наночастинок завдяки скупченню але не спостерігається їх консолідація і об'єднання в зерна та структуровані агломерати. Деяко більша агрегація частинок TiO_2 та Al_2O_3 і зміна фазового співвідношення в оксиді $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ після УВО є наслідком того, що ці вихідні матеріали складаються із декількох фаз одного оксиду. Загально відомо, що енергія електронів, які знаходяться на стелі валентної зони в оксидах з різною кристалічною структурою дещо відрізняється, а отже відрізняються і їхні хімічні потенціали. Це означає, що відбувається УВО суміші двох нанорозмірних порошоків з відмінними хімічними потенціалами, що може супроводжуватись більшим зчепленням частинок або зміною фазового співвідношення.

Звуження $OK\alpha$ -, $FeLa$ - та $FeL\beta$ -смуг внаслідок УВО $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є наслідком часткової дегібридації в $Fe^{d+}O_p$ -станів при розриві іонно-ковалентних зв'язків під час подрібнення наночастинок, яке спостерігається при УВО про, що свідчить зменшення області когерентного розсіювання та зменшення розмірів агломератів на зображеннях СЕМ.

ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку працівникам науково-дослідницької лабораторії електронно-мікроскопічного дослідження Інженерно-фізичного факультету Київського політехнічного Інституту імені Ігоря Сікорського за допомогу в отриманні та аналізі зображень скануючої електронної мікроскопії досліджуваних зразків.

Influence of Mechanical Treatment on Structural and Morphological Characteristics and Distribution of Valence Electrons of Aluminum, Silicon, Iron and Titanium Oxides

Yu.V. Yavorsky¹, Ya.V. Zaulichny¹, V.M. Gunko², M.V. Karpets³

¹ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute", Faculty of Engineering and Physics, 35, Politechnichna Str., 03056 Kyiv, Ukraine

² National Academy of Sciences of Ukraine. Institute of Surface Chemistry named after. O. Chuika, 17, General Naumova Str. 17, 03164 Kyiv, Ukraine

³ National Academy of Sciences of Ukraine, Institute of Problems of Materials Science named after. Frantsevich, 3, Academician Krzhyzhanovskiy Str., 03680 Kyiv, Ukraine

Using the method of X-ray diffraction analysis, the impact of shock-vibration treatment on structural parameters and phase composition of γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ was studied. With the aid of scanning electron microscopy, a change in the morphological characteristics of nanosized powders was established. The influence of the shock-vibration method on the distribution of valence electrons is investigated by the method of ultra soft X-ray emission spectroscopy. In this paper, the relationship between the change in the population of electron states in the valence band and structural and morphological peculiarities is scientifically related. Comparing images of powdered oxides of silicon, titanium, aluminum and iron before and after SVT, it was found that as a result SVT of Si, Ti, Al and Fe oxides, the change in the distribution of nanoparticles due to the accumulation occurs but there is no consolidation and aggregation into grains and structured agglomerates. The aggregation of TiO₂ and Al₂O₃ particles and the change in the phase ratio in γ -Fe₂O₃ oxide after SVT are due to the fact that these starting materials consist of several phases of one oxide with the different position of Fermi level. Therefore, their chemical potentials also differ. This means that we do the shock-vibration treatment of mixtures of two nanosized powder with different chemical potentials, which can be accompanied by greater particle bonding or a change in phase ratio. The observed narrowing of the OK α - and FeL α -bands due to SVT of α -Fe₂O₃ is the result of partial degradation in the Fe $d+Op$ states at the discontinuity of ionic-covalent bonds during the grinding of nanoparticles, which is observed at SVT, indicating a decrease in the area of coherent dispersion and decrease sizes of agglomerates in SEM images.

Key words: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ shock-vibration treatment, Energy redistribution, Ultra soft x-ray emission spectroscopy, Phase composition, Cogeneration scattering region.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Nan Yan, Fang Wang, Hao Zhong, Yan Li, Yu Wang, Lin Hu, Qianwang Chen, *Sci. Report.* **3**, 1568 (2013).
- Xifei Li, Abirami Dhanabalan, Xiangbo Meng, Lin Gu, Xueliang Sun, Chunlei Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **151**, 488 (2012).
- X.X. Yu, S.W. Liu, J.G. Yu, *Appl. Catal. B* **104**, 12 (2011).
- T. Ding, K. Song, K. Clays, C.H. Tung, *Adv. Mater.* **21**, 1936 (2009).
- S. Mornet, F. Grasset, J. Portier, E. Duguet, *Eur. Cell. Mater.* **3**, 110 (2002).
- Yurong Ren, Hengma Wei, Xiaobing Huang, Jianning Ding, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 7784 (2014).
- Chen Shifu, Cao Gengyu, *Surf. Coat. Technol.* **200** No 11, 3637 (2006).
- Yan Yu, Jian Wang, J.F. Parr, *Procedia Eng.* **27**, 448 (2012).
- A. Amtout, R. Leonelli, *Phys. Rev. B* **51**, 6842 (1995).
- Muhammad N. Huda, Aron Walsh, Yanfa Yan, Su Huai Wei, Mowafak M. Al-Jassim, *J. Appl. Phys.* **107**, 123712 (2010).
- Hua Yang, Wenbo Mi, Haili Baia, Yingchun Cheng, *RSC Adv.* **2**, 10708 (2012).
- Ya.V. Zaulychnyy, O.O. Foya, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.F. Myronyuk, T.V. Herhel', V.L. Chelyadyn, *Phys. Chem. Solid State* **9**, 767 (2008) [In Ukrainian].
- Ya.V. Zaulychnyy, V.M. Gun'ko, Yu.V. Yavorsky, V.I. Zarko, S.S. Piotrowska, V.M. Mishchenko, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **37** No 8 1063 (2015).
- D.A. Donatti, A. Ibanez Ruiz, D.R. Vollet, *J. Non-Crystal. Solid.* **351**, 1226 (2005).
- B. Gibert, B.H. Frazer, F. Naab, J. Fournelle, J.W. Valley, G. De Stasio, *Am. Mineral.* **88**, 763 (2003).
- David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge, Stephen A. Shevlin, Andrew J. Logsdail, Scott M. Woodley, C. Richard A. Catlow, Michael. J. Powell, Robert G. Palgrave, Ivan P. Parkin, Graeme W. Watson, Thomas W. Keal, Paul Sherwood, Aron Walsh, Alexey A. Sokol, *Nat. Mater.* **12**, 1563 (2013).
- Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya. Ilkiv, Yu.V. Yavorsky, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, M.V. Karpets', *Phys. Chem. Solid State* **16** No 2, 425 (2015) [In Ukrainian].
- I.A. Brytov, Yu.N. Romashchenko, *Phys Solid State* **20** No 3, 664 (1978) [In Russian].