

КРИСТАЛЛО-ХИМИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЙ ЗОННОЙ ЭНЕРГИИ МАТЕРИАЛОВ ВСЛЕДСТВИЕ ИХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДО НАНОРАЗМЕРОВ

Зауличный Я.В.⁽¹⁾

Национальный технический университет Украины «КПИ» ул. Политехническая, 35
Киев 03056, Украина, zaulychnyy@ukr.net

⁽¹⁾ Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Крижановского, 3,
Киев, 03680, Украина

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии исследована кристалло-химическая зависимость энергетического распределения валентных электронов вследствие уменьшения частиц порошка до наноразмеров для следующих материалов: алмаз, BN, TiC, TiN, TiO₂, BaTiO₃, SiO₂, Al₂O₃ и некоторых их алотропных модификаций.

Было выявлено [1, 2], что характер изменений энергии электронов разорванных связей, когда их количество становится соизмеримым с количеством атомов в объеме наночастицы, зависит от: а) степени локализации валентных электронов возле атомов и вдоль направлений связи, б) соотношения плотности ковалентно-связывающих и несвязывающих электронных состояний, в) существования связей между анионами, г) степени перекрытия в углеродных наноматериалах, д) геометрии и базиса ближайшего окружения, вида атомов, симметрии решетки и степени упорядочения.

В настоящей работе показано, что в нанокристаллических порошках вследствие исчезновения расщепления электронных

уровней и увеличения их энергии после разрыва связей, плотность состояний уменьшается, и распределение ковалентно-связывающих состояний сужается.

В таком случае плотность занятых несвязывающих орбиталей возрастает. В неупорядоченном турбостратном h-BN, аморфном SiO₂ (аэросил) и Al₂O₃ энергетическое распределение несвязывающих электронных состояний сужается в результате снижения энергии высокоэнергетических электронов вследствие релаксационной рекомбинации связей.

Предложена методика оценки изменений зонной энергии $E^{\text{нано}}/E^{\text{крупный}}$, основанная на определении изменений параметров рентгеновских эмиссионных полос крупного и наноразмерного порошка.

[1] E.A. Zhurakovsky et al. Dokl. Akad. Nauk SSSR 248 (1985) 1360, in Russian

[2] Ya.V. Zaulychnyy, Powder Met. Metal Ceram. 38 (1999) 387, 493.