



УДК 539.2:543.42

© 2007

А. А. Фоя, Я. В. Зауличный, В. И. Зарко, В. Л. Бекенев

**Сужение ультрамягких рентгеновских спектров  
и изменение зонной энергии электронов вследствие  
диспергирования порошков рутилоподобного  $\text{TiO}_2$   
до наноразмеров**

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. М. Солониным)

*The investigation of X-ray  $\text{OK}\alpha$ - and  $\text{TiL}\alpha$ -emission bands in coarse- ( $\bar{d} > 5 \mu\text{m}$ ) and nanopowders ( $\bar{d} = 107$  and  $10 \text{ nm}$ ) reveals the narrowing and a change of their shape, that is due to the energy redistribution of valence electrons in the  $\text{Op}$ -states after the break of atomic bonds during the dispersion of the material to nanosizes. It is shown that the band energy increases by 2% when the average size of particles decreases to 107 nm and by 18% after it decreases to 10 nm.*

Диоксиды титана, кристаллизирующиеся в структурных модификациях анатаза, рутила и брукита, широко изучаются благодаря их электрическим, магнитным, каталитическим и электрохимическим и фотокаталитическим свойствам [1]. Поскольку все эти свойства определяются, главным образом, электронной структурой  $\text{TiO}_2$ , то ее изучение проводилось многократно экспериментальными [2, 3] и теоретическими [1, 4] методами, особенно  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила ( $\text{r-TiO}_2$ ).

Однако при переходе к наноразмерным системам, особенно в полупроводниках, многие их физико-химические свойства существенно отличаются от аналогичных свойств макроскопических объектов [5].

Все эти свойства полупроводниковых наночастиц, в числе которых и  $\text{TiO}_2$ , должны быть связаны с некоторыми изменениями их электронной структуры. Ранее в работах [6–8] был обнаружен эффект сужения и изменения формы ультрамягких рентгеновских эмиссионных полос (УМРЭП) благодаря измельчению частиц порошков до наноразмеров и установлена зависимость их удельного сужения от характера химической связи в исследованных материалах. Однако среди изученных фаз не было соединений с высокой степенью ионности связи, в частности  $\text{TiO}_2$ , в которых основной вклад в зонную энергию вносят заполненные [3, 4] р-состояния анионов.

Цель настоящей работы — определить относительное изменение зонной энергии в результате энергетического перераспределения валентных электронов при диспергировании  $r\text{-TiO}_2$  до размеров  $\bar{d} = 10$  нм. Поэтому в задачу работы входило: измерение в одинаковых условиях ОК $\alpha$ -, TiL $\alpha$ -полос эмиссии в крупных и наноразмерных порошках  $r\text{-TiO}_2$ ; сравнение их в единой энергетической шкале с рассчитанными Ор- и Tisd-состояниями, которые отражают эти спектры; анализ энергетического перераспределения этих состояний и оценка вызванного им изменения зонной энергии вследствие уменьшения порошков  $r\text{-TiO}_2$  до наноразмеров.

Для исследования были выбраны химически чистые крупные (5 мкм) и нанопорошки рутилоподобного  $\text{TiO}_2$ . Удельные поверхности порошков составляли 161 и 14 м<sup>2</sup>/г, что для шарообразных частиц соответствует размерам 10 и 107 нм.

Эмиссионные ОК $\alpha$ - и TiL $\alpha$ -полосы от всех трех объектов получены на одном приборе РСМ-500 в одинаковых экспериментальных условиях в высоком вакууме  $10^{-6}$  торр при возбуждении спектров электронным пучком, ускоренным до 5 кэВ. Угол падения электронов на образец и угол отбора излучения при исследовании формы полос оставались постоянными. Энергетическое положение каждой точки ОК $\alpha$ -, TiL $\alpha$ -спектров определялось с точностью 0,1 эВ, а аппаратные искажения  $\Delta E_{\text{ап}} < 0,3$  эВ для TiL $\alpha$ - и  $\Delta E_{\text{ап}} < 0,4$  эВ для ОК $\alpha$ -полос.

Плотность электронного пучка не превышала 0,5 Вт/мм<sup>2</sup>, а температура образца была меньше 400 °С. Это не разрушало образец и обеспечивало очистку от слабосвязанных адсорбированных молекул, стабильную интенсивность спектров. Для определения влияния температуры (мощности электронного пучка) на исследуемые образцы были получены ОК $\alpha$ -полосы от 10 нм нанопорошка  $\text{TiO}_2$  при более жестких режимах.

Совмещения полос ОК $\alpha$ - и TiL $\alpha$ -полосы в единой энергетической шкале выполнены по энергиям связи O1s- и Ti2p<sub>3/2</sub>-электронов.

Для интерпретации особенностей рентгеновских спектров и выяснения того, какие электронные состояния в крупном  $\text{TiO}_2$  соответствуют сужающимся участкам спектров при переходе к нанопорошкам, проведены вычисления зонной структуры и плотности состояний. Вычисления проводились полнопотенциальным линейаризованным методом плоских волн (FLAPW) с помощью программного комплекса WIEN97 [9]. Для расчета использовались экспериментальные параметры решетки рутила [10]:  $a = 4,593$  Å,  $c = 2,959$  Å,  $u = 0,3048$ . Muffin-tin радиусы для Ti и O были взяты равными 1,013 и 0,821 Å, соответственно. Параметр  $RK_{\text{max}}$ , который определяет число базисных функций, включаемых в расчет, взят равным 7, а  $G_{\text{max}} = 15$ . Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщенно-градиентном приближении. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров с использованием 70 неэквивалентных точек  $k$ .

Рекомбинация разорванных связей и образование новых при высокобарических консолидациях нанопорошков TiC и TiN приводила к обратному расширению TiL $\alpha$ -, ОК $\alpha$ - и НК $\alpha$ -полос [7, 8]. Аналогичное расширение ОК $\alpha$ -полос эмиссии должно также наблюдаться в результате рекомбинации разорванных связей при увеличении частиц нанопорошков благодаря процессу рекристаллизации.

Действительно, повышение температуры нанопорошка  $r\text{-TiO}_2$  с размером 10 нм из-за увеличения мощности электронного пучка от 8 до 45 Вт привело к увеличению полуширины ОК $\alpha$ -полос (рис. 1) от 3,6 эВ до 4,1 эВ (табл. 1). Это свидетельствует об уменьшении вклада в валентную полосу вырожденных Ор-состояний вследствие их расщепления при рекомбинации разорванных в наночастицах связей из-за рекристаллизации.

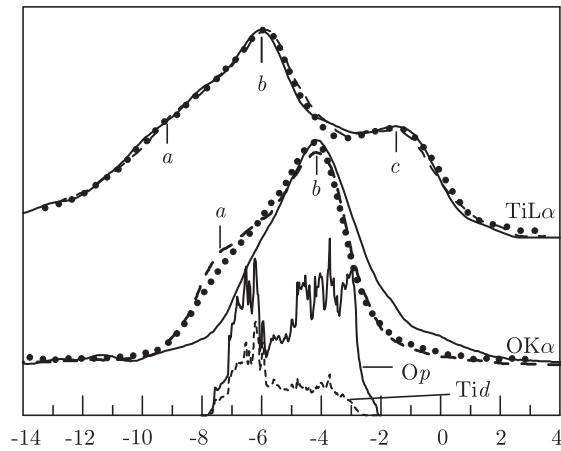


Рис. 1. Сравнение расчетных Tid- и Op-состояний и TiLα- и OKα-рентгеновских эмиссионных полос  $\gamma$ -TiO<sub>2</sub>, полученных от грубого (штриховая линия) и нанопорошков с средними размерами 107 (пунктирная) и 10 нм (сплошная кривая)

Сравнение изученных нами TiLα- и OKα-рентгеновских эмиссионных полос крупного  $\gamma$ -TiO<sub>2</sub> в таких же условиях, как и нанопорошков, показало, что его спектры по всем параметрам идентичны спектрам, полученным ранее [2], с такими же, как и у нас, аппаратурными искажениями. Из совмещенных в единой энергетической шкале TiLα- и OKα-полос эмиссии крупного порошка TiO<sub>2</sub> и нанопорошков ( $\bar{d} = 107$  и  $\bar{d} = 10$  нм) видим, что энергетическое перераспределение валентных электронов, в основном, проявляется в сужении и изменении формы OKα-полос. Так, при переходе от крупного порошка до нанопорошка с размерами частиц 10 нм максимальное сужение TiLα в интервале энергий  $(-6,0 \div -4,0$  эВ) составляет всего  $0,3 \pm 0,1$  эВ и совсем немного превышает аппаратурные искажения ( $\Delta E_{\text{ап}} < 0,3$  эВ для TiLα). В то же время полуширина OKα нанопорошка с размерами частиц 107 нм уже на 0,4 эВ, а с 10 нм — на 0,8 эВ, чем в крупном порошке. Это сужение происходит за счет особенно резкого снижения интенсивности OKα-спектра в ее низкоэнергетической ветви при переходе от крупного до самого мелкого исследованного нами нанопорошка. При этом в высокоэнергетической ветви OKα нанопорошка ( $\bar{d} = 107$  нм) интенсивность спектра остается почти неизменной (если не учитывать очень малого ее повышения на коротковолновом хвосте). В то же время интенсивность OKα, полученной от 10 нм нанопорошка, в высокоэнергетической части очень резко возросла. Это свидетельствует об очень большом энергетическом перераспределении соответствующих разорванным связям Op-состояний к потолку валентной зоны. Следует отметить, что небольшое сужение TiLα в области высокоэнергетического склона ее пика “b” наблюдается в том же интервале энергий, где находится припиковая часть низкоэнергетической ветви OKα.

Таблица 1. Зависимость полуширины OKα-полосы нанопорошка  $\gamma$ -TiO<sub>2</sub> ( $\bar{d} = 10$  нм) от мощности электронного пучка, возбуждающего эти спектры

Мощность потока, Вт	Полуширина OKα-полосы
8	3,56
20	3,83
40	3,91
45	4,11

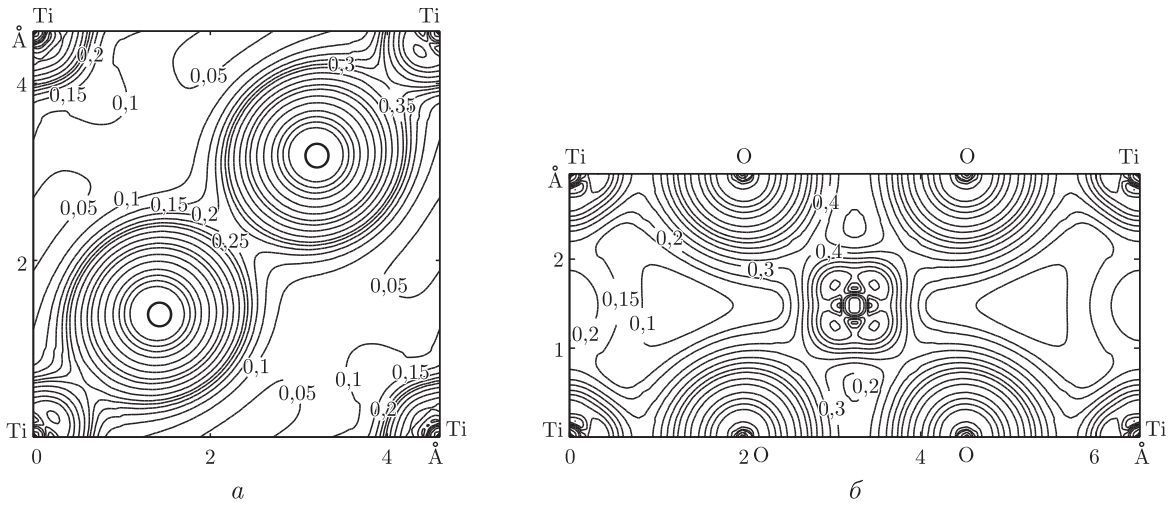


Рис. 2. Расчетные контуры постоянной зарядовой плотности  $\gamma\text{-TiO}_2$   $\text{e}/\text{\AA}^3$  в плоскостях, содержащих атомы кислорода, расстояния между которыми равны  $2,5364 \text{ \AA}$ : *a* — в плоскости (001); *б* — в плоскости (110) (в центре этой плоскости — атом Ti)

Поскольку валентная полоса  $\text{TiO}_2$  содержит намного больше  $\text{O}_p$ -состояний, чем  $\text{Ti}_{\text{id}}$ -состояний, то в валентной зоне наночастиц соотношение вырожденных  $\text{O}_p$ - и  $\text{Ti}_{\text{id}}$ -состояний, принадлежащих поверхностным атомам с разорванными связями, должно быть таким же. Для определения их вкладов в уменьшение ширины  $\text{TiL}\alpha$ - и  $\text{OK}\alpha$ -эмиссионных полос необходимо вычислить удельное сужение этих полос

$$\eta = \frac{\Delta E_{mc}^K - \Delta E_{mc}^H}{\Delta E_{mc}^K}.$$

Здесь  $\Delta E_{mc}^K$  и  $\Delta E_{mc}^H$  — ширины  $\text{TiL}\alpha$ - или  $\text{OK}\alpha$ -спектров эмиссии кристаллического и нанопорошков, соответственно, на уровнях интенсивностей, соответствующих наибольшей их разности  $\Delta E_{mc}^K - \Delta E_{mc}^H$ . Вычисленные таким образом  $\eta_{\text{TiL}\alpha} = 0,07$  и  $\eta_{\text{OK}\alpha} = 0,25$ , а их отношение  $\eta_{\text{OK}\alpha}/\eta_{\text{TiL}\alpha} = 3,5 \pm 0,3$ , тогда как заселенности  $\text{O}_p$ - и  $\text{Ti}_{\text{id}}$ -состояний, взятых из [11],  $Q_{\text{O}_p}/Q_{\text{Ti}_{\text{id}}} = 5,33/1,46 = 3,65$ .

В ионно-ковалентном  $\gamma\text{-TiO}_2$  с кристаллической структурой рутила два расстояния между анионами [12]  $\text{O}-\text{O} = 0,25327$ , которое меньше удвоенного ионного радиуса кислорода ( $2R(\text{O}^{2-}) = 0,270 \text{ нм}$ ). Следовательно, их электронные оболочки должны перекрываться, благодаря чему между этими анионами возможно существование ковалентной составляющей химической связи. Кроме этой ковалентной и ионной составляющей, рутилоподобному диоксиду титана присуща еще и ковалентная компонента  $\text{Ti}-\text{O}$ -связей, обеспечиваемая  $\text{Ti}_{\text{id}} + \text{O}_p$ -связующими гибридными состояниями. Поэтому интересно выделить особенности энергетического перераспределения электронных состояний, задействованных в каждой из указанных компонент связей в результате их разрыва. Для этого необходимо проанализировать сравнение совмещенных в единой энергетической шкале  $\text{TiL}\alpha$ - и  $\text{OK}\alpha$ -полос, полученных от крупных и нанопорошков, с данными проведенных нами расчетов зонной структуры идеального кристалла  $\gamma\text{-TiO}_2$  (рис. 2). Из этого сравнения видно, что в низкоэнергетических особенностях “*a*” и в максимуме “*b*”  $\text{TiL}\alpha$ -полос в интервале энергий  $-8,0 \div -5,5 \text{ эВ}$  отражаются гибридные  $\text{Ti}_{\text{id}} + \text{O}_p$ -связующие состояния [13]. Однако плотность  $\text{O}_p$ -состояний в этой низкоэнергетической подполосе в 1,5 раза больше, чем  $N(E)\text{Ti}_{\text{id}} + N(E)\text{Ti}_{\text{id}} + N(E)\text{Ti}_{\text{id}} + N(E)\text{Ti}_{\text{id}}$ .

Это подтверждает, вместе с представленными на рис. 3 результатами расчетов контуров электронной зарядовой плотности вдоль расстояний  $O-O = 0,25327$  нм, предположение о существовании двух  $O-O$ -связей, обеспечиваемых  $Orp$ -связующими состояниями, которые сосредоточены в той же связующей подполосе, что и  $Tid + Or$ -гибридные состояния. В высокоэнергетической подполосе, ширина которой вдвое больше, содержатся несвязующие, в основном  $Or$ -состояния, заполненные очевидно электронами, перенесенными от титана, за счет которых обеспечивается ионная составляющая химической связи.

Из проведенного анализа сравнения расчетов плотностей электронных состояний с  $TiL\alpha$ - и  $OK\alpha$ -полосами эмиссии, полученных от крупных и наноразмерных порошков, следует, что их сужение вследствие ультрадиспергирования, особенно  $OK\alpha$ -полос, наблюдается именно в том интервале энергий, где в массивном кристалле сосредоточены указанные выше связующие  $Tid + Or$  и  $Orp$ -состояния. Это свидетельствует о том, что в результате разрыва  $Ti-O$  и  $O-O$  связей дегибридизованные и вырожденные  $Tid$ - и  $Or$ -состояния после исчезновения расщепления их энергетических уровней перераспределяются в интервал энергий  $-4,0 \div 0$  эВ, где сосредоточены несвязывающие состояния. Это отражается достаточно большим увеличением, в данной области энергий, интенсивности  $OK\alpha$ -полосы эмиссии и приводит к высокоэнергетическому сдвигу на  $0,3 \div 1,0$  эВ ее высокоэнергетического контура, а также к незначительному (в пределах ошибки эксперимента) увеличению интенсивности максимума “с”  $TiL\alpha$ -полосы эмиссии самого мелкого  $\gamma-TiO_2$ . Такое энергетическое перераспределение валентных электронов должно привести к изменению их зонной энергии:

$$\varepsilon = \int_{E_0}^{E_F} N(E)E dE,$$

где  $N(E)$  — полная плотность электронных состояний в валентной зоне, энергетическое положение дна которой  $E_0$ , а  $E_F$  — энергия уровня Ферми. Пренебрегая изменением вероятности перехода в пределах интервала энергий  $E_F - E_0$  и учитывая, что аппаратные искажения и ширина внутреннего  $O1s$ -уровня неизменны, можно считать что  $N(E) \sim I(E)$  (здесь  $I(E)$  — интенсивность эмиссионного спектра). Тогда в таком приближении, исходя из рентгеновских спектров,

$$\frac{\varepsilon^K}{\varepsilon^H} = \frac{\int_{E_0}^{E_F} N_K(E)E dE}{\int_{E_0}^{E_F} N_H(E)E dE} \approx \frac{\int_{E_0}^{E_F} I_{OK\alpha}^K(E)E dE}{\int_{E_0}^{E_F} I_{OK\alpha}^H(E)E dE}.$$

В итоге получаем соотношения:  $\varepsilon^K/\varepsilon^{H1} = 0,98$  и  $\varepsilon^K/\varepsilon^{H2} = 0,83$ . То есть, при измельчении порошков  $\gamma-TiO_2$  до средних размеров частиц  $\bar{d}_1 = 107$  нм их зонная энергия возрастает на 2%, а до наноразмеров  $\bar{d}_2 = 10$  нм — на 17%.

Известно, что увеличение зонной энергии электронов приводит к изменению или проявлению новых свойств, которые напрямую зависят от нее. Кроме того, зонная энергия составляет около 70–80% вклада во внутреннюю энергию, изменение которой влияет на большой круг свойств материалов. Поэтому, если  $\Delta\varepsilon = \varepsilon^K - \varepsilon^H$  превышает энергетический

барьер, необходимый для проявления наноразмерных свойств, то они будут обнаружены. Если же параметры свойств меняются непрерывно, то их изменение становится ощутимым тогда, когда увеличение зонной энергии приводит к превышению точности измерения этих параметров.

Таким образом, исследование рентгеновских эмиссионных полос, отражающих энергетическое распределение валентных  $Ti_{4d}$ - и  $O_{2p}$ -электронов в рутилоподобном диоксиде титана, показало следующее.

1. Измельчение порошков рутилоподобного  $TiO_2$  от макро- до наноразмеров приводит к энергетическому перераспределению валентных электронов из  $O_{2p}$  и  $Ti_{4d} + O_{2p}$ -связывающей подполосы крупного порошка в высокоэнергетическую несвязывающую подполосу нанопорошка после исчезновения их расщепления при разрыве химических связей.

2. Сужение и изменение формы ультрамягких рентгеновских эмиссионных полос проявляются при достижении числа поверхностных атомов с разорванными связями в наночастицах, которое соизмеримо с количеством атомов в их объеме. Это подтверждается тем, что при увеличении удельной поверхности от  $14 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\bar{d} = 107 \text{ нм}$ ) до  $161 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\bar{d} = 10 \text{ нм}$ ) площадь сужения  $OK\alpha$  в низкоэнергетической ветви в 10 раз больше при переходе к нанопорошку с  $\bar{d} = 10 \text{ нм}$ , чем к нанопорошку с  $\bar{d} = 107 \text{ нм}$ .

1. *Mo Shang-Di, Ching W. Y.* Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **51**. – P. 13023–13032.
2. *Ромащенко Ю. Н., Брытов И. А., Антоева Т. М. и др.* Рентгеноспектральные исследования характеристики химической связи в стеклах системы  $SiO_2-TiO_2$  и кристаллических титанатах // *Физика и химия стекла.* – 1981. – **7**, № 4. – С. 441–445.
3. *Hardman P. J., Raikar G. N., Muryn C. A. et al.* Valence band structure of  $TiO_2$  along the  $\Gamma-\Delta-X$  and  $\Gamma-\Sigma-M$  directions // *Phys. Rev. B.* – 1994. – **49**. – 7170–7177.
4. *Glassford K. M., Chelikowsky J. R.* Structural and electronic properties of titanium dioxide // *Ibid.* – 1992. – **46**. – P. 1284–1298.
5. *Хайрутдинов Р. Ф.* Химия полупроводниковых наночастиц // *Усп. химии.* – 1998. – **67**, № 2. – С. 125–139.
6. *Жураковский Е. А., Заумичный Я. В., Нешпор В. С. и др.* Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // *Порошк. металлургия.* – 1991. – № 1. – С. 72–76.
7. *Заумичный Я. В.* Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // *Там же.* – 1999. – № 7/8. – С. 75–85.
8. *Заумичный Я. В.* Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // *Там же.* – № 9/10. – С. 75–84.
9. *Blaha P., Schwarz K., Luitz J.* WIENo 97. – Vienna University of Technology, 1997. – P. 127.
10. *Abrahams S. C., Bernstein J. L.* Rutile: Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure // *J. Chem. Phys.* – 1971. – **55**. – P. 3206–3211.
11. *Верязов В. А., Лео А. В., Эварестов Р. А.* Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри-Фока // *Физика тв. тела.* – 1999. – **41**, № 8. – С. 1407–1411.
12. *Sugiyama K., Takeuchi Y.* The crystal structure of rutile as a function of temperature up to  $1600^\circ\text{C}$  // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1991. – **194**. – P. 305–313.
13. *Zhang Z., Jeng S.-P., Henrich V.* Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced  $TiO_2$  (110) surfaces determined by resonant photoemission // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **43**. – P. 12004. – 12011.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев  
Институт химии поверхности  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 19.07.2006*