

Я.В. Зауличний¹, В.Я. Ільків¹, Ю.В. Яворський¹, В.М. Гунько²,
В.І. Зарко², М.В. Карпець³

Зміна енергетичного розподілу валентних електронів при формуванні нанорозмірних сумішей $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ пірогенним синтезом

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», інженерно-фізичний факультет,
вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, born1987@ukr.net

²Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка,
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, vzarko@ukr.net

³Національна Академія Наук України. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича,
вул. Крижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, mkarpets@ukr.net

Порівняльний аналіз рентгенівських емісійних $\text{AlL}\alpha$ -, $\text{SiL}\alpha$ - та $\text{OK}\alpha$ -спектрів, отриманих від звичайних сумішей $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ та синтезованих пірогенним способом композитів аналогічних складів, виявив у останніх низько енергетичне розширення розподілу $\text{O}p$ - станів, заселених електронами, додатково перенесеними від іонів Si та Al. Показано, що цей енергетичний перерозподіл електронів, є наслідком розщеплення $\text{O}p$ - рівнів, при утворенні $\text{O}p_\pi$ - зв'язків між поверхневими атомами наночастинок в процесі пірогенного синтезу. Встановлено, що у пірогенних нанокompозитах наночастинок Al_2O_3 знаходяться в середині шару SiO_2 .

Ключові слова: Al_2O_3 , SiO_2 , ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, пірогенний синтез, рентгеноструктурний аналіз.

Стаття постуила до редакції 30.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Енергетичний розподіл валентних електронів та зарядовий стан іонів наноксидних систем характеризують основні параметри міжатомної взаємодії, яка визначає формування та зміну властивостей цих систем. Зважаючи на те, що наноксиди, зокрема SiO_2 та Al_2O_3 володіють цілим комплексом унікальних сорбційних, фотокаталітичних, фото-деструктивних, електрохімічних, пігментних та інших властивостей [1-7], важливо вивчити, як вони пов'язані із змінами електронної структури в залежності від методу отримання їх сумішей з різним співвідношенням компонентів.

Дослідження залежності енергетичних розподілів валентних електронів кремнезему [8] та Al_2O_3 [9] від розмірів наночастинок, показали, що при диспергуванні цих матеріалів до нанорозмірів відбувається звуження розподілу $\text{O}2p$ -електронів в незв'язуючих станах внаслідок їх переселення в слабозв'язуючі стани при релаксації після розриву зв'язків аморфних аеросилів. В той же час в кристалічних θ - Al_2O_3 при зменшенні наночастинок, спостерігається лише повернення електронів на іони

алюмінію, а заповнення $\text{O}p_\pi$ - станів відсутнє, через строгу орієнтованість $\text{O}p$ - орбіталей в кристалітах. Крім того в [9] показано, що механічний розмол в планетарному млинку нанопорошку Al_2O_3 з розмірами ОКР 17 нм до розмірів 13 нм, не спричинив виникнення будь яких зв'язуючих станів, про що свідчить лише звуження розподілу $\text{O}p$ -незв'язуючих та зростання заселеності високоенергетичних $\text{Al}sd$ -станів. Це зв'язано з однаковим хімічним складом і однаковими потенціалами іонів, що не сприяє утворенню зв'язків між поверхневими атомами наночастинок. Однак дослідження механоактивованих сумішей $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-SiO}_2$ з різними співвідношеннями компонент [10] показало, що в отриманих нанокompозитах зростає заселеність $\text{O}p_\pi$ - станів кисню за рахунок переносу електронів від катіонів кремнію та алюмінію.

Тому метою даної роботи є з'ясування впливу на енергетичний розподіл валентних електронів методу пірогенного синтезу нанокompозитів $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-SiO}_2$ в залежності від співвідношення компонент в порівнянні із звичайною сумішшю.

I. Матеріали та методи дослідження

Досліджувані зразки оксидів металів синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для їх одержання були SiCl_4 і AlCl_3 , які подавали у O_2/H_2 полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , які пізніше використовувалися для отримання звичайних сумішей, а також пірогенний синтез складних композитів із різним вмістом компонентів. Для приготування звичайних сумішей були вибрані аморфний SiO_2 з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$, аморфний Al_2O_3 з питомою поверхнею $125 \text{ м}^2/\text{г}$ та $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ з питомою поверхнею $140 \text{ м}^2/\text{г}$. Суміші $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$ ($x=0.2, 0.3, 0.75$; $y=0.8, 0.7, 0.25$ де x і y - вагові частки компонент) були приготовлені звичайним змішуванням порошків в чашці Петрі протягом 2 годин.

Для проведення порівняльного аналізу енергетичних розподілів валентних електронів звичайних сумішей та пірогенних композитів, рентгенівські спектри досліджувалися від обох їх видів. При цьому умови дослідження ультрам'яких рентгенівських спектрів усіх зразків були однаковими з тими, при яких досліджувалися окремі компоненти.

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному Cu K_α - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ $10\text{-}90^\circ$. 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 2.4¹. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. 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.

Зафіксовані дифрактограми свідчили про наявність текстури в фазових складових. Це проявляється в невідповідності інтенсивностей піків теоретично розрахованим величинам в припущенні їх нетекстурованості. Тому, при повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури в зразках з використанням моделі March-Dollase [11]. Поправка в інтенсивність будь-якого максимуму hkl в цій моделі здійснюється введенням

ефективного множника повторюваності M_{hkl} :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cdot \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \cdot \sin^2 \varphi_i)^{3/2}, \quad (1)$$

де τ – уточнюваний коефіцієнт текстури, m – кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$, φ - найменше значення кута між нормаллю до даної площини $(hkl)_i$ і заданим вектором текстури. Згідно виразу (1) при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ і інтенсивність максимуму hkl стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ - значення $M_{hkl} < 1$.

УМРЕС спектри були записані за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500 (SCBXA, Буревісник, Санкт-Петербург, Росія) з енергією електронного пучка $E=5 \text{ кеВ}$ та інтенсивністю $I = 6 \times 10^{17} \text{ ел.см}^{-2}$. Для порівняльного аналізу змін в електронній структурі валентної зони сумішей композитів, емісійні SiLa -, AlLa - і $\text{OK}\alpha$ -смуги (які відповідно відображають розподіл валентних електронів Si, Al і O атомів) були проаналізовані з використанням методу УМРЕС. Функції розподілу енергії фотонів в $\text{OK}\alpha$ -смугах емісії відповідають переходу валентних $\text{O}2p$ -електронів на вакантні $\text{O}1s$ -рівні з енергією випроміненого фотона $hm = E_{\text{O}_{2p}} - E_{\text{O}_{1s}}$ відповідно. Згідно з правилами відбору AlLa (AlL_{23}) смуга емісії відповідає енергії фотона $hm = E_{\text{Al}_{3s3d}} - E_{\text{Al}_{2p1s}}$ внаслідок переходу валентних електронів $\text{Al}3s$ (і $\text{Al}3d$) на вакантний рівень $\text{Al}2p$.

Вакансії на остовних рівнях утворюються в результаті взаємодії атомів з електронним пучком.

Режим збудження, що використовувався, не призводить до утворення радіаційних дефектів в матеріалах, тому що вони з'являються тільки при $I > 5 \times 10^{20} \text{ ел.см}^{-2}$. Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав $2,67 \times 10^{-4} \text{ Н.м}^{-2}$. Для запобігання розриву алюмінієвих зв'язків і термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок сумішей під час проведення вимірювань, дослідні зразки втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою. Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на $\text{OK}\alpha$ -смугу даних зразків $\text{OK}\alpha$ -спектру від CuO , таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\nu=510\div535 \text{ еВ}$, яка відповідає $\text{OK}\alpha$ -смугі. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів, генерованих мідним анодом, в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону.

Для запобігання накладання на $\text{OK}\alpha$ -смуги досліджуваних зразків $\text{OK}\alpha$ -смуг сорбованого кисню при різній інтенсивності променів бомбардуючих електронів ($1,5 \times 10^{17}$, 3×10^{17} , $4,5 \times 10^{17}$ і $6,0 \times 10^{17} \text{ ел.см}^{-2}$) досліджувалась інтенсивність схилу низькоенергетичної частини $\text{OK}\alpha$ -смуг, яка зменшувалась із кожним наступним з перших трьох

¹ See ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe

Таблиця 1

Хімічний, фазовий склад, метод отримання та питома поверхня композитів				
Склад зразків, (масові частка компонент)	Синтез	Питома поверхня, м ² /г		Фазовий склад
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	
0,77SiO ₂ +0,23Al ₂ O ₃	Суміш (sa 23z)	300	124	Am.
	Пірогенний (sa 23f)	347		Am.
0,3SiO ₂ +0,7Al ₂ O ₃	Суміш (sa 30z)	300	124	Am.
	Пірогенний (sa 30f)	238		Am.
0,25SiO ₂ +0,75Al ₂ O ₃	Суміш (sa 75z)	300	140	δ +25% Am.
	Пірогенний (sa 75f)	118		δ

Таблиця 2

Координація атомами кисню атомів кремнію (Q_{Si}) та алюмінію (Q_{Al}) для пірогенних композитів sa23f та sa30f

Зразок	Q _{Si} ⁴	Q _{Si} ³	Q _{Si} ²	Q _{Al(VI)}	Q _{Al(V)}	Q _{Al(IV)}
sa23f	45,5	33,4	21,1	55,9	3,5	40,6
sa30f	28,8	50,7	20,5	51,0	4,2	44,8

записів спектру при збереженні їх пікової інтенсивності.

Після чотирьох записів при інтенсивності променя $1,5 \times 10^{17}$ ел.см⁻² форма і півширина ОК α -смуги стабілізувались і далі не змінювались, а із зростанням інтенсивності променя стабілізація форми енергетичного спектру наступала при меншому часі опромінення дослідного зразка. Стабілізовані ОК α -смуги, збудженні при різних інтенсивностях електронного потоку, були однакові. Стабілізація форми ОК α -смуги пов'язана із видаленням із поверхні частинок зразка адсорбованого кисню та H₂O. Характерно, що при подальшому зростанні інтенсивності електронного потоку від 6×10^{17} до 15×10^{17} ел.см⁻² форма ОК α -смуг і відношення $I_{\max}(\text{OK}\alpha)/I_{\text{фон}}$ також не змінювались. При збільшенні інтенсивності потоку до 22×10^{17} ел.см⁻² у фокусі бомбардування досліджувані зразки випромінювали біле світло і їх температура перевищувала 1573 К. За таких умов відношення $I_{\max}(\text{OK}\alpha)/I_{\text{фон}}$ зменшувалось внаслідок втрати кисню із поверхневого шару зразка. Зміна кисневого оточення для окремих атомів алюмінію та кремнію в дослідних зразках у результаті вилучення атомів кисню приводила також до зміни форми SiL α та AlL α -смуг за рахунок зміни співвідношення низькоенергетичної і високоенергетичної парціальної

складової енергетичного спектру.

Підготовчі досліді дозволили вибрати для подальших досліджень оптимальну інтенсивність потоку опромінення 6×10^{17} ел.см⁻², при якій зберігалася стехіометричність досліджуваних сумішей оксидів і відбувалося швидке звільнення

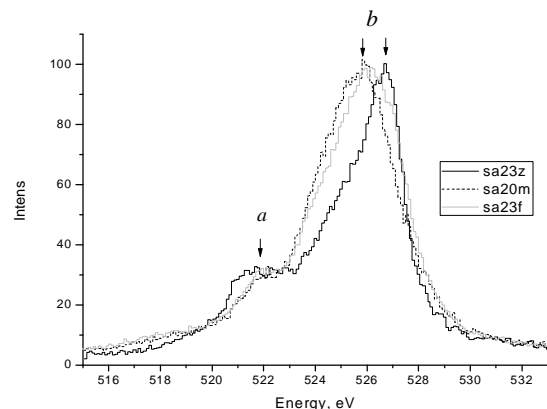


Рис. 1. Суміщення ОК α – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, звичайної суміші (sa23z), механоактивованої (sa20m)[10] та пірогенного композиту (sa23f).

дослідних зразків від молекул адсорбованої води та

кисню. Для отримання стабільних спектрів, були проаналізовані четвертий-дев'ятий записи.

Використовувалася дифракційна решітка з періодом 600 nm^{-1} і радіусом кривизни 6 m ($OK\alpha$), або 2 m ($AlLa$ та $SiLa$). У першому випадку застосовували фільтруюче дзеркало із золотом, а в другому випадку - з полістиролом. Апаратурні спотворення були меншими, ніж $0,2$ і $0,3 \text{ eV}$ для $SiLa$, $AlLa$ і $OK\alpha$, а точність запису спектрів становила $0,1 \text{ eV}$. Рентгенівські фотони були зареєстровані з використанням вторинного електронного помножувача KBL-1505.

II. Результати досліджень

Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів до і після механоактивації [10], виявило енергетичний перерозподіл і зміну зарядових станів кисню, кремнію та алюмінію, завдяки розщепленню Or -рівнів при утворенні додаткових Or_{π} - зв'язків. В зв'язку з цим, порівнюючи рентгенівські емісійні спектри звичайних сумішей, механоактивованих і пірогенних композитів, важливо з'ясувати, яким чином змінюється енергетичний перерозподіл валентних електронів і зарядовий стан іонів композитів такого ж хімічного складу отриманих методом пірогенного синтезу. Із табл.1. видно, що при найменшому вмісті Al_2O_3 питома поверхня пірогенного композиту sa23f більша у порівнянні з питомими поверхнями вихідних компонент. При зростанні вмісту Al_2O_3 питома поверхня пірогенних нанокompозитів зменшується, що свідчить про збільшення розміру частинок. При цьому Al_2O_3 переходить від аморфного стану до δ -фази, питома поверхня якого становить $118 \text{ m}^2/\text{г}$.

Із порівняння $OK\alpha$ -емісійних смуг звичайних сумішей (sa20z), механоактивованих (sa20m)[10] і пірогенних (sa23f) композитів (рис.1) видно, що в низько енергетичній області контур максимуму «b» зміщується в довгохвильовий бік на $(0,2-1,0) \text{ eV}$, що дещо менше ніж у sa20m. При цьому високоенергетичні контури звичайної суміші та пірогенного композиту в припіковій області співпадають, а при інтенсивностях менших ніж $2/3I_{\text{max}}$ цей контур зміщений в короткохвильову сторону на $(0,2-0,4) \text{ eV}$ і співпадає з механоактивованою сумішшю. На перший погляд, це свідчить про те, що Or_{π} - розщеплення в пірогенному композиті менше ніж в механоактивованому.

Для того, щоб зрозуміти причину відмінностей в розширеннях $OK\alpha$ -смуг, проаналізуємо порівняння суміщених $SiLa$ - та $AlLa$ - смуг отриманих в процесі одночасного вимірювання. З нього видно, що $SiLa$ -смуги звичайної суміші та пірогенного композиту повністю співпадають, тоді як інтенсивність $AlLa$ -смуг в двічі менша ніж у звичайній і механоактивованій суміші, хоч згідно дослідженням їх хімічного складу [12], співвідношення іонів кремнію і алюмінію в пірогенному відповідає $0,23Al_2O_3+0,77SiO_2$. До того ж інтенсивність

низькоенергетичного максимуму «a» $AlLa$ -пірогенного композиту значно нижча по відношенню до максимуму «b». Оскільки вміст алюмінію в sa23f такий же як в sa23z та навіть дещо більший, ніж sa20m, то різке зниження інтенсивності може бути лише наслідком того, що інтенсивність $AlLa$ - смуги пірогенного композиту, енергія фотонів яких менша ніж в $SiLa$ - смуги, ослаблюється проходячи через кремнезем. Це можливо тоді, коли частинки Al_2O_3 є закапсульовані в середині наночастинок SiO_2 . В цьому випадку стає зрозуміла відмінність змін $OK\alpha$ -смуги емісії отриманої від пірогенного композиту у порівнянні із змінами цієї ж смуги отриманої від механоактивованого композиту, оскільки вклад в інтенсивність цієї смуги від іонів кисню SiO_2 , який знаходиться на поверхні, є більший ніж від іонів кисню Al_2O_3 . Значно менша відмінність між

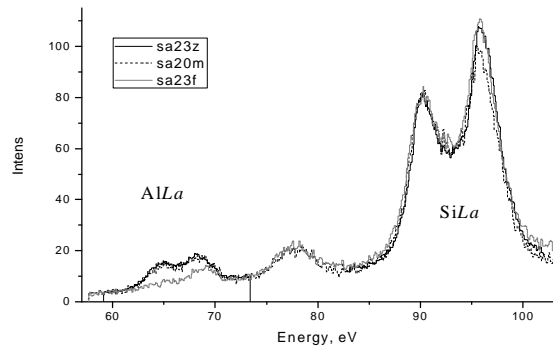


Рис. 2. Порівняння $AlLa$ – $SiLa$ – смуг емісії отриманих при одночасному вимірюванні та однакових режимах зйомки звичайної суміші (sa23z), механоактивованої (sa20m)[10] та пірогенного композиту (sa23f).

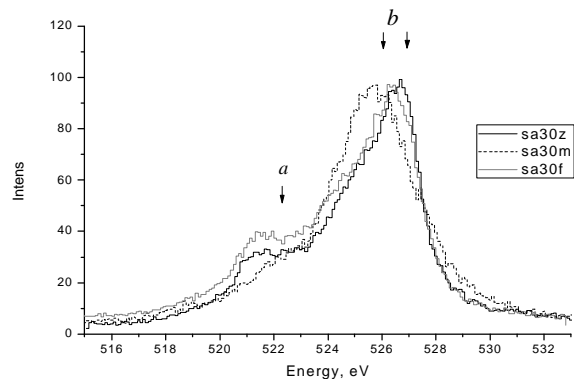


Рис. 3. Суміщення $OK\alpha$ – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, звичайної суміші (sa30z), механоактивованої (sa30m)[10] та пірогенного композиту (sa30f).

інтенсивностями $OK\alpha$ - смугами пірогенного і механоактивованого композитів ніж відмінність інтенсивностей $AlLa$ - смуг емісії є наслідком того, що енергія рентгенівських фотонів, емітованих киснем ($h\nu=520-530\text{eV}$) є на порядок більша ніж

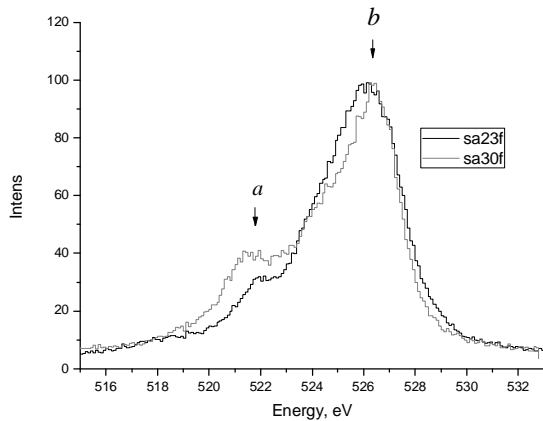


Рис. 4. Суміщення OKa – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, пірогенних композитів sa23f та sa30f.

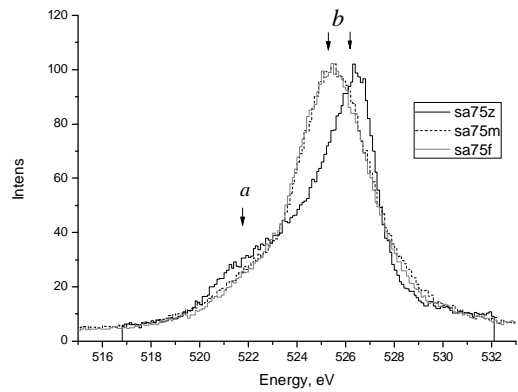


Рис. 6. Суміщення OKa – смуг емісії, зведених до однакової пікової інтенсивності, звичайної суміші (sa75z), механоактивованої (sa75m)[10] та пірогенного композиту (sa75f).

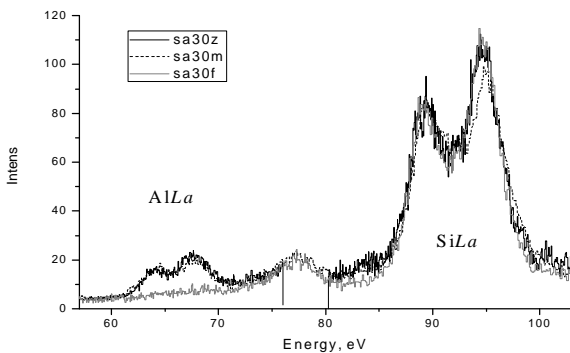


Рис. 5. Порівняння $AlLa$ – , $SiLa$ – смуг емісії отриманих при одночасному вимірюванні та однакових режимах зйомки звичайної суміші (sa30z), механоактивованої (sa30m)[10] та пірогенного композиту (sa30f).

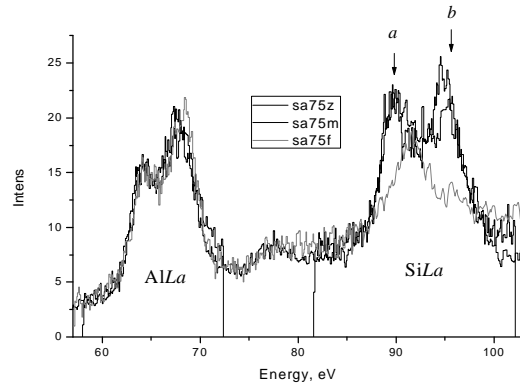


Рис. 7. Порівняння $AlLa$ – , $SiLa$ – смуг емісії отриманих при одночасному вимірюванні та однакових режимах зйомки звичайної суміші (sa75z), механоактивованої (sa75m)[10] та пірогенного композиту (sa75f).

фотонів емітованих іонами алюмінію ($h\nu=60-70\text{eV}$).

Порівняльний аналіз описаних спектрів, вказує на те, що Or_{π} - зв'язки між аніонами кисню в пірогенному sa23f утворюються при синтезі так само, як і після механоактивації [10].

Із порівняння OKa - смуг емісії від отриманих різними методами композитів sa30 (рис. 3), видно, що високоенергетичний контур OKa - смуги пірогенного композиту, практично співпадає із контуром звичайної суміші, а низько енергетичний зміщений лише на (0,2-0,4) eV в довгохвильову сторону. Це розширення відбувається внаслідок утворення при пірогенному синтезі sa30f, значно меншої кількості Or_{π} – зв'язків у порівнянні з механоактиваційним синтезом sa30m[10]. При цьому слід відмітити більшу інтенсивність в OKa - спектрі sa30f максимуму «a», який відображає ковалентно-зв'язуючі Or -стани. В цьому спектрі інтенсивність максимуму «a» в 1,2 рази більший ніж в OKa - смугі звичайної суміші sa30z та в 1,3 рази в спектрі sa30m. Вказане зростання максимуму «a», може бути спричиненим двома факторами: 1) зростанням вкладу у відповідному діапазоні енергій кількості

гібридизованих $Mesp+Or$ - станів ($Me=Si,Al$); 2) більшою заселеністю згаданих гібридних станів електронами. В першому випадку, повинні би спостерігатися зменшення $Si-O$ чи $Al-O$ відстаней, або зростання координаційного числа кремнію та алюмінію. Однак в [12] показано, що в sa30f у порівнянні з sa23f, різко знижується (табл.2.) вклад Q_{Si}^4 у 1,52 рази і в 1,58 рази зростає вклад трьохкоординатного киснем кремнію (Q_{Si}^3), тоді як вклад двохкоординатного кремнію (Q_{Si}^2) практично не змінний. До того ж, 5% зменшення вкладу шести координатного алюмінію $Q_{Al(V)}$ супроводжується збільшенням на 0,7% п'ятикоординатного ($Q_{Al(V)}$) і на 4,2% чотири координатного ($Q_{Al(IV)}$). Тобто при переході від sa23f до sa30f знижується координація атомами кисню як кремнію, так і алюмінію. Тому зростання інтенсивності максимуму «a» можливе лише в наслідок збільшення заселеності електронами ковалентно-зв'язуючих станів. Це зв'язано з тим, що при зменшенні координаційного числа атомів металу атомами кисню, від катіонів на аніони в незв'язуючі Or -стани кисню переноситься менше електронів, що забезпечує більшу заселеність ковалентно

зв'язуючих $Mespd+Op$ - гібридизованих станів. Це особливо добре видно із порівняння при однаковій піковій інтенсивності Oka -смуг емісії пірогенних композитів $sa23f$ та $sa30f$ (рис. 4).

Із порівняння $SiLa$ - та $AlLa$ - смуг емісії звичайної, механоактивованої та пірогенної сумішей (рис.5) отриманих в процесі одночасного вимірювання при однакових умовах видно, що $SiLa$ -смуга емісії від пірогенного ($sa30f$) повністю співпадає із смугою від звичайної суміші ($sa30z$), тоді як $AlLa$ - пірогенного композиту майже не проявилася. Це підтверджує, те що частинки оксиду алюмінію закапсульовані в середині шару аморфного кремнезему, а його товщина відповідно збільшилась, оскільки питома поверхня пірогенного композиту $sa30f$ менша ніж у $sa23f$ (табл.1.).

Порівняння Oka -смуг отриманих від пірогенного наноккомпозиту $sa75f$ та звичайної суміші $sa75z$ (рис.6) показало, що максимум «а», який відображає ковалентнозв'язуючі гібридні $Me-O$ – зв'язки, дещо знижує свою інтенсивність, тоді як під смуга «b» значно розширюється, а її центр ваги зміщується в низько енергетичний бік на 1 еВ. При цьому Oka - смуги пірогенного композиту та механоактивованої суміші $sa75m$ [10] повністю співпадають. Це свідчить про те, що між наночастинками пірогенного композиту виникають такі ж самі Op -зв'язки, як і внаслідок механоактивації.

В той же час, порівняння $AlLa$ - та $SiLa$ - смуг пірогенного $sa75f$ та звичайної суміші, отриманих при однакових умовах при неперервному записі, показало (рис. 7), що при близьких за формою $AlLa$ -смугах, $SiLa$ - смуга кардинально змінює свою форму, за рахунок різкого зниження інтенсивності особливо її високоенергетичного максимуму «b», та зміщення в високоенергетичний бік максимуму «а» на 1,9 еВ. Оскільки хімічний склад звичайної суміші та пірогенного композиту однакові, то таке різке зниження інтенсивності та зміна форми $SiLa$ - смуги, може бути зв'язана, лише з значно більшим переносом електронів від кремнію до кисню. Це узгоджується із значним розширенням та низько

енергетичним зміщенням Oka - смуги в пірогенного композиту $sa75f$, в порівнянні із звичайною сумішшю. Такий процес можливий, коли при розщепленні Op - рівнів, відбувається їх заселення за рахунок електронів кремнезему. Слід відмітити, що доля переносу електронів від кремнію до кисню також спостерігалась більша ніж від алюмінію при механоактивації суміші наноккомпозитів[10].

Висновки

1. В процесі пірогенного синтезу $x-Al_2O_3+y-SiO_2$ композитів, внаслідок π - перекриття Op - орбіталей поверхневих атомів наночастинки компонент, виникає розщеплення Op - рівнів, яке проводить до розширення енергетичного розподілу валентних Op - електронів в низько енергетичний бік у порівнянні з таким розподілом в звичайних сумішах компонент.
2. Заселення розщеплених Op - зв'язуючих рівнів додатково перенесеними, в основному електронами від іонів кремнію, приводить до зростання заряду кисню завдяки електронам, що сильніше зв'язані з аніонами.
3. У пірогенних наноккомпозитах при більшому вмісті SiO_2 ніж Al_2O_3 ($sa23f$ і $sa30f$) наночастинки Al_2O_3 закапсульовані в середині шару SiO_2 .

Зауличний Я.В. – д. ф-м. н., проф., завідувач кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;
Ільків В.Я. – м. н. с., асистент кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;
Яворський Ю.В. – м. н. с., аспірант кафедри Матеріалознавства та термічної обробки;
Гунько В.М. – д. х. н., проф., завідувач відділу аморфних та структурно впорядкованих оксидів;
Зарко В.І. – к. х.н., старший науковий співробітник;
Карпець М.В. – д. ф-м. н., професор, провідний науковий співробітник.

- [1] Mohammad Arshadi, Mehran Ghiaci, and Antonio Gil, Ind. Eng. Chem. Res., 50 (24), 13628–13635, (2011).
- [2] A.M. Youssef, A.I. Ahmed, S.E., Mater. Lett., Volume 10, 175-180, (1990).
- [3] Y. Matsumoto, K. Mita, K. hashimoto, T. Tokoroyama, Appl. Catal. A-general, Volume 131, L1-L6, (1995).
- [4] F. Garcia-Ochoa, A. Santos, AICHE J., Volume 41, 286-300,(1995).
- [5] Jack M Miller, L. Jhansi Lakshmi, Applied Catalysis A: General, Volume 190, Issues 1–2, 197–206, (2000).
- [6] Carolina Leyva, Mohan S. Rana, Jorge Ancheyta, Catalysis Today, Volume 130, Issues 2–4, 345-353, (2008).
- [7] Lifeng Zhang, Wei Li, Jie Liu, Cuili Guo, Yiping Wang, Jinli Zhang Fuel, Volume 88, Issue 3, 511-518, (2009).
- [8] О.О. Фоя, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.Ф. Миронюк, Т.В. Гергель, В.Л. Челядин. Фізика і хімія твердого тіла, Т. 9, 767, (2008)
- [9] Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiak, S.S. Petrovska, V.M. Gun'ko, Chem. Phys. Technol. Surf., 5, 136 (2014).
- [10] V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy, V.I.Zarko, E.M.Pakhlov, M.V. Karpetz, Journal of Non-Crystalline Solids, 403, 30 (2014).
- [11] Dollase W.A., J. Appl. Cryst., Volume 19, 267, (1986).

- [12] V.M. Gun'ko, Y.M. Nychiporuk, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, O.A. Mishchuk, R. Lebeda, and other, Surface Science Volume 253, 3215–3230, (2007).

Ya.V. Zaulychnyy¹, V.Ya. Iktiv¹, Y. V. Yavorskyi¹, V.M. Gun'ko²,
V.I. Zarko², M.V. Karpetz³

Formation of Interatomic Bonds of the Fumed Synthesis of Composites SiO₂+Al₂O₃

¹Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnichna Str.,
Kyiv 03056, Ukraine, born1987@ukr.net

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, vzarko@ukr.net

³Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhyzhanivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine.

Crystalline and electronic structures of SiO₂/Al₂O₃ mixtures have been analyzed using X-ray diffraction (XRD) and ultra-soft X-ray emission spectroscopy (USXES). Comparison of ultrasoft X-ray emission AlL α -, SiL α - and OK α -bands redistribution Alsp-, Sisp- and Op-valence electrons when changing the mass ratio (0,23Al₂O₃+0,77 SiO₂; 0,30Al₂O₃+0,70SiO₂; 0,75Al₂O₃+25 SiO₂) and depending on the method of obtaining them. Expansion OK α -emission bands showed an increase in population of Op π -levels of oxygen in the formation of pyrogenic composites with different contents of aluminum oxide and silicon dioxide. Analysis AlL α -, SiL α -emission bands allowed to explain the increase of population Op π -levels of oxygen and present the morphology formation of particles different of pyrogenic composites during synthesis.