

Бондаренко Т.Н., Илькив Б.И.

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ
ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ (В ТОМ ЧИСЛЕ
КОНСТРУКЦИОННЫХ) ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

Bondarenko T.N., Ilkiv B.I.

**ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME INDUSTRIALLY
IMPORTANT (INCLUDING CONSTRUCTION) OXIDE
MATERIALS OBTAINED BY ENERGY SAVING TECHNOLOGY**

Представлены результаты исследования электронной структуры ряда оксидных материалов, применяющихся в промышленности непосредственно, либо являющихся компонентами таких материалов. Изучаемые объекты получены по энергосберегающей технологии. Изучено строение валентной зоны сегнетоэлектрических материалов $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и близких к ним по формульному составу оксидных соединений $ATiO_3$, ($A=Ca, Sr, Cd, Mg, Fe$). Последние являются компонентами многих промышленно важных керамических функциональных материалов. Материалы $Ln_2Ti_2O_7$ и фаза высокого давления $Sm_2Ti_2O_7$ применяются в лазерных устройствах. Исследовались также жаропрочные материалы конструкционного назначения состава $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$.

***Ключевые слова:** энергосберегающая технология, конструкционная керамика, обработка высоким давлением, электронная структура, функциональные материалы.*

Введение

Как известно, целый ряд свойств материалов (включая и механические) в значительной мере связан с кристаллической и электронной структурами этих объектов.

Точным и надежным источником информации об электронной структуре объектов являются методы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии [1,2].

Цель

Целью данной работы было исследование электронной структуры всех названных объектов для выявления закономерностей в их электронном строении.

Методика исследования

Изучался генезис электронной структуры. Оксидные материалы исследовались методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии.

В электронной структуре изучаемых объектов были выявлены закономерности и определены параметры валентной зоны.

Изучаемые объекты получены методом совместного осаждения, который является энергосберегающим и, к тому же, обеспечивает повышение уровня свойств продукта.

Исследовались также жаропрочные материалы конструкционного назначения $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$.

Исследование такого характера проводится впервые. Полученные данные могут использоваться при построении моделей электронной структуры изучаемых материалов, а также при попытках создания материалов с заданными свойствами.

Результаты исследований

На рис. 1, 2 показаны рентгеновские спектры титана и кислорода в изоструктурных оксидных материалах (структура типа перовскита), полученные на спектрометре РСМ-500.

OK α - спектры характеризуют энергетическое распределение электронов кислорода в валентной зоне (ВЗ) объектов. *TiLa*- спектры (полосы) – характеризуют распределение *Tid*- электронов в ВЗ.

Форма спектров показывает, что изменение атомного номера первого катиона несколько изменяет форму распределения *Op*- и *Tid*- состояний (рис. 1, 2). Наличие общих черт в электронной структуре (ЭС) титанитов и TiO_2 обусловлено наличием в их кристаллических структурах титансодержащих кислородных октаэдров. То же справедливо для изоструктурных $MgTiO_3$ и $FeTiO_3$ (структура типа ильменита) и TiO_2 . Наличие сходных черт в *OK α* - и *TiLa* - спектрах материалов со структурой перовскита и ильменита означает определенное сходство в электронной структуре этих объектов, что связано с присутствием в кристаллических структурах всех этих материалов титансодержащих кислородных октаэдров.

Приведение на рис. 3 рентгеноэлектронные спектры объектов состава $ATiO_3$ и TiO_2 , получены на спектрометре HP5950. Также отображают энергетическое распределение электронов в ВЗ оксидных объектов без учета симметрии электронов (область энергий 0-25 эВ). Изменение атомного номера первого катиона также несколько изменяет электронную структуру этих объектов.

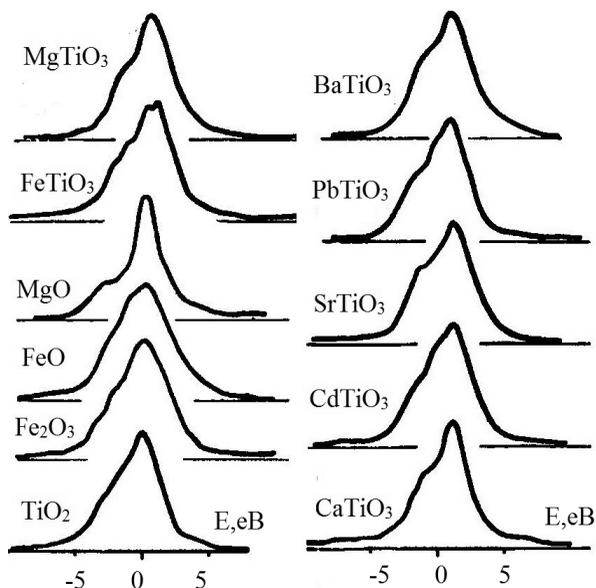


Рис. 1. $OK\alpha$ -полосы в титанатах и в оксидах.
Интенсивность спектров в произвольных единицах.

Совместное рассмотрение рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров позволяет оценить ширину ВЗ, количество подзон в ВЗ, их протяженность и заселенность электронами различной симметрии, принадлежащими титану и кислороду.

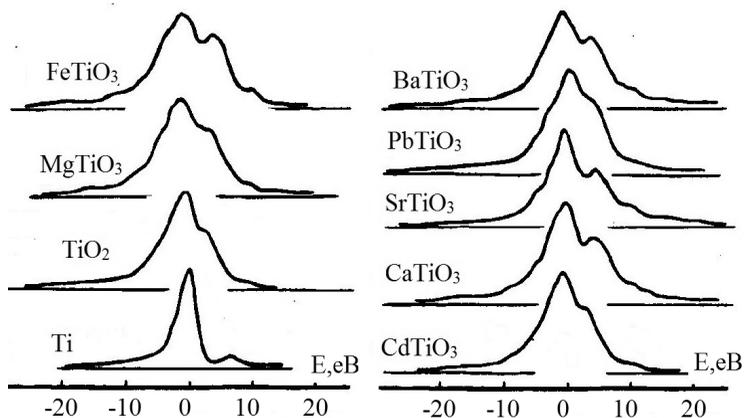


Рис. 2. $TiL\alpha$ -полосы в Ti , TiO_2 и в $ATiO_3$, ($A=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Mg, Fe$)

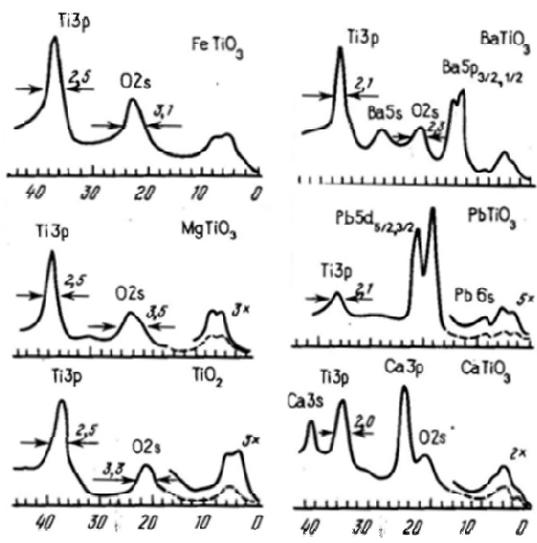


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры в титанатах и в TiO_2

Обнаруживается, что ширина ВЗ во всех объектах составляет примерно 24 эВ. На рис. 4 показаны рентгеновские $\text{K}\beta_5$ спектры (полосы), отображающие энергетическое распределение $\text{Ti}p$ - электронов в ВЗ.

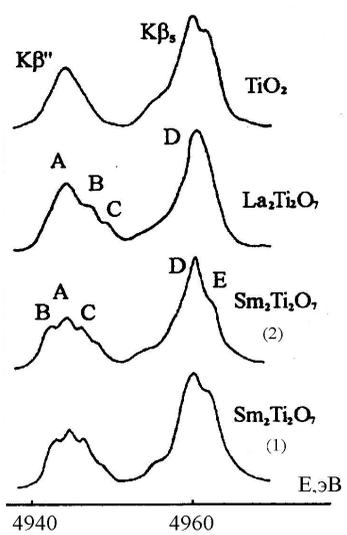


Рис. 4. $\text{TiK}\beta_5\beta''$ - полосы в TiO_2 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, в модификациях $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1 – структура типа пироклора, 2 – слоистая перовскитоподобная структура)

Они получены в двух модификациях $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: в исходной, имеющей структуру типа пироклора, и в обработанной высоким давлением при температурах около 1000 С. В результате была получена модификация со слоистой перовскитоподобной структурой (как и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Являющаяся, как и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, лазерным материалом. Это изменение кристаллической структуры повлекло за собой заметное изменение в распределении р- электронов Ti в ВЗ $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. В тоже время общая ширина ВЗ $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ практически не изменилась.

Выводы

1. Определены параметры валентной зоны во всех исследованных материалах.

2. Установлено, что в изоструктурных объектах состава ATiO_3 , ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) изменение атомного номера первого катиона вызывает небольшие изменения в энергетическом распределении электронов титана и кислорода внутри валентной зоны.

3. Аналогичная замена ионов магния ионами железа в изоструктурных объектах MgTiO_3 и FeTiO_3 приводит к такому же эффекту.

4. В электронной структуре ряда ATiO_3 , ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}; \text{Mg}, \text{Fe}$) имеются общие черты.

5. Такие же черты присущи и оксиду TiO_2 . Это ширина валентной зоны около 24 эВ, наличие у потолка валентной зоны максимума распределения Ор- и Tid- электронов. Наличие у дна валентной зоны более слабого максимума распределения O2s- электронов и т.д.

6. Сходные черты, присущие электронной структуре TiO_2 , объясняются наличием титансодержащих октаэдров в кристаллических структурах всех исследованных объектов.

7. Обработка материала $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ давлением при высоких температурах переводит объект в другую модификацию, обладающую ценными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохин М.А. Физика рентгеновский лучей / М.А. Блохин. – М.: Наука. 1957. – 518 с.
2. Зигбан К. Электронная спектроскопия / К.Зигбан. – М.: МИР. 1971. – 493 с.
3. Немошкаленко В.В. Алёшин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов / В.В. Немошкаленко, В.Г. Алёшин. – Киев: Наукова думка. 1983. – 288 с.

REFERENCES

1. Blokhin M.A. Fizika rentgenovskih luchej [Physics of X-rays]. Moscow: Nauka, 1957. – 518 p.
2. Siegbahn K. ESCA. Moscow: MIR, 1971. – 493p.
3. Nemoshkalenko V.V. Electronnaja spektroskopija. Kiev:Naukova dumka, 1983. – 288 p.

Бондаренко Т.М., Ільків Б.І. Електронна структура деяких промислово важливих (у тому числі конструкційних) оксидних матеріалів, отриманих за енергозберігаючими технологіями.

Представлені результати дослідження електронної структури ряду оксидних матеріалів, що застосовуються в промисловості безпосередньо, або є компонентами таких матеріалів.

Досліджувані об'єкти отримані за енергозберігаючою технологією.

Вивчено будови валентної зони сегнетоелектричних матеріалів $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ і близьких до них за формульним складом оксидних сполук $ATiO_3$, ($A = Ca, Sr, Cd, Mg, Fe$). Останні є компонентами багатьох промислово важливих керамічних функціональних матеріалів. Матеріали $Ln_2Ti_2O_7$ і фаза високого тиску $Sm_2Ti_2O_7$ застосовуються в лазерних пристроях. Досліджувалися також жароміцні матеріали конструкційного призначення складу $ZrTiO_4$ і $HfTiO_4$.

Ключові слова: енергозберігаюча технологія, конструкційна кераміка, обробка високим тиском, електронна структура, функціональні матеріали.

Bondarenko T.N., Ilkiv B.I. Electronic structure of some industrially important (including construction) oxide materials obtained by energy saving technology.

Investigation of the electronic structure of objects stated above to identify regularity in their electronic structure was the object of this study.

The objects for study were obtained using energy-saving technology.

The valence band structure of $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ ferroelectric materials and $ATiO_3$ oxide compounds ($A = Ca, Sr, Cd, Mg, Fe$), which are close to $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ in formula were studied. The latter are components of many industrially important functional ceramic materials. $Ln_2Ti_2O_7$ materials and high-pressure phase $Sm_2Ti_2O_7$ are used in laser devices.

We investigated the heat-resistant materials for constructional purposes such as $ZrTiO_4$ and $HfTiO_4$. Oxide materials were investigated by X-ray and X-ray photoelectron spectroscopy methods.

Regularities were identified in the electronic structure of the objects and the parameters of the valence band were determined.

Research of such type was carried out for the first time. The data obtained can be used to construct models of the electronic structure of the materials studied, as well as for attempts to create materials with desired properties.

The results of the study of the electronic structure of a number of oxide materials used in the industry itself or which are components of such materials presented in this paper.

Keywords: energy saving technology, structural ceramics, high-pressure processing, electronic structure, functional materials.

Бондаренко Т.Н. – канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр. Інститута проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, г. Київ,
e-mail: rs@iprms.kiev.ua

Ільків Б.І. – мл. научн. сотр. Інститута проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, г. Київ,
e-mail: b_ilkiv@ukr.net.