

Я.В. Зауличний¹, Ю.В. Яворський¹, В.М. Гунько², В.І. Зарко², В.Я. Ільків¹,
М.В. Карпец³, В.О. Коцюбинський⁴

Механоактивація сумішей $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та її вплив на розподіл валентних електронів

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, yar-ura@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. Крижжанівського, 3, Київ, 03680, Україна, mkarpets@ukr.net

⁴Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, y_kotsuybynsky@mail.ru

Енергетичний перерозподіл Fe^{3d} -, Si^{3p} та O^{2p} -валентних електронів за рахунок зміни масового співвідношення (20/80, 50/50, 80/20) вхідних прекурсорів SiO_2 та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в сумішах досліджували, порівнюючи отримані від них рентгенівські емісійні спектри $\text{FeL}\alpha$ -, $\text{SiL}\alpha$ - та $\text{OK}\alpha$ -смуги та спектри порошкового, чистого оксиду заліза та чистого діоксиду кремнію. При аналізі цих смуг було виявлено схожість форми та наявність однакових елементів тонкої структури у $\text{OK}\alpha$ та $\text{FeL}\alpha$ -спектрах емісії, що свідчить про високу ступінь гібридизації O^{2p} - та Fe^{3d} – електронних валентних станів. Розширення $\text{OK}\alpha$ та $\text{FeL}\alpha$ -смуг емісії в низько енергетичний бік є наслідком додаткового розщеплення енергетичних O^{2p} - та Fe^{3d} – рівнів при збільшенні ступеня їх гібридизації в процесі механоактиваційної обробки.

Ключові слова: SiO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, щільність стану, ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, механоактивація, рентгеноструктурний аналіз.

Стаття поступила до редакції 10.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Активний пошук нових високодисперсних наноматеріалів з унікальними магнітними [1-4], адсорбційними [6-9], фотоелектричними [10] та електрохімічними властивостями, які зокрема застосовуються для виготовлення катодів літій-іонних джерел струму [14], використовуються як матеріал для виготовлення новітніх джерел постійного магнітного поля, тощо. До того ж такі матеріали мають бути високостабільними, зносостійкими та нетоксичними в умовах їх експлуатації. До таких матеріалів належать оксиди перехідних металів, а зокрема SiO_2 та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наявність в цих наноматеріалах великої кількості структурних каналів, пор та пор в сукупності з високим негативним зарядом кисню, який сприяє проникненню у них позитивних іонів дає підстави вважати ці матеріали перспективними для виготовлення катодів літійових джерел струму, особливо при поєднанні структурних каналів і пор в нанокompозиті $\text{SiO}_2+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Оскільки зарядовий стан аніонів та катіонів є

дуже важливим фактором який впливає на процеси інтер- та деінтеркаляції іонів літію в структурні канали та пори матеріалів катоду, то важливим є вивчення енергетичних розподілів валентних електронів в компонентах нанокompозиту. Дослідження електронної структури нанокompозитів $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ [11, 12] до і після механоактивації сумішей цих компонент виявили, що внаслідок механоактивації зростає зарядовий стан іонів кисню за рахунок заселення Орл-станів електронами перенесеними від катіонів кремнію та алюмінію. При цьому було показано, що зарядова ємність літійового джерела струму (ЛДС) зростає внаслідок циклювання.

Тому метою даної роботи є з'ясування впливу механоактивації на енергетичний розподіл валентних електронів в нанокompозитах $x\text{-SiO}_2+y\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в залежності від співвідношення компонент.

I. Матеріали та методи дослідження

Для отримання нанокompозитів використовували два прекурсори: кристалічний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та аморфний

SiO₂. Кристалічний мезопористий γ -Fe₂O₃ з областю когерентного розсіювання (ОКР) 11 нм отриманий [14] модифікованим золь-гель методом. На першому етапі синтезу отримували ксерогель цитрату заліза шляхом змішування розчинів Fe(NO₃)₃·9H₂O та C₆H₈O₇ H₂O та наступним висушуванням колоїду в результаті чого отримувався магнетит γ -Fe₂O₃.

Другим прекурсором служив високодисперсний аморфний кремнезем з питомою поверхнею 300 м²/г та середнім розміром частинок на питому поверхню 9 нм. Досліджуваний зразок пірогенного діоксиду кремнію синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для його одержання був SiCl₄, який подавали у O₂/H₂ полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів SiO₂.

Механічні суміші змішаних систем з різним масовим співвідношенням вхідних прекурсорів x-SiO₂+y-Fe₂O₃ синтезувалися шляхом звичайного перемішування протягом 5 хв. з наступним перемішуванням у металевому реакторі діаметром 25 мм, з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм, механічного вібратора «Ardenne» з частотою 50 Гц протягом 3 с, тоді, як механоактивовані системи x-SiO₂+y-Fe₂O₃ синтезували там же протягом 5 хв.

Масові співвідношення були перераховані в атомний склад елементів у вихідних прекурсорах SiO₂, α -Fe₂O₃ і у простих та механоактивованих сумішах x-SiO₂+y-Fe₂O₃ з різними масовими співвідношеннями, табл. 1.

Рентгеноструктурне дослідження проводилося на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Дослідження проводилося в монохроматичному Cu K _{α} -випромінюванні. На дифрагованому пучку встановлено монокристал графіту в якості монохроматора. отримали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2 θ 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 Кристалічність зразків визначали шляхом нормування інтегральної інтенсивності аморфного гало в досліджуваному зразку на інтенсивність відповідного аморфного гало в повністю аморфному зразку. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) і напругами II роду здійснювали в наближенні Хола-Вільямса (Hall-Williamson).

Рентгено-фазовий аналіз (РФА) показав, що фазовий склад вихідного прекурсора оксиду заліза після механоативації супроводжується зростанням лише на 0,64 % вмісту γ -Fe₂O₃ за рахунок зменшення на таку величину α -Fe₂O₃. Проте, ця зміна істотного впливу на електронну структуру у механоативованих сумішах з різним співвідношенням прекурсорів не має. При аналізі результатів РФА було виявлено, що механоактивація чистого γ -Fe₂O₃ приводила до зменшення ОКР від 11 нм до 9 нм, тоді як при механоативації суміші 0,2 SiO₂+0,8 γ -Fe₂O₃ ОКР зменшувалася від 12 до 11 нм, а збільшення вмісту SiO₂ до 50 % і 80 % привело до збільшення ОКР від

Таблиця 1

Масовий та атомний склад сумішей SiO₂ та Fe₂O₃

Масов	Атомний склад сумішей				
	Si	O(Si)	Fe	O(Fe)	O(сумарне)
SiO ₂	0,333333	0,666666	-	-	0,666666
Fe ₂ O ₃	-	-	0,400000	0,600000	0,600000
20SiO ₂ /80Fe ₂ O ₃	0,133067	0,266134	0,240320	0,360480	0,626613
50SiO ₂ /50Fe ₂ O ₃	0,242204	0,484408	0,109355	0,164033	0,648441
80SiO ₂ /20Fe ₂ O ₃	0,304675	0,609349	0,034390	0,051585	0,660935

Таблиця 2

Фазовий склад, розміри ОКР (D) та зміна ОКР (ΔD) в зразках SiO₂ + γ -Fe₂O₃ в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Фазовий склад, %	D, нм	ΔD , нм
γ -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ – 96.5	11	2
	α -Fe ₂ O ₃ – 3.5		
γ -Fe ₂ O ₃ MXA	γ -Fe ₂ O ₃ – 95.86	9	1
	α -Fe ₂ O ₃ – 4.14		
Si20/Fe80	γ -Fe ₂ O ₃ – ~100	12	-1
Si20/Fe80 MXA	γ -Fe ₂ O ₃ – ~100	11	
Si50/Fe50	γ -Fe ₂ O ₃ – ~100	9	-2
Si50/Fe50 MXA	γ -Fe ₂ O ₃ – ~100	10	
Si80/Fe20	γ -Fe ₂ O ₃ – ~100	10	-1
Si80/Fe20 MXA	γ -Fe ₂ O ₃ – ~100	12	

9 нм до 10 нм та від 10 до 12 нм відповідно табл. 2.

Рентгенівські емісійні спектри атомів дослідних зразків $x\text{-SiO}_2+y\text{-Fe}_2\text{O}_3$ одержували методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії [4] 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 $7,0 \times 10^{17}$ електронів·см⁻² для FeL α -смуги, та 4 кеВ та інтенсивністю $2,0 \times 10^{17}$ електронів·см⁻² для SiL α 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'ємі спектрометра складав $2,67 \times 10^{-4}$ Н·м⁻². Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ під час проведення вимірювань, дослідні зразки суміші оксиду заліза та діоксиду кремнію втирали 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 $h\nu = 510 \div 535$ 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 нм^{-1} для ОК α та FeL α смуг і 200 нм^{-1} для SiL 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 покрито полістеролом для відсіювання лінії СК α . При ширині 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 реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

II. Результати досліджень

Для того щоб визначити вплив механоактивації на розподіл валентних електронів кисню, заліза та кремнію, необхідно визначити області енергій в ОК α , SiL α та FeL α які відображають, де зосереджуються Ор-, Si sd- та Fe sd- валентні електрони. Аналіз робіт [11-13] присвячених розподілу електронів у валентній зоні SiO_2 відомо, що високоенергетична смуга ОК α описує незв'язуючі електронні стани заселені перенесеними від кремнію на кисень електронами, а нижня підсмуга відповідає ковалентнозв'язуючим станам SiO_2 . Для визначення енергетичних діапазонів відображення в спектрах ОК α - та FeL α -смуг Ор-, та Fe sd-електронних станів, проаналізуємо енергетичний розподіл електронів валентної зони $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, шляхом суміщення в єдиній енергетичній шкалі ОК α та FeL α -смуг та розрахунків парціальних щільностей стану [15] за даними про енергії зв'язку O1s-, Fe2p_{3/2}- та Si2p-електронів рис. 1.

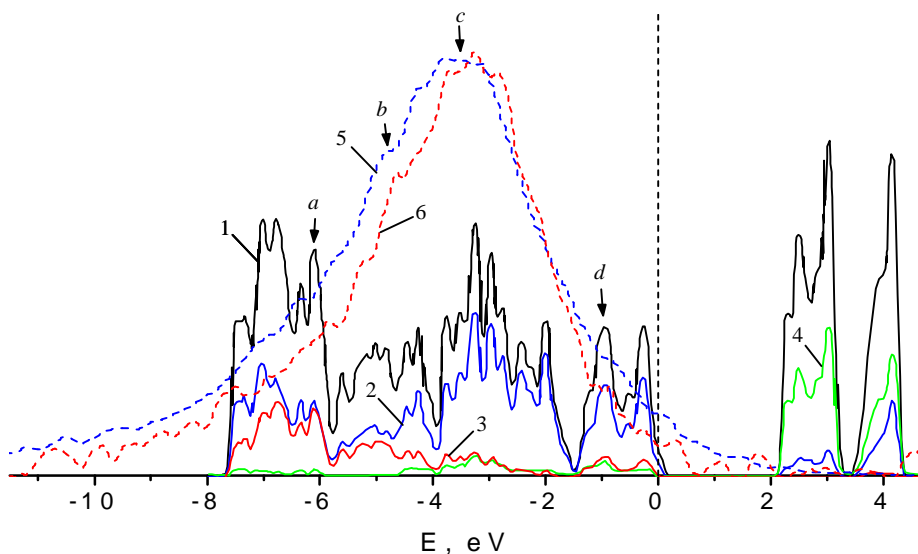


Рис. 1. Порівняння FeL α та ОК α - смуг з даними теоретичного розрахунку парціальної щільності станів. Суцільні лінії – щільність станів: 1 – повна щільність станів, 2 - O 2p, 3 - Fe 3d зі спіном вниз, 4 - Fe 3d зі спіном вверх; штриховані лінії: 5 - ОК α - смуга, 6 - FeL α - смуга.

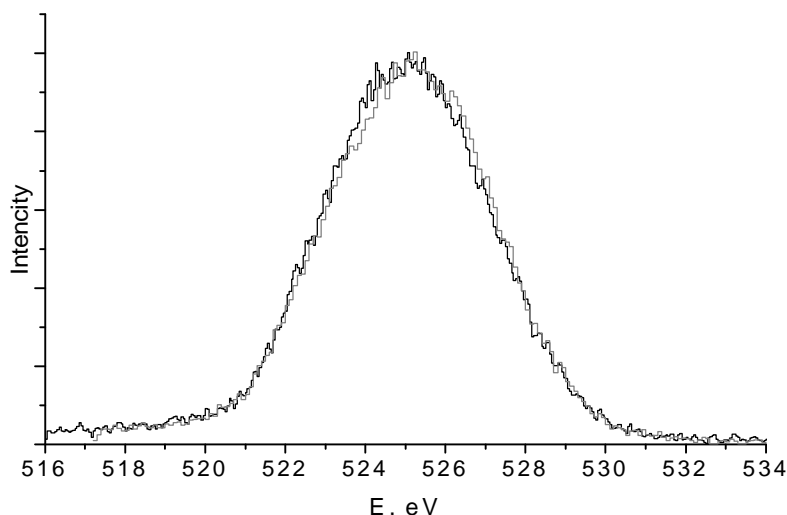


Рис. 2. Порівняння ОК α - спектрів отриманих від чистого (сірий) та механоактивованого γ -Fe $_2$ O $_3$ (чорний).

За нуль взято стелю валентної зони. З цього порівняння видно, що слабо виражені особливості ОК α знаходяться в тих енергетичних діапазонах, що і в особливості Ван-Хова в щільностях Ор- та Fe 3d- станів.

Порівняння FeL α та ОК α - смуг вказує на дуже подібну їх форму, в тому числі в низькоенергетичній області, яка відповідає високій щільності Fe 3d- станів зі спіном вниз та Ор-станів (підсмуга «а» рис. 1), розподіл яких за формою ідентичний розподілу Fe 3d- станів. Ці гібридизовані стани чітко відображаються особливостями «а» тонкої структури FeL α та ОК α - смуг. При цьому слід відзначити, що інтенсивність під смуги «а» в ОК α більша від такої у спектрі L α -смуги, що відповідає більшій щільності тут розрахованих Ор-станів в порівнянні з Fe 3d- станами. Так само поблизу стелі валентної зони інтенсивність особливості «d» у ОК α - смуги більша ніж у FeL α -смуги бо щільність Ор-станів за розрахунками тут теж більша.

Порівняння ОК α -смуг (рис. 2) γ -Fe $_2$ O $_3$ до і після механоактивації не виявило серйозних відмінностей у формі. Проте в результаті механоактивації положення низькоенергетичних та високоенергетичних контурів ОК α -смуги змістилося в сторону низьких енергій на 0,3 еВ, хоча положення піка і центру ваги залишилося незмінним. Це є наслідком розриву [16-18] іонно-ковалентних зв'язків під час подрібнення наночастинок, яке спостерігається при механоактивації (табл. 2), про, що свідчить зменшення області когерентного розсіювання.

Аналізуючи ОК α - смуги (рис. 3, А) сумішей x -SiO $_2$ + y -Fe $_2$ O $_3$ із різним масовим та атомним складом (табл. 1) , було виявлено поступовий перехід від широкої ОК α - смуги притаманній γ -Fe $_2$ O $_3$ до ОК α - смуги із добре вираженим додатковим піком «а» в низькоенергетичній області притаманній ОК α - смугі SiO $_2$. При збільшенні вмісту SiO $_2$ в звичайній суміші високоенергетичний максимум «b» зміщується в високоенергетичний бік звужуючись в

низькоенергетичній вітці, що відповідає привалуючому вкладу SiO $_2$ у вихідній суміші. При цьому вміст SiO $_2$ 20 мас. % приводить до зміщення усього короткохвильового контуру на 0,3 - 0,6 еВ в сторону низьких енергій, збільшення вмісту SiO $_2$ до 50 мас. % приводить до зміщення короткохвильового контуру в сторону високих енергій на 0,2 - 0,9 еВ із максимальним значенням в припіковій області, подальше збільшення вмісту SiO $_2$ до 80 мас. % не супроводжується зміщенням всього на 0,2 еВ ОК α -смуги в короткохвильову область, відносно ОК α -смуги зразка зі вмістом SiO $_2$ 50 мас. %. При цьому слід відмітити, що при вмісті γ -Fe $_2$ O $_3$ 80 мас. %, зміщення відбулося у сторону низьких енергій, а не як у двох інших випадках у сторону високих енергій, це свідчить про те, що ця зміна не може бути тільки привілюючим вкладом від ОК α - смуги SiO $_2$.

В довгохвильовій області поблизу основи ОК α -смуги спостерігалось розширення лінії у сторону низьких енергій, хоча зміщення припікової частини низькоенергетичної частини спектру відбувалося в короткохвильову сторону. Максимальне зміщення в сторону високих енергій становить 1,8 еВ при мінімальному вмісті γ -Fe $_2$ O $_3$ 20 мас. %, це зміщення зменшується до значення 1,2 та 0,5 еВ при збільшенні вмісту заліза до 50 та 80 мас.% відповідно.

Порівняння зміщень ОК α - смуг (рис. 3, В) активованих сумішей в залежності від співвідношення компонент показали, що зміщення у високоенергетичних контурів ОК α - смуги у механоактивованих зразках приблизно такі ж самі як і у звичайних сумішах. В той же час низькоенергетичні контури ОК α -смуг механоактивованих наноконкомпозитів зсуваються в короткохвильовий бік значно менше (табл. 3.), а саме при вмісті SiO $_2$ 80 мас. % зміщення становить 1,5 еВ, що на 0,3 еВ менше ніж у простої суміші. При вмісті SiO $_2$ 50 мас. % зміщення майже ідентичні, а при вмісті SiO $_2$ 20 мас.% низько енергетичний контур навпаки зміщується більше у сторону низьких

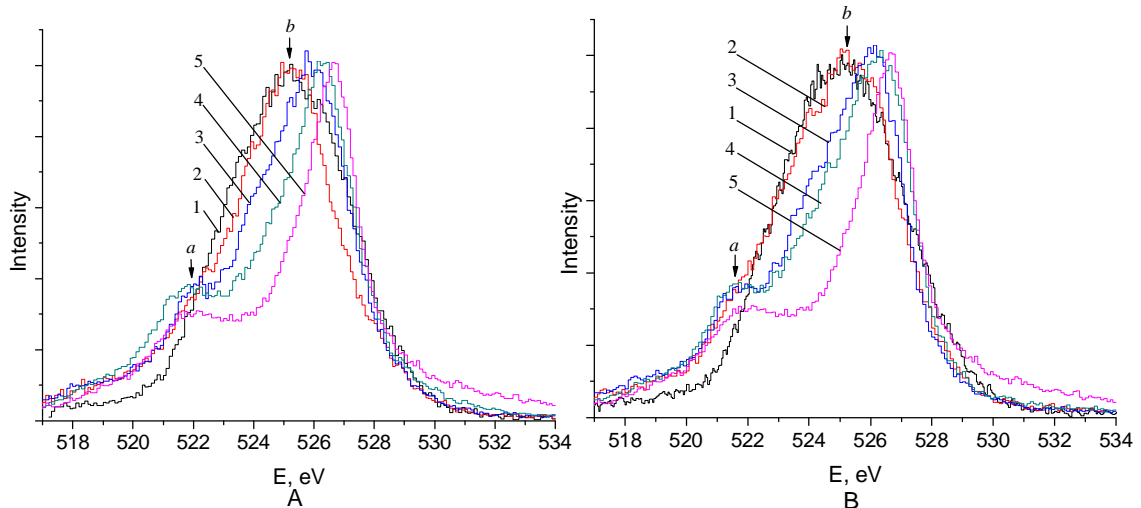


Рис. 3. Порівняння ОК α - смуг в залежності від масового співвідношення: А – ОК α -спектри сумішей, В – ОК α -спектри механоактивованих сумішей. 1 - Fe₂O₃, 2 - 20SiO₂+ 80Fe₂O₃, 3 - 50SiO₂+ 50Fe₂O₃, 4 - 80SiO₂+ 20Fe₂O₃, 5 – SiO₂.

Таблиця 3

Залежність відмінностей у зміщеннях контурів ОК α - смуг сумішей x -SiO₂ + y -Fe₂O₃ відносно ОК α - смуги γ -Fe₂O₃ від складу до і після механоактивації.

Склад сумішей	Суміш		Механоактивована суміш	
	ΔE низькоенергетичної області, eВ	ΔE високоенергетичної області, eВ	ΔE низькоенергетичної області, eВ	ΔE високоенергетичної області, eВ
Fe ₂ O ₃	0	0	0,4	0,2
SiO ₂	2,4	0,2 - 1,4	-	-
0,8 Fe ₂ O ₃ +0,2 SiO ₂	0,2 - 0,5;	0,3 - 0,6	0,2 - 0,9	0,2 - 0,7
0,5 Fe ₂ O ₃ +0,5 SiO ₂	1,2	0,2 - 0,9	1,2	0,2 - 0,9
0,2 Fe ₂ O ₃ +0,8 SiO ₂	1,8	0,2 - 1,1	1,5	0,2 - 1

енергій. Це вказує на те, що при механоактивації відбувається перерозподіл Ор- електронних станів, який залежить від співвідношення компонент в нанокompозиті.

Для з'ясування впливу механоактивації на такий перерозподіл розглянемо порівняння в єдиній енергетичній шкалі ОК α -спектрів сумішей до і після механоактивації. З цього порівняння видно, що після механоактивації суміші 0,2 SiO₂ + 0,8 Fe₂O₃ низькоенергетичний контур ОК α -смуги зміщується в довгохвильовий бік на (0,2 ÷ 0,6) eВ, тоді як високоенергетичний контур зміщується в короткохвильовий бік на 0,4 eВ. При збільшенні SiO₂ до 50 мас. % ОК α -смуга стає подібною до такої в чистому SiO₂ і її форма після механоактивації залишається практично не змінною за винятком розширення в низько енергетичний бік підсмуги «а» (рис. 4) в довгохвильову сторону на 0,3 eВ. Подальше збільшення вмісту SiO₂ до 80 мас. % внаслідок механоактивації суміші приводить до розширення в низько енергетичний бік підсмуги «b» (рис. 4) лише за рахунок зміщення його довгохвильового контуру на 0,2 - 0,6 eВ. В той же час порівняння SiL α -смуг усіх сумішей до і після механоактивації істотних змін їх форми і енергетичного положення не виявлено, якщо не брати до уваги незначне звуження

максимуму «b» (рис. 5) на 0,2 eВ, яке близьке до похибки експерименту.

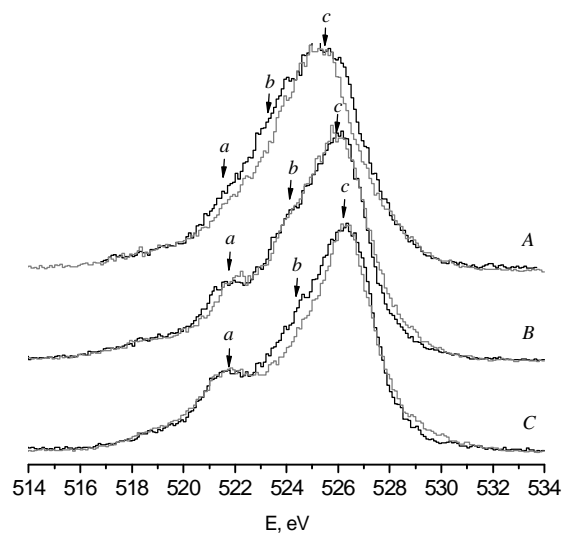


Рис. 4. Зміщення контурів ОК α - смуг внаслідок механоактивації сумішей: А – 0,2 SiO₂+0,8 Fe₂O₃, В – 0,5 SiO₂+0,5 Fe₂O₃, С – 0,8 SiO₂+0,2 Fe₂O₃, сіра лінія ОК α - смуга суміші, чорна ОК α - смуга механоактивованої суміші.

Для з'ясування причини зміни ширин ОК α -смуг внаслідок механоактивації розглянемо порівняння

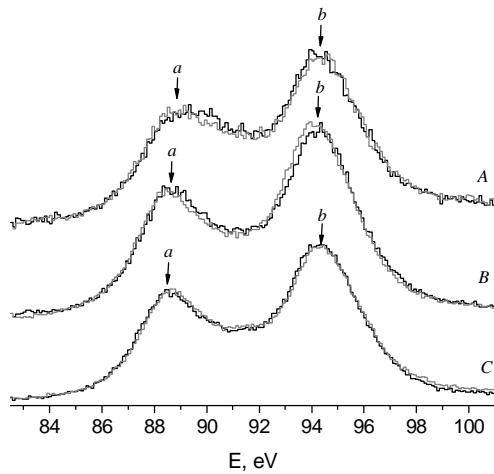


Рис. 5. Зміщення контурів SiLa- смуг внаслідок механоактивації сумішей: A – 0,2 SiO₂+0,8 Fe₂O₃, B – 0,5 SiO₂+0,5 Fe₂O₃, C – 0,8 SiO₂+0,2 Fe₂O₃, сіра лінія SiLa - смуга суміші, чорна SiLa – смуга механоактивованої суміші.

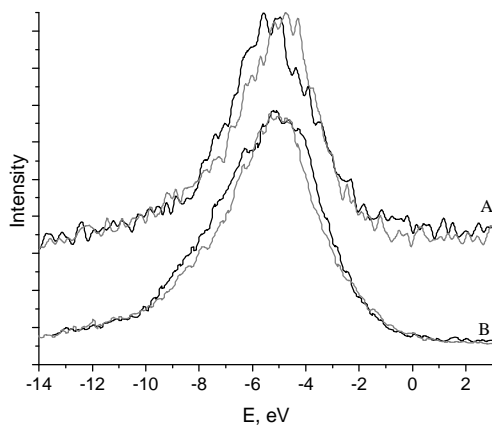


Рис. 6. Порівняння суміщених А - FeLa- та В - ОК α -смуг в єдиній енергетичній шкалі. Сіра лінія - суміш, чорна лінія – механоактивована суміш.

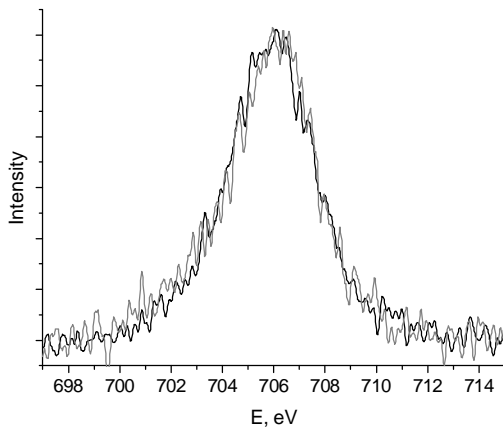


Рис. 7. Порівняння суміщених FeLa-смуг простої (сіра лінія) та механоактивованої (чорна лінія) суміші 0,5 SiO₂+0,5 Fe₂O₃.

FeLa- та ОК α -смуг в єдиній енергетичній шкалі (рис. 6), отриманих до і після механоактивації суміші 0,2 SiO₂ + 0,8 Fe₂O₃. З нього видно, що низько енергетичне розширення обох смуг внаслідок механоактивації відбувається в одному діапазоні енергій (-9 ÷ -5) eV. При цьому на відміну від ОК α -смуги FeLa-смуга звужується в високоенергетичній області (-5 ÷ -3,4) eV на 0,2 - 0,7 eV. Це може бути причиною розширення ОК α -смуги в цій же області на 0,2 - 0,4 eV за рахунок додаткового переносу електронів від заліза до кисню під час механоактивації із електронних станів, що зосереджені поблизу стелі валентної зони. Розширення смуг в низько енергетичній області очевидно зв'язано з додатковим розщепленням рівнів Fe3d та Ор станів внаслідок підвищення ступеня гібридизації при високих локальних температурах та тисках в процесі механоактивації. Незмінність при цьому SiLa спектрів вказує на те, що діоксин кремнію при механоактивації може грати лише роль каталізатора міжатомної взаємодії між наночастинками γ -Fe₂O₃.

Вище було згадано, що механоактивація суміші 0,5 SiO₂ + 0,5 Fe₂O₃ не спричиняє відмінностей в ОК α - та SiLa спектрах. Тому розглянемо порівняння FeLa-смуг до і після механоактивації (рис. 7). З цього порівняння видно, що FeLa-смуги таких сумішей до і після механоактивації виявились ідентичними. Тобто, механоактивація суміші 0,5 SiO₂ + 0,5 Fe₂O₃ не приводить до змін у всіх трьох смугах, це свідчить про невдалий механоактиваційний синтез суміші.

У суміші з масою співвідношенням компонент 0,8 SiO₂ + 0,2 Fe₂O₃ вміст атомів заліза в порівнянні з вмістом атомів кремнію і кисню є дуже малий і становить 3,4390 атомних % (табл. 1.). Статистика і інтенсивність FeLa-смуги при такому вмісті Fe₂O₃ є непридатною для аналізу порівняння FeLa-смуг до і після механоактивації. В той же час внаслідок механоактивації цієї суміші зміна ОК α -смуги в низько енергетичній вітці максимуму «b» подібна до зміни, яка відбувалася при механоактивації суміші 0,2 SiO₂ + 0,8 Fe₂O₃. Тому можна припустити, що енергетичний перерозподіл Ор-електронів при механоактивації суміші може бути аналогічний до перозділу описаного для суміші 0,2 SiO₂ + 0,8 Fe₂O₃.

Висновки

Схожість форми та наявність однакових елементів тонкої структури у ОК α та FeLa-спектрах емісії свідчить про високу ступінь гібридизації Ор- та Fe3d – електронних валентних станів.

Розширення ОК α та FeLa-смуг емісії в низько енергетичний бік є наслідком додаткового розщеплення енергетичних Ор- та Fe3d – рівнів при збільшенні ступеня їх гібридизації в процесі механоактиваційної обробки.

Зауличний Я.В. - д. ф-м. н., професор., завідуючий кафедрою Матеріалознавства та термічної обробки;

Яворський Ю.В. - м. н. с., аспірант кафедри
Матеріалознавства та термічної обробки;
Гуцько В.М. - д. х.н., професор, завідувач відділу
аморфних та структурно впорядкованих оксидів;
Зарко В.І. - к. х.н., старший науковий співробітник;

Ільків В.Я. - м. н. с., асистент кафедри
Матеріалознавства та термічної обробки;
Карпець М.В. - д. ф-м. н., професор, провідний
науковий співробітник;
Коцюбинський В.О. - д. ф-м. н., професор, викладач
кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] S.P. Gubin, Ju.A. Koksharov, G.B. Homutov, G.Ju. Jurkov, *Uspehi himii* 74(6), 539 (2005).
- [2] X. Zeng, Z.Wang, Y. Liu, M. Ji., *Appl. Phys.* A80, 581 (2005).
- [3] M.V. Reddy, Ting Yu, Chorong-Haur Sow, Ze Xiang Shen, Chwee Teck Lim, G.V. Subba Rao, B.V.R., *Adv. Funct. Mater.* 17, 2792 (2007).
- [4] Seung-Jun Leea, Jong-Ryul Jeongb, Sung-Chul Shinb, Jin-Chul Kimc, Jong-Duk Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282, 147 (2004).
- [5] Rollmann G.,Rohrbach A., Entel P. and Hafner J., *Phys. RevB.* 69(12), 128 (2004).
- [6] D.A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, D.R. Vollet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 1226 (2005).
- [7] L. Esquivias, J. Zarzycki, in: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (Wiley, New York, 1988).
- [8] B. Gilbert, B.H. Frazer, F. Naab, J. Fournelle, *American Mineralogist* 88, 763 (2003).
- [9] A.S. Shulakov, A. P. Brajko, S. V. Bukin, V. E. Drozd, *Fizika tverdogo tela* 10(46), 186 (2004).
- [10] V.M. Zajnullina, V.P. Zhukov, V.N. Krasil'nikov, M.Ju. Janchenko, L.Ju. Buldakova, E.V. Poljakov, *Fizika tverdogo tela* 52(2), 257 (2010).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] Laurence A.J. Garvie, Peter Rez, Jose R. Alvarez, Peter R. Buseck, Alan J. Craven, and Rik Brydson, *American Mineralogist* 85, 732 (2000).
- [14] V.O. Kocjubins'kij, V.V. Mokljak, I.F. Mironjuk, V.L. Cheljadin, K.B. Ostafijchuk, N.I. Nagirna, I.V. Urubkov, *Fizika i himija tverdogo tila* 10(3), 565 (2009).
- [15] Yuzheng Guo, Stewart J Clark, John Robertson, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 8 (2012).
- [16] Ja. V. Zaulichnij, O. O. Foja, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, I. F. Mironjuk, T. V. Gergel', V. L. Cheljadin, *Fizika i himija tverdogo tila* 9(4), 767 (2008).
- [17] Ja. V. Zaulichnij, O. O. Foja, V. L. Bekenev, V. I. Zarko, M. Gun'ko, M. V. Karpec', *Fizika i himija tverdogo tila* 11(1), 113 (2010).
- [18] Ya.V. Zaulychnyj, O.O. Foya, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.F. Myronyuk, T.V. Gergel, V.L. Chelyadyn, *Physics and Chemistry of solid state* 9(4), 767 (2008).

Ya.V. Zaulychnyy¹, Y.V. Yavorskyi¹, V.M. Gun'ko², V.I. Zarko², V.Ya. Ilkiv¹,
M.V. Karpetz³, V.O. Kotsyubynsky⁴

Mechanical Activation of Mixtures SiO₂/γ-Fe₂O₃ and its Impact on the Distribution of Valence Electrons

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

²Chuiko 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

⁴Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, v_kotsyubynsky@mail.ru

Crystalline and electronic structures of SiO₂/γ-Fe₂O₃ mixtures have been analyzed using X-ray diffraction (XRD) and ultra-soft X-ray emission spectroscopy (USXES). The energy redistribution of Fe_{3d}, Si_{3p} and O_p valence electrons due to changes in the mass ratio (0,2 SiO₂ + 0,8 γ-Fe₂O₃, 0,5 SiO₂ + 0,5 γ-Fe₂O₃, 0,8 SiO₂ + 0,2 γ-Fe₂O₃) of SiO₂ and α-Fe₂O₃ in the mixtures has been studied. The FeL_α, SiL_α and OK_α ultra-soft X-ray emission spectra of SiO₂/α-Fe₂O₃ mixtures were compared with those of individual iron oxide and silica powders. In analyzing these bands were detected shape similarity and the presence of identical elements of fine structure in OK_α and FeL_α-emission spectra, it shows a high degree of hybridization and O_p- Fe3d - electronic valence states. Expansion OK_α and FeL_α-emission bands in the low energy side is the result of additional splitting energy O_p- and Fe3d - levels with increasing degree of hybridization in the mehanoaktyvatsiynoyi processing.