Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика
Направленность (профиль) программы – Физика конденсированного состояния

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
____________ Е.В. Стукова
«___»_________201_ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Синтез, структура сферических частиц диоксида кремния, моделирование их оптических и радиационных свойств

Исполнитель
студент 211об группы _______________________ К.С. Насонов
(подпись, дата)

Научный руководитель
доцент, канд. физ.-мат. наук _______________________ В.В. Нещименко
(подпись, дата)

Нормоконтроль
доцент, канд. физ.-мат. наук _______________________ О.А. Агапятова
(подпись, дата)

Благовещенск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический

Кафедра физики

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
____________ Е.В. Стукова
«___»_________201_ г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Насонова К.С.

1. Тема выпускной квалификационной работы: Синтез, структура сферических частиц диоксид кремния, моделирование их оптических и радиационных свойств

(утверждена приказом от 03.06.16 № 1215-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы: до 14 июня 2016

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: методика синтеза частиц методом Стебера, химические реактивы: TEOS 99,99 %, этанол 99,99%, гидроксид амония 28%, деионизированная вода, программы моделирования: SRIM, CASINO, COMSOL MULTIPHYSICS.

4. Содержание выпускной квалификационной работы: в работе исследуется возможность синтеза полых частиц SiO_2 методом Стебера, моделируются их оптические и радиационные свойства.

5. Перечень материалов приложения: Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering, Monte Carlo Simulation of SEM and SAM Images / Y.G. Li [and other]. – 2011. – С. 232-251.

ZhibinLei, Jianmin Li, Yanxiong Ke, Yugen Zhang, Hangchang Zhang, Fanqing Li and Jinyun Xing. Two-step templating route to macroporous or hollow sphere oxides

// J. Mater. Chem. – 2001– V.11. – 2930-2933.

Roberto Sato-Berr, Jos M. Saniger1, Jos Flores-Flores and Marнa Sanchez-Esphndola:Simple Method for the Controlled Growth of SiO_2 Spheres // Journal of Materials Science and Engineering A. – 2013. – V.3 (4). – P.237-242.

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе: Нет

7. Дата выдачи задания: 11.05.16

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, зав.лаб., канд.физ.-мат.наук.

Задание принял к исполнению (дата): ____________________________________

(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 57 с., 36 рисунков, 22 источника, 8 формул.

ПОЛЫЕ ЧАСТИЦЫ SiO_2, SRIM, CASINO, COMSOL MULTIPHYSICS, МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, МЕТОД КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, МЕТОД СТЕБЕРА, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Актуальность работы заключается в исследовании возможности решения проблемы пассивной терморегуляции космических аппаратов с помощью лако-красочных покрытий содержащих в качестве пигмента полые частицы SiO_2.

В работе приведены результаты исследования продуктов синтеза полых частиц диоксида кремния методом Стебера, исследования радиационных, а также оптических свойств полученных частиц.

Цель работы – исследовать возможность применения полых частиц SiO_2 в качестве пигмента терморегулирующего покрытия космического аппарата.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1) синтезировать полые частицы SiO_2 методом Стёбера;
2) исследовать морфологию продуктов синтеза, структуру и спектры диффузного отражения;
3) провести моделирование воздействия электронов на кластер из полых частиц SiO_2;
4) осуществить моделирование воздействия протонов на кластер из полых частиц SiO_2;
5) провести моделирование рассеяния света на микросфере SiO_2.

Основу методологии исследования составляют растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, спектрофотометрия, а также моделирование оптических и радиационных свойств с помощью численных методов.

Результатом работы является комплексное исследование возможности применения полых капсул SiO_2 в качестве пигмента терморегулирующего лакокрасочного покрытия с точки зрения оптических свойств и радиационной стойкости. Оценка свойств выполнена с помощью численных методов решения моделей физических процессов, а также с помощью регистрации спектров диффузного отражения на синтезированных образцах полых капсул SiO_2.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 7

1 Описание и свойства диоксида кремния 9

1.1 Общие сведения о строении SiO_2 9

1.2. Воздействие ионизирующего излучения на SiO_2 11

1.3. Оптические свойства SiO_2 14

2 Методы получения сферических частиц 16

2.1 Послойное осаждение 16

2.2 Прямое химическое осаждение 18

2.3 Метод Стебера для получения сферических частиц 21

3 Экспериментальные методики 24

3.1 Получение сферических частиц диоксида кремния 24

3.2 РЭМ – принцип работы и особенности 25

3.3 Метод рентгеноструктурного анализа 27

3.4 Установка регистрации спектров диффузного отражения 28

4 Синтез, структура и оптические свойства сферических частиц диоксида кремния 31

5 Моделирование оптических и радиационных свойств сферических частиц 36

5.1 Моделирование рассеяния света на полой капсуле SiO_2 36

5.2 Моделирование воздействия электронов на полые частицы SiO_2 44

5.3 Моделирование воздействия протонов на кластер полых частиц SiO_2 47

Заключение 54

Библиографический список 55

ВВЕДЕНИЕ

Ряд устройств лазерной, атомной и космической техники эксплуатируются в более жестких условиях и подвергается более интенсивному электромагнитному излучению по сравнению с фоновым, на которые могут накладываться потоки электронов, протонов и γ-квантов. Длительность работы таких устройств существенно зависит от состава исходных материалов; условий окружающей среды - температуры, давления, наличия газов и микропримесей в атмосфере; вида, дозы и интенсивности облучения, присутствия плазменных потоков частиц. Это обусловливает необходимость использования специальных защитных покрытий, понижающих скорость деградации материалов.

Космическое пространство – довольно агрессивная среда. Перед используемыми материалами ставятся такие задачи, как радиационная стойкость, терморегуляция, низкий уровень деградации свойств.

Необходимость в создании материалов способных сохранять свои свойства в агрессивных условиях была всегда. С течением времени, эти методы прогрессировали как по степени сложности, так и по эффективности. Сейчас, когда научные достижения в области физики твердого тела, физики поверхности, химии, физико-химии позволяют реализовать всё более эффективные методы синтеза подобных материалов. Помимо разработки материалов как таковых, актуальным является направление упрочнения существующих материалов, то есть совершенствования традиционных, проверенных и предсказуемых технологий. Добиться необходимых свойств, таких как, упрочнение, термостойкость, а также других свойств, можно несколькими способами, это совершенствование технологии как таковой, так и внедрение вспомогательных технологий, например, технологий производства и нанесения защитных покрытий.

Однако, прежде чем осуществлять внедрение того или иного метода в производство и коммерческое применение, необходимо спрогнозировать свойства продуктов синтеза. Это необходимо в том случаи, когда эксперимент синтеза дорогостоящий.

Помимо исследовательских миссий активно развиваются прикладные направления освоения космического пространства. Проблема терморегуляции космических аппаратов стоит особо остро, так как ввиду факторов космического пространства традиционные методы терморегуляции не являются эффективными. Помимо этого, существует проблема радиационной деградации материалов КА.

Поскольку терморегулирующее покрытие является первичным защитным покрытием КА, требуется наличие двух основных свойств: ионизационная стойкость и отражательная способность квантов ЭМИ, близкая к идеальной. В качестве пигментной составляющей терморегулирующего покрытия для КА, предлагается использовать полые капсулы диоксида кремния. Идея состоит в том, чтобы позволить ионизирующему излучению пройти сквозь терморегулирующее покрытие с минимальными потерями энергии на ионизацию, в то время как кванты ЭМИ претерпевают отражение от частиц пигмента терморегулирующего покрытия с минимальным поглощением энергии квантов.

Цель: исследовать возможность применения полых частиц SiO_2 в качестве пигмента терморегулирующего покрытия космического аппарата.

Задачи:

1) синтезировать полые частицы SiO_2 методом Стёбера;

2) исследовать морфологию продуктов синтеза, структуру и спектры диффузного отражения;

3) провести моделирование воздействия электронов на кластер из полых частиц SiO_2;

4) осуществить моделирование воздействия протонов на кластер из полых частиц SiO_2;

5) провести моделирование рассеяния света на микросфере SiO_2.

1 ОПИСАНИЕ И СВОЙСТВА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

1.1 Общие сведения о строении SiO_2

Структурной основой всех кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 является кремний-кислородный тетраэдр SiO_4. Модификации SiO_2 отличаются характером расположения кремнекислородных тетраэдров SiO_4 в пространстве. На рисунке 1 представлена атомарная единица всех кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 – кремний-кислородный тетраэдр.

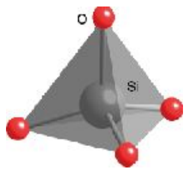


Рисунок 1 – Кремний-кислородный тетраэдр – элементарная единица всех кристаллических и аморфных модификаций SiO_2

Длина связи в различных модификациях окисла меняется от 0,160 до 0,163 нм, а тетраэдрический угол –O–Si–O– остается практически постоянным ~ 109°. Последнее обстоятельство свидетельствует о сохранении ближнего порядка при переходе от кристаллических к аморфным модификациям окисла.

SiO_2 существует в трех кристаллических модификациях, термодинамически устойчивых в определенных температурных интервалах:

1) кварц – существует две основные полиморфные кристаллические модификации: α-кварц относится к гексагональной сингонии, стабилен в диапазоне 870-573 °С при давлении 1 атм.; β-кварц относится к тригональной сингонии, стабилен ниже 573 °С; [1]

2) тридимит – относится к триклинной сингонии, образуется при нагревании α-кварца выше 870 °С, метастабилен в диапазоне температур 870-1470 °С; [1]

3) кристобалит – низкотемпературный тетрагональный α-кристобалит, устойчив при температурах ниже 200°С относится к тетрагональной сингонии.

Высокотемпературная модификация кристобалита - кубо-гексаоктаэдрический β-кристобалит. Становится метастабильным при охлаждении до 268 °C, модифицируясь в низкотемпературную модификацию - тетрагонально-трапецоэдрический α-кристобалит. Является высокотемпературной полиморфной модификацией кварца, образовавшейся при нагревании тридимита выше 1470 °C.[1]

Следует отметить, что при высоких давлениях образуются: китит (80 - 130 МПа, 400 - 500 °C), коэсит (1.5 – 4 ГПа, 300 – 1700 °C), стишовит (16 – 18 ГПа, 1200 – 1400 °C). На рисунке 2 представлена диаграмма состояний диоксида кремния.

На уровне решетки различные модификации отличаются углом сочленения тетраэдров, рисунок 3.

Рисунок 2 – Диаграмма состояния диоксида кремния

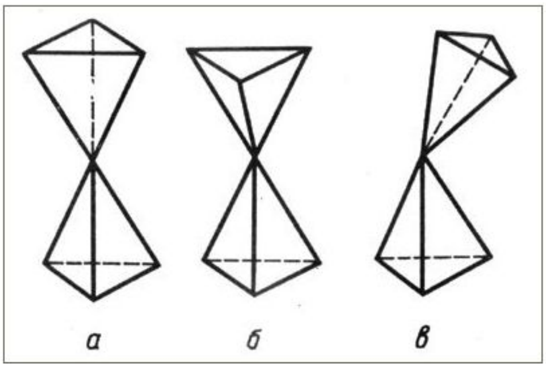


Рисунок 3 – Сочленения тетраэдров в кристобалите (а), тридимите (б) и кварце (в)

Согласно известным данным, основными и надежно идентифицированными точечными дефектами в диоксиде кремния являются кислородные вакансии, так называемые E'_1 центры. E'_1 центры возникают в окислах при прогревах в высоком вакууме, облучении высокоэнергичными частицами (нейтроны, электроны, ионы, γ-лучи). [2]

Диоксид кремния является широкозонным диэлектриком, ширина запрещенной зоны меняется от 6,3 эВ до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации. SiO_2 относится к группе кислотных стеклообразующих оксидов, то есть склонен к образованию переохлажденного расплава – стекла. Имеет атомную кристаллическую решетку. Кварц водонерастворим, химически стоек, устойчив к действию многих кислот, обладает малым тепловым расширением ($a_1=8\cdot10^{-6}$, $a_3 = 13{,}4\cdot10^{-6}$ град$^{-1}$). Диоксид кремния хороший изолятор, его удельное сопротивление при комнатной температуре 10^{14}-10^{15} Ом·см. Большая доля ковалентности связей и каркасное строение обеспечивают большую твёрдость кварца (7 по шкале Мооса) и отсутствие спайности. "Рыхлость" строения каркаса обусловливает малую плотность минерала (2.65 г/см^3). Характер связей выражается также и в хорошей прозрачности кристаллов SiO_2, невысоком показателе преломления (около 1,5), стеклянном блеске.

1.2 Воздействие ионизирующего излучения на SiO_2

Закономерности действия облучения на твердые тела изложены в многочисленных монографиях и обзорах, например, суть которых сводится к следующему. При прохождении частиц высоких энергий через твердые тела основными механизмами торможения являются упругие столкновения с ядрами (ядерные потери) и неупругие столкновения с электронами (ионизационные потери). Ядерный механизм доминирует при низких скоростях частиц (например, ионов). В этом случае передача энергии атомам мишени происходит благодаря упругим столкновениям – налетающая частица передает свою энергию ядрам (атомам) мишени в упругих столкновениях. Электронный механизм доминирует при высоких скоростях (энергиях) частиц и при облучении гамма квантами. Торможение в данном случае определяется возбуждением и ионизацией электронов среды. При достаточно высоком значении энергии налетающей частицы происходит смещение атома мишени из равновесного (узлового) положения, что приводит к возникновению междоузельного атома и вакансии (пары Френкеля). Образование дефектов продолжается, пока энергия не окажется ниже пороговой энергии образования смещенного атома. В результате образуется определенное число дефектов Френкеля. Увеличение интенсивности облучающего потока ведет к более высоким плотностям создаваемых дефектов, т.е., эффективность образования пар Френкеля возрастает. [2]

Оценить радиационную стойкость материала можно косвенно, по изменению оптических свойств. Согласно известным данным о радиационных свойствах микро и нано порошков SiO_2, образование радиационных дефектов ведет к ухудшению оптических свойств. Так, результаты эксперимента по оценке изменения оптических свойств в области длин волн 250-2500 нм, в связи с возникновением радиационных дефектов в результате облучения протонами и электронами с энергией 100 кэВ, при давлении $2{,}5 \bullet 10^{-4}$ Па, флюенсом $5 \bullet 10^{15}$ см$^{-2}$, плотностью потока $1 \bullet 10^{12}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ микро (700-1000 нм) и нано (40-50 нм) порошков, свидетельствуют о том, что ухудшение оптических свойств вероятно связано с радиационной деградацией порошка. На рисунке 4 представлен график спектральной зависимости рассеивающей способности от длины волны для микро и нано порошка в диапазоне длин волн 250-2500 нм до воздействия ионизирующего излучения. [3]

После воздействия ионизирующего излучения в виде протонов и электронов с энергией 100 кэВ, наблюдается снижение отражательной способности квантов ЭМИ. На рисунке 5 представлена спектральная зависимость рассеивающей способности от длины волны при облучении микро и нано порошков в диапазоне длин волн 250-2500 нм после воздействия ионизирующего излучения. Как видно, протоны и электроны одинаковых энергий оказывают примерно одинаковое радиационное воздействие на микро и нано порошки.

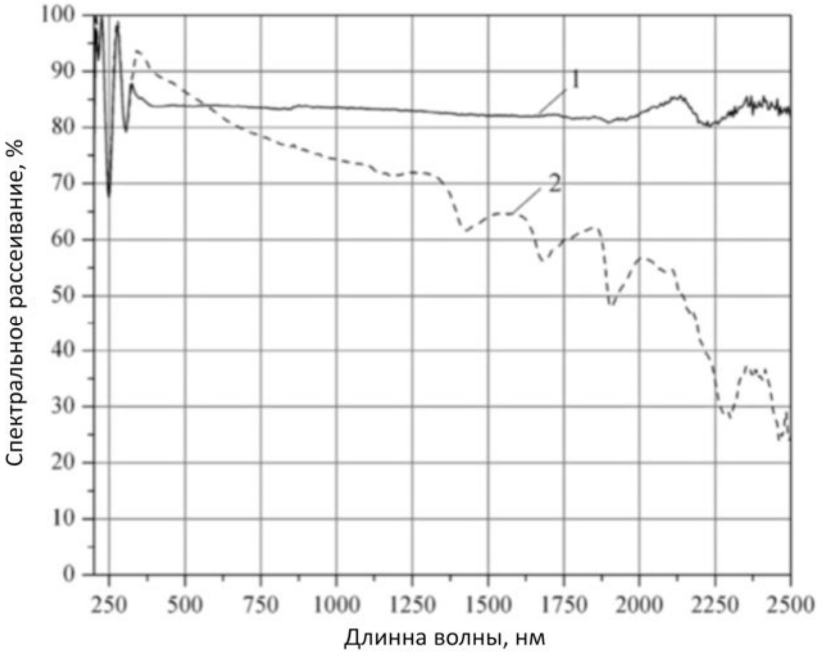


Рисунок 4 – Спектральная зависимость рассеивающей способности от длины волны при облучении микро (сплошная линия 1) и нано (пунктирная линия 2) порошков в диапазоне длин волн 250-2500 нм [3]

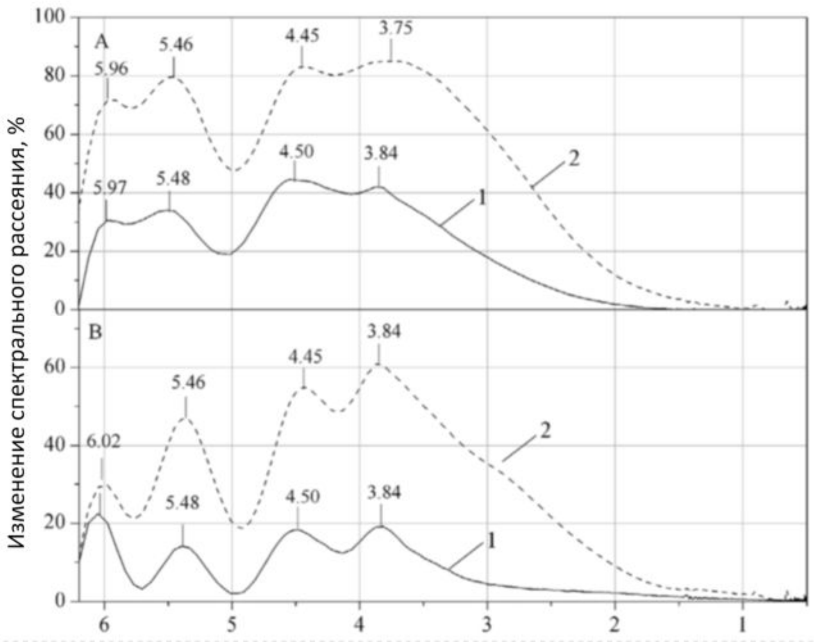


Рисунок 5 – Спектральная зависимость рассеивающей способности от длины волны при облучении микро (сплошная линия 1) и нано (пунктирная линия 2) порошков в диапазоне длин волн 250-2500 нм после воздействия протонного (А) и электронного (В) ионизирующего излучения [3]

1.3 Оптические свойства SiO_2

Из сфер SiO_2 можно создать фотонный кристалл – материал с фотонной запрещенной зоной. Многочисленные исследования природных и синтетических опалов, трехмерных структур с плотнейшей упаковкой аморфных SiO_2-сфер диаметром 0,2–0,5 мкм, показали, что они обладают характерными для фотонных кристаллов свойствами в видимой области спектра.

На рисунке 6 представлены спектры оптического пропускания монослоев SiO_2-сфер диаметром D от 0,6 до 1,4 мкм, измеренные с помощью микроспектрального метода. Уменьшение прозрачности образцов с увеличением энергии фотона связано с релеевским (упругим) рассеянием света на сферах. В пределе больших длин волн λ, сечение рассеяния света на частице размером D мало и пропорционально $(D/\lambda)^4$. Потери на рассеяние становятся существенными в том случае, когда размер частицы оказывается сравним с длиной волны. Поэтому с уменьшением диаметра сфер «край пропускания», обусловленный рассеянием, естественно, смещается в фиолетовую сторону.

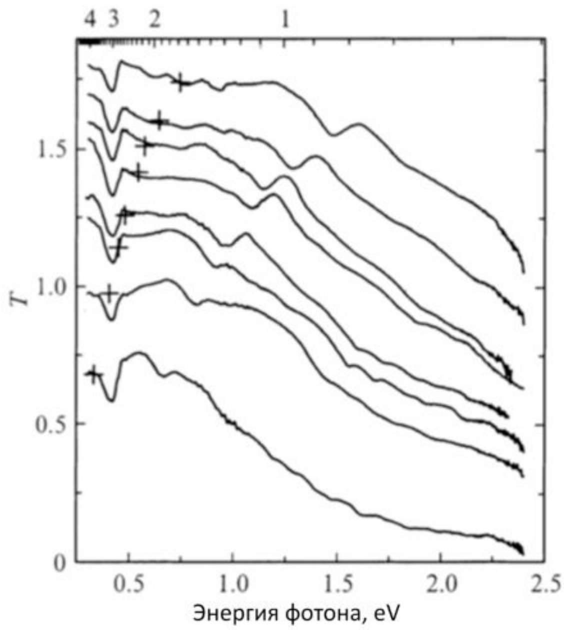


Рисунок 6 – Спектры оптического пропускания T монослоя из SiO_2 -сфер на стеклянной подложке. Спектры сдвинуты по вертикали для удобства их анализа и отвечают диаметрам сфер 1,40, 1,12, 1,05, 0,96, 0,86, 0,80, 0,70 и 0,60 мкм снизу-вверх соответственно [4]

Во всех спектрах на рисунке 6, видна линия поглощения 0,42eV (≈ 3400 $см^{-1}$), которая не меняет своего спектрального положения при варьировании диаметра сфер. Эта линия имеет примесную природу.

Кроме нее на фоне монотонно меняющегося пропускания наблюдается более широкая линия, спектральное положение которой зависит от диаметра SiO_2-сфер. При измерении в параллельном световом пучке ее полуширина составляет 50 нм. Если же спектры регистрируются с помощью микроскопа, то полуширина возрастает до 90 нм, что объясняется наличием угловой зависимости спектрального положения у данного минимума пропускания. [4]

2 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

2.1 Послойное осаждение

Послойное осаждение относится, это последовательное осаждение противоположно заряженных полимеров на подложки посредством электростатических взаимодействий. Рисунок 7 иллюстрирует формирование полых микросфер SiO_2 через электростатическое воздействие отрицательно заряженных наночастиц SiO_2 на положительно заряженные полимеры. [6]

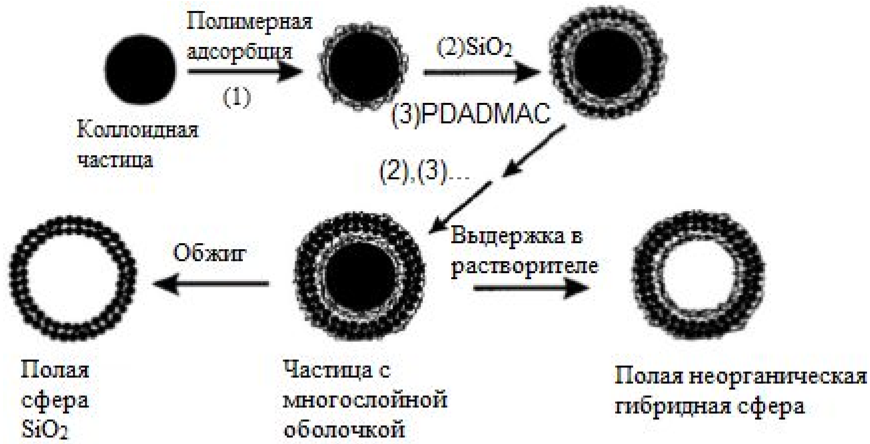


Рисунок 7 – Общая схема синтеза полых частиц методом послойного осаждения [5]

Рассмотрим послойное осаждение на примере SiO_2. Одна из вариаций метода подробно описана группой ученых (Rachel A. Caruso, Andrei Susha, Frank Caruso) института частиц и поверхностей Макса Планка («Max Planck Institute of Colloids and Interfaces»). Название работы: Многослойные титановые, кремниевые, лапонитовые наночастицы на шаблонах полистирола и получение неорганических полых сфер (Multilayered Titania, Silica, and Laponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres). [5]

Формирование частиц ядро – оболочка происходит по следующему механизму, на отрицательно заряженные сферы полистирола (PS), сначала осаждают положительно заряженный полимер PDADMAC (Поли (диаллилдиметиламмоний хлорид) (Poly (diallyldimethylammonium chloride))), затем отрицательный полимер (PSS), затем PDADMAC, в общей сложности три слоя (PE3), что дает положительный заряд на поверхности такой частицы. Процедура осаждения многослойных полиэлектролитов на частицы выглядит следующим образом: 0,5 мл раствора полиэлектролита (1 мг·мл-1 в водном растворе 0,5 М NaCl) добавляют в 0,2 мл раствора латекса (2,5 масс. % диспергированных в 0,3 мл воды). Время выдержки этих растворов 20 мин. Затем проводят процедуру чистки, которая состоит в центрифугировании (8000 оборотов в течение 10 мин), мытье, повторном диспергировании (в воде или 0,5 М NaCl). Цикл очистки повторяется три раза после осаждения каждого слоя. После окончательной промывки, частицы повторно диспергировали в 0,5 мл воды. Этот процесс повторяется, пока требуемое количество слоев полиэлектролитов не будет осаждено. [5]

Процесс формирования многослойных структур отличается в зависимости от того, какую оболочку необходимо получить. Продолжим рассматривать SiO_2. Во всех этапах осаждения был использован 2 мас.% раствор диоксида кремния. Здесь впервые были адсорбированы (после частиц 40-50-нм) самые большиее частицы SiO_2 (70-100 нм), а затем более мелкие частицы (10-20 нм). За время адсорбции (15 мин) происходит осаждение наночастиц. Для осаждения частиц в течение 5 мин проводилось центрифугирование со скоростью 4000 об/мин для осаждения частиц, покрытых латексом, до циклов мытья/диспергирования. Была использована одна прослойка PDADMAC, с временем адсорбции 20 мин, с последующей промывкой и диспергированием, что предшествовало следующему слою адсорбации меньших наночастиц SiO_2. [5]

Как только core-shell частицы были проанализированы, и удовлетворительное покрытие образцов (Шаблонов, эталонов) было достигнуто, образцы были приготовлены к обжигу при температуре 500 °C. Образцы были высушены на стеклянных пластинках, а затем нагреты в рампе при 15 K min-1 до максимальной температуры в N_2 атмосфере. Через 4 часа N_2 заменяют на O_2 и нагревают в течение 8-ми часов при температуре 500 °C. После чего образцы охлаждают потоком кислорода. [5]

2.2 Прямое химическое осаждение

Процесс прямого химическое осаждения состоит в осаждении оболочки материалов или исходных частиц на шаблон с помощью различных химических или физических взаимодействий с шаблоном. Осаждение обычно сопровождается последующей обработкой (обычно прокаливанием), чтобы получить компактные раковины. Полые сферы необходимого оксида металла (SiO_2, TiO_2, ZrO_2) подготавливаются путем контролируемого гидролиза прекурсорных частиц металла с частицами шаблона, с последующим удалением шаблонных частиц. На рисунке 8 приведена общая схема синтеза полых частиц с помощью прямого химического осаждения. [6]

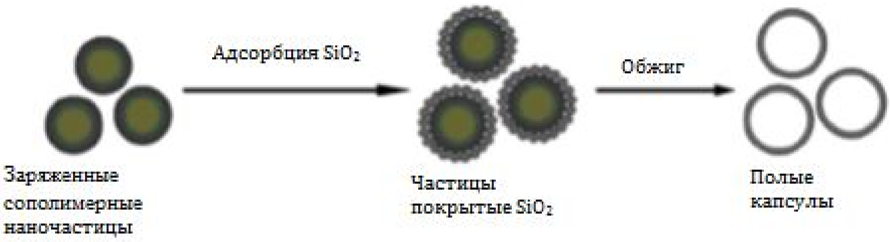


Рисунок 8 – Общая схема синтеза полых частиц методом химического осаждения [7]

Рассмотрим синтез полых капсул SiO_2 с помощью реализации метода химического осаждения, учеными Yu Lu, Joe McLellan, Younan Xia, факультета материаловедения и инжиниринга, института химии, Вашингтонского университета (Department of Materials Science and Engineering and Department of Chemistry, University of Washington). Название работы: Синтез и кристаллизация гибридных сферических коллоидных сфер, на основе полистироловых ядер и кремниевых оболочек (Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells). [7]

Поверхность гранул PS может быть непосредственно покрыта конформной оболочкой, обычно для этого используют гидролиз TEOS (Tetraethyl orthosilicate (Тетраэтоксилан)) и работа золь-гель технологии относительно аморфного кремнезема. В типичном синтезе, 0,5 мл суспензии гранул полистирола (2.6 масс. %) разбавляют 3,5 мл дистиллированной воды и 20 мл изопропилового спирта. При перемешивании магнитной мешалкой, в реакционную смесь добавляют 0,5 мл раствора аммиака и различные количества TEOS. В течении трёх часов при постоянном перемешивании, смесь полностью прореагирует. Наконец, частицы ядро-оболочка отделяют от реакционной среды путем центрифугирования при 3500 оборотах в минуту, дважды промывают изопропиловым спиртом и вновь диспергируют в дистиллированной воде для дальнейшего использования. Из-за присутствия отрицательных зарядов на поверхности оболочек кремнезема, частицы ядро-оболочка могут образовывать стабильные суспензии в водной среде без добавления поверхностно-активных веществ. [7]

Кристаллизацию проводили в жидкостной ячейке, которая была построена с помощью сэндвич прокладки, вырезанной из Mylar пленки, между двух плоских стеклянных подложек. Небольшое отверстие (примерно 3 мм в диаметре) было создано в верхней части подложки, путем сверления инструментом с алмазным покрытием, а затем стеклянная трубка (примерно 6 мм в диаметре) была прикреплена к отверстию, с помощью эпоксидного клея. Поверхности обеих стеклянных подложек обрабатывали кислородной плазмой в течение нескольких минут, чтобы добиться гидрофильности. С помощью водной дисперсии, коллоидные частицы ядро-оболочка, загоняют в стеклянную трубку шприцом. После стеклянная трубка была герметизирующей пленкой, упаковку получившихся ячеек помещали сверху ультразвукового очистителя, чтобы организовать проникновение коллоидных частиц в кристаллическую решетку. В зависимости от размеров каналов между пленкой и стеклянными подложками, кристаллы размером в несколько квадратных сантиметров могут быть получены в течение 1-10 дней. Если утечка наблюдается в начале эксперимента, упаковку среды для роста кристаллов разбирают и после промывки дистиллированной водой, можно использовать повторно. На рисунке 9 представлена общая схема синтеза частиц ядро-оболочка, методом химического осаждения.

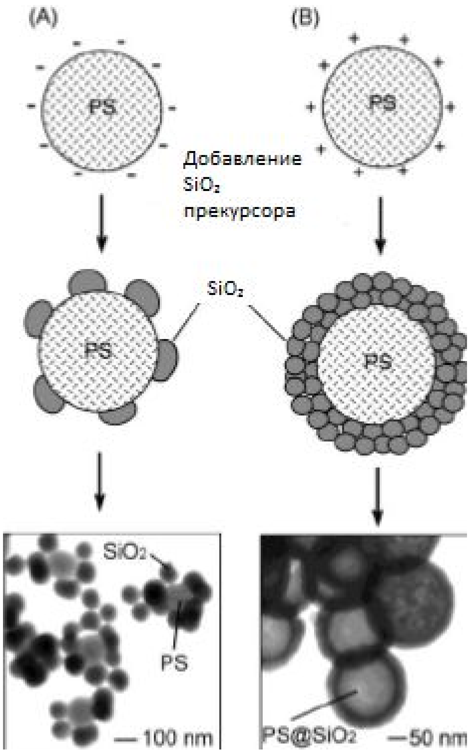


Рисунок 9 – Общая схема синтеза частиц ядро-оболочка, методом химического осаждения [7]

После того, как кристалл вырастает до размеров приемлемых для проведения спектральных исследований, избыток водной дисперсии коллоидных частиц из трубки удаляют. При необходимости, образец можно высушить от растворителя (воды) при комнатной температуре. [7]

Коллоидные частицы ядро-оболочка могут быть легко преобразованы в полые сферы SiO_2, с контролируемыми размерами пустот и толщин стенок путем выборочного удаления ядра – PS. Данные исследователи предлагают два способа получения сфер и оба являются продуктивными.

В первом способе, ядра PS селективно удалялись путем прокаливания образца в воздушной среде при 450°C, в течение 1 часа. В дополнение, к выгоранию PS в диоксид углерода и паров воды, можно также наблюдать, что макромолекулы PS термически разлагаются на короткие цепочки, которые являются достаточно летучими, чтобы покинуть капсулы SiO_2.

Второй метод основан на селективном растворении PS в хорошем органическом растворителе, таком как толуол или этилацетат. Предыдущие исследования показали, что SiO_2 оболочки, полученные с использованием гидролиза TEOS, были очень пористыми. Размер таких пор, а также возможно трещин, достаточен для того, чтобы длинные макромолеклярные цепочки PS, могли диффундировать сквозь относительно толстые оболочки диоксида кремния. В результате, ядра PS могут быть вытравлены в толуоле, а непосредственно оболочка, которая образует капсулу, имеет приемлемую морфологию. [7]

2.3 Метод Стёбера для получения полых сферических частиц

Метод Стебера отличается своей простотой и эффективностью. Наиболее вероятен тот факт, что экспериментальная часть нашего исследования будет осуществлена с помощью этого метода. Рассмотрим метод контроля роста более подробно. Данный метод позволяет получать капсулы правильной геометрии размерами от 10 до 600 нано метров. Таких результатов удается достичь, всего лишь изменяя концентрации реактивов в системе вода\этанол\TEOS. Это преимущество является очень важным, так как свойства полученных частиц сильно зависят от их размера, а также от размерного распределения.

В 1968 году, Стебер, а также другие ученые, описали метод синтеза сферических наночастиц SiO_2, из водно-спиртовых растворов алкоксида кремнезема и гидроксида аммония в качестве катализатора. Размер частиц варьировался в зависимости от применяемого алкоксида и спирта. Они сообщили, что наименьшие частицы были получены в случаи использования метанола как растворителя, и в связи с увеличением длинны спиртовой цепочки, размер частиц увеличивается от 50 нм до 1 мкм. В различных статьях публикуется, что от выбора реактивов и условий протекания реакции, очень сильно зависит размер частиц и их форма. В настоящее время известно, что на конечный размер частиц, их правильную сферическую форму, распределение по размерам (переход от монолитов к дискретным частицам), наибольшее влияние оказывают следующие факторы: относительные концентрации TEOS, гидроксида амония, воды, спирта и растворителя, помимо зависимости от концентрации реактивов, размер зависит от температуры реакции и скорости подачи реактивов.

Различные исследователи пытались контролировать рост по-разному, одни добавляли новые базовые реактивы в уже протекающую реакцию, другие меняли pH, добавляли сторонние реактивы, например, ПАВ, заменяли шаблоны, меняли среду протекания реакции, условия. Однако некоторые подходы показали свою несостоятельность, ввиду уровня сложности, который не соответствовал эффективности вмешательства.

С другой стороны, Матсуока и др. сообщают, что размер частиц непосредственно связан с процессом образования первых слоев оболочки. Если образование первых слоев, которое определяется как реакция между двумя мономерами, протекает очень быстро, то реакции второго порядка протекают значительно медленнее реакций первого, что нарушает конечную морфологию капсулы, ибо рост не равномерный. В условиях низкой концентрации гидролизованных мономеров (ограниченный гидролиз) и в присутствии уже выросших частицы, основной процесс реакции мономеров преобладает над гидролизом. В другой крайности, когда скорость гидролиза быстрее, чем скорость мономерной реакции, повышенная концентрация гидролизованных мономеров должен приводить к более высокой скорости образования, что в свою очередь ведет к быстрому завершению процесса роста, что в свою очередь дает мелкие капсулы. Становится ясно, что процесс гидролиза играет доминирующую роль в процессе образования оболочек.

Результаты экспериментов показывают, что простое изменение соотношения, этанол/вода, способно с высокой степенью контролировать процесс гидролиза. Размеры частиц, которые можно получить, варьируются от 10 до 600 нанометров. [6]

Метод контроля роста предложен и экспериментально подтвержден с точки зрения эффективности S.-B. Roberto и группой других ученых, в работе «Simple Method for the Controlled Growth of SiO_2 Spheres». [9]

На рисунке 10 представлена тройная схема этанол / вода / TEOS, где точки показывают экспериментальные концентрации. Относительный объем воды колеблется от 4% до 86%. Также на рисунке 10 представлены результаты измерений размеров частиц SiO_2, наблюдается хорошее совпадение результатов ПЭМ и DLS измерений

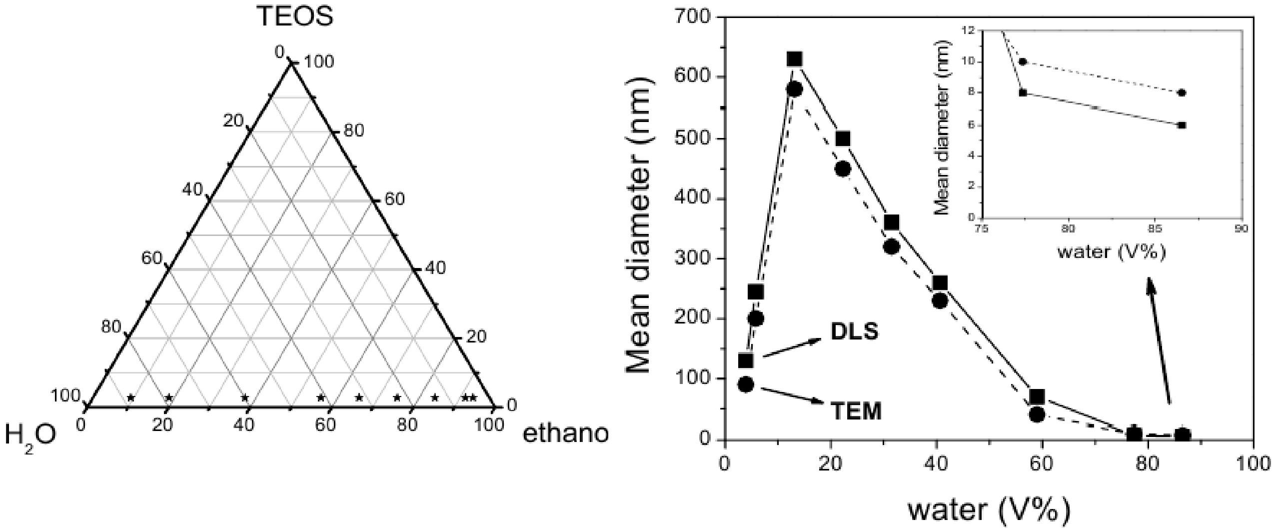


Рисунок 10 - Тройная схема соотношения вода/этанол/TEOS. Результаты ПЭМ и DLS измерений размеров капсул SiO_2, в зависимости от процентного содержания воды [9]

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

3.1 Получение сферических частиц диоксида кремния

Для синтеза сферических частиц диоксида кремния методом Стебера использовали реактивы высокой чистоты: TEOS (99 %), C_2H_5OH (99%), H_2O (деионизированная), NH_4OH (28%)

Образцы готовили следующим образом: (50-x) мл этанола, x мл воды (x = 0,1, 5, 10, 15, 20, 30, 40 и 45), 3,0 мл аммиака в растворе гидроксида и 1,5 мл TEOS смешивают, и перемешивают в течение 1 ч с образованием гомогенного раствора. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. О формировании наночастиц SiO_2, слабая окраска реакционной среды в синий цвет. После того как объекты были синтезированы согласно методике, описанной выше, растворы центрифугировались в течении 3 минут при 3500-4000 оборотов, после чего продукты синтеза помещались в деионизированную воду. Образцы просушивают на воздухе, в течении 24 часов, при комнатной температуре.

Нами были проведены две серии экспериментов по синтезу сферических частиц, по стандартной и модифицированной методикам. Принципиальное отличие между сериями заключается во времени синтеза. Согласно стандартной методике синтез проводится в течении часа, тогда как модифицированная нами методика подразумевала время протекания синтеза равное 45 суткам без последующего центрифугирования. Результаты синтеза исследовались с помощью РЭМ. Важное замечание, синтез проводился в условиях отличных от «чистого помещения». «Чистое помещение (комната)», помещение, где в воздухе поддерживаются в определённом заданном диапазоне размер и число на кубический метр таких частиц, как пыль, микроорганизмы, аэрозольные частицы и химические пары. При необходимости в них также могут контролироваться и другие параметры, например, влажность, давление и температура. Такие помещения как правило строятся и используются так, чтобы свести к минимуму поступление, генерацию и накопление таких частиц внутри помещения.

Чистым помещением или чистой комнатой называется помещение, в котором счётная концентрация взвешенных в воздухе (аэрозольных) частиц и, при необходимости, число микроорганизмов в воздухе поддерживаются в определённых пределах. Под частицей понимают твердый, жидкий или многофазный объект, или микроорганизм с размерами от 0,005 до 100 мкм. При классификации чистых помещений рассматривают частицы с нижними пороговыми размерами от 0,1 до 5,0 мкм. Ключевым фактором является то, что чистые помещения характеризуются именно счётной концентрацией частиц, то есть числом частиц в единице объема воздуха, размеры которых равны или превышают определённую величину (0,1; 0,3; 0,5 мкм и т. д.). Этим они отличаются от обычных помещений, в которых чистота воздуха оценивается по массовой концентрации загрязнения в воздухе. Отсюда вытекают особенности поддержания и определения показателей чистоты, специфические требования к контрольным приборам, счетчикам частиц в воздухе и пр. [10]

Данный аспект вносит очень важную корректировку относительно чистоты продуктов. Дело в том, что размеры полученных частиц могут существенно отличаться от прогнозируемых, в виду того, что в растворе появляются центры конденсации/прекурсоры – пыль. Также это означает то, что полученные частицы могут не быть полыми или иметь не правильную форму.

Важен тот факт, что исследование морфологии проходило с помощью разных растровых электронных микроскопов.

3.2 РЭМ – принцип работы и особенности

Для исследования результатов синтеза использовался растровый электронный микроскоп Hitachi S-3400N и Hitachi TM-1000 работающий в режиме низких ускоряющих напряжений, что позволяет не использовать напыление металлов на исследуемый диэлектрик или полупроводник.

Оценка морфологии продуктов синтеза была выполнена с помощью растровой электронной микроскопии. Растровый электронный микроскоп (далее РЭМ), это прибор, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Разрешающая способность РЭМ ограничена длинной волны фотона видимого света. Ввиду сильного рассеяния электронного пучка в нормальных атмосферных условиях, исследование проводится при давлении 10^{-5} Торр. Электронный пучок от источника электронов специальной конденсорной системой формируется в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр, аналогичный телевизионному растру. На рисунке 11 представлена принципиальная схема устройства РЭМ.

Рисунок 11 – Принципиальная схема РЭМ

В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца. Таким образом можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности. Электроны зонда (пучка) взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодолюминесценция) и т. д. Эти сигналы используются для получения различной информации, в том числе изображения как такового.

РЭМ способен работать в нескольких режимах:

1) режим регистрации отраженных электронов – позволяет получать изображения топографии поверхности, изображение в композиционном контрасте и темном поле, а также позволяет получить информацию о составе приповерхностного слоя образца, основываясь на распределении электронной плотности;

2) режим регистрации вторичных электронов – контрастность этого режима сильнее всего зависит от рельефа поверхности. Вторичные электроны являются основным сигналом для построения топографической карты образца;

3) элементный микроанализ – основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения;

4) режим низких ускоряющих напряжений – данный режим подразумевает использование ускоряющего напряжения порядка 200 вольт, что позволяет достичь баланса между электронами, эмитированными мишенью и электронами зондового пучка, это в свою очередь позволяет избежать необходимости особым образом подготавливать диэлектрики и полупроводники для анализа. [11][12]

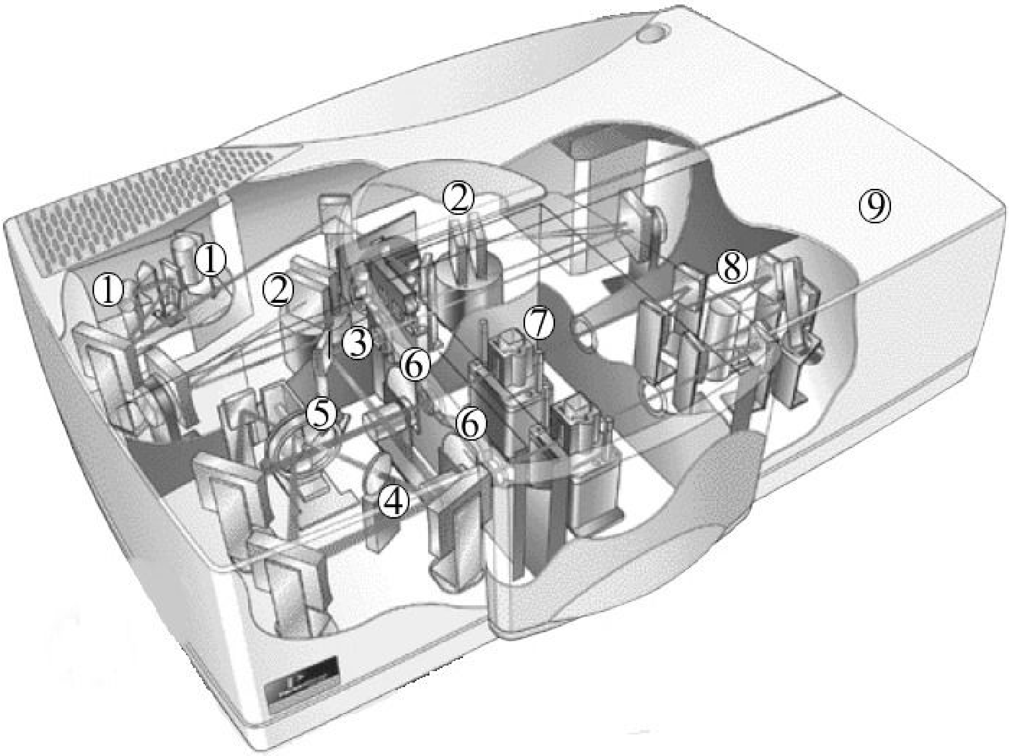
3.3 Метод рентгеноструктурного анализа

Рентгеновский структурный анализ – это методы исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Рентгеноструктурный анализ наряду с нейтронографией и электронографией является дифракционным структурным методом. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта в 1912г. немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом. Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещенной за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно — след дифракционного луча, рассеянного кристаллом. [13]

Определение структуры и фазового состава исследуемых образцов проводили в ХТИ на рентгеновских дифрактометрах Philips X'Pert PRO MRD (V = 40 кВ, I = 40 мА, Cu$K\alpha$) методом Дебая-Шеррера.

3.4 Установка для регистрации спектров диффузного отражения

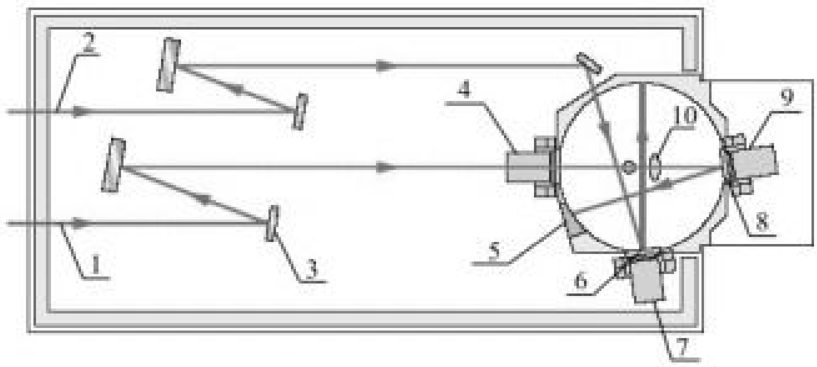
Регистрация спектров диффузного отражения осуществлялась в ХТИ на спектрометре Lambda 950 американской фирмы Perkin Elmer с шагом 5 нм в области 200-2500 нм. Схема измерения данного прибора основана на одновременном сравнении двух монохроматических лучей, исходящих от образца и эталона. Источником света в УФ-области служит дейтериевая лампа, а в видимой и ближней ИК-области – галогенная лампа накаливания, что позволяет производить измерения в широких пределах длин волн. Схема устройства приведена на рисунке 12.



1 – источники УФ- (дейтериевая лампа), видимого и ИК- (галогенная лампа накаливания) света; 2 – двойная монохроматическая решетка голографирования; 3 – зеркало точной регулировки высоты луча; 4 – деполяризатор; 5 – прерыватель, обеспечивающий разделение луча для эталона и образца; 6 – развязки для лучей с эталона и образца; 7 – камера исследования коэффициента пропускания;
8 – высокочувствительный фотоумножитель и PbS Пельтье детектор;
9 – камера исследования коэффициента диффузного отражения.

Рисунок 12 – Схема хода лучей в спектрометре Lambda 950

Непосредственная регистрация коэффициента диффузного отражения образцов происходит в интегрирующей сфере диаметром 150 мм, внутренняя поверхность которой покрыта слоем $BaSO_4$ с высокой отражательной способностью. Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра Lambda 950 представлена на рисунке 13.

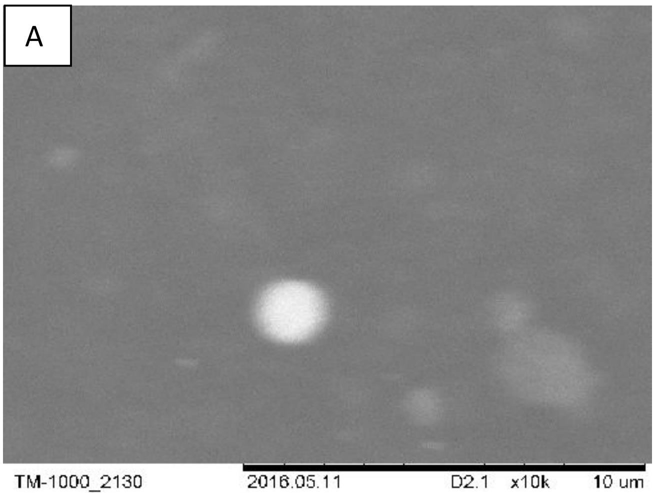


1 – луч с образца; 2 – луч с эталона; 3 – зеркало; 4 – держатель образца для пропускания; 5 – световая ловушка; 6 – эталон; 7 – держатель эталона; 8 – образец; 9 – держатель образца для отражения; 10 – детектор.

Рисунок 13 – Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра Lambda 950

4 СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Ожидаемый диаметр частиц для образца 1, с нулевым содержанием воды, составляет порядка 100 нм. Микроскоп с помощью которого проводилось исследование позволяет работать без металлического напыления с диэлектриками и полупроводниками, однако обладает низким разрешением, ввиду чего исследование не является корректным. Были обнаружены частицы, форма которых напоминает сферическую, однако четкие очертания отсутствуют. Результат синтеза можно наблюдать на микрофотографии (рисунок 14 и 15).



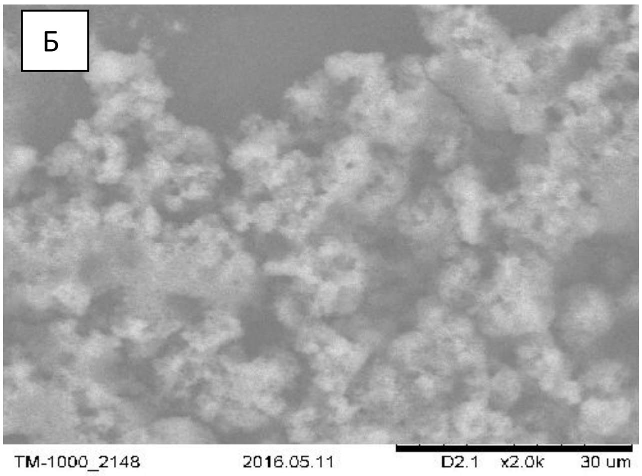


Рисунок 14 – РЭМ фотография образца №1 H_20 – 0 мл (А) и №2 H_20 – 5 мл

Во многих образцах обнаружены объекты, предположительно являющиеся агломерациями сферических частиц диоксида кремния. Размеры агломераций варьируются от 15 до 30 микрометров, а также более.

Также была проведена серия экспериментов по синтезу частиц с увеличенным временем синтеза. Ввиду увеличенного времени синтеза, экспериментальные результаты значительно отличаются от прогнозируемых и полученных с помощью стандартной методики. По большей части это касается размеров частиц, нежели их морфологии. Рассмотрим результаты эксперимента.

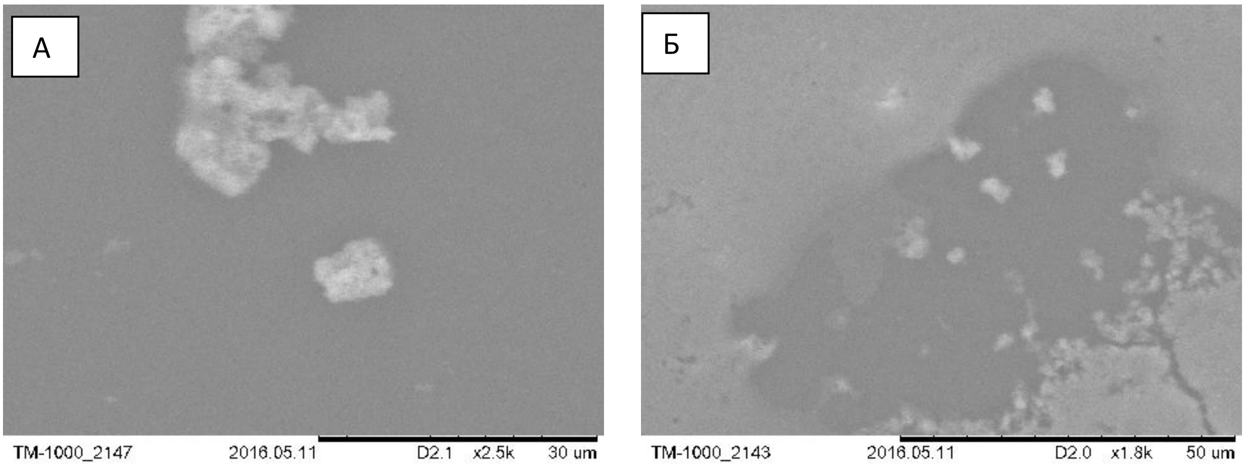


Рисунок 15 – РЭМ фотография образца №3 $H_2$0 – 10 мл (А), № 4 $H_2$0 – 15 мл

Ожидаемый диаметр частиц для образца 1, с нулевым содержанием воды, составляет порядка 100 нм, однако полученные частицы имеют размеры в пределах от 2 до 12 микрометров, что в несколько десятков раз больше ожидаемого результата. Данный результат можно назвать условно удовлетворительным, так как полученные частицы все же имеют сферическую форму несмотря на нарушение условий проведения эксперимента. Данный факт говорит о том, что реакция синтеза в некотором смысле стабильна на протяжении длительного времени без механической катализации. Результат синтеза можно наблюдать на микрофотографии (рисунок 16).

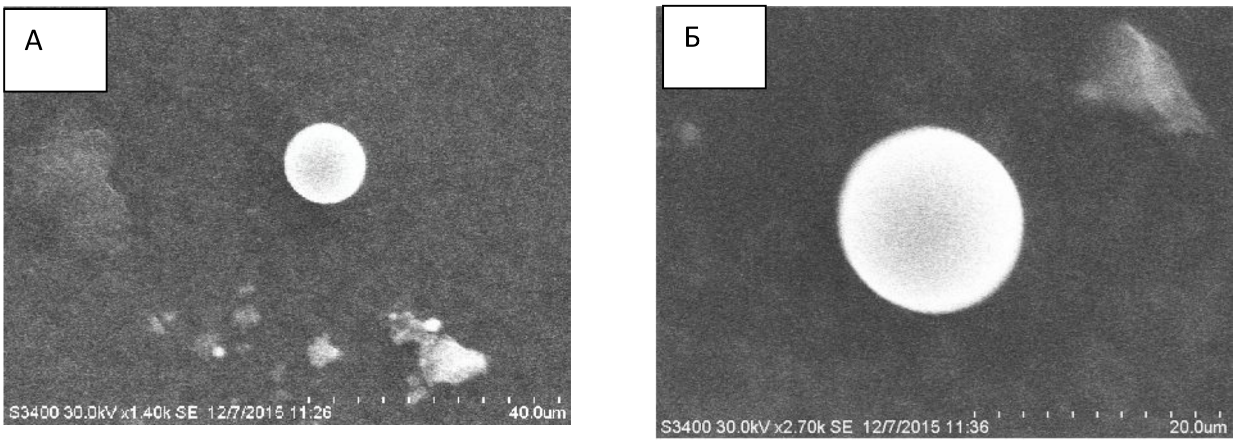


Рисунок 16 – РЭМ фотография образца №1 H_2O – 0 мл (А) и № 2 H_2O – 1 мл (Б)

В образце 2 ожидалось получить частицы диаметром 200-300 нм, однако, как и в первом случаи результат не соответствует ожиданию относительно размера. Полученные частицы имеют диаметр от 5 до 25 микрометров. Встречаются также частицы не сферической формы - эллипсоидной, нарушенной сферической, некоторые частицы похожи на схлопнувшиеся капсулы. Данный факт позволяет сделать предположение о том, что полученные частицы действительно полые, об этом факте можно судить по микрофотографии представленной на рисунке 16.

В образце три предполагалось получить частицы диаметрами 600-700 нм, диаметры полученных частиц варьируются от 4 до 25 микрометров. Частицы с большими диаметрами рассредоточены по поверхности образца. Наблюдается значительное увеличение частиц нарушенной формы по сравнению с предыдущими результатами. Также присутствуют частицы, напоминающие схлопнувшиеся полые капсулы, рисунок 17.

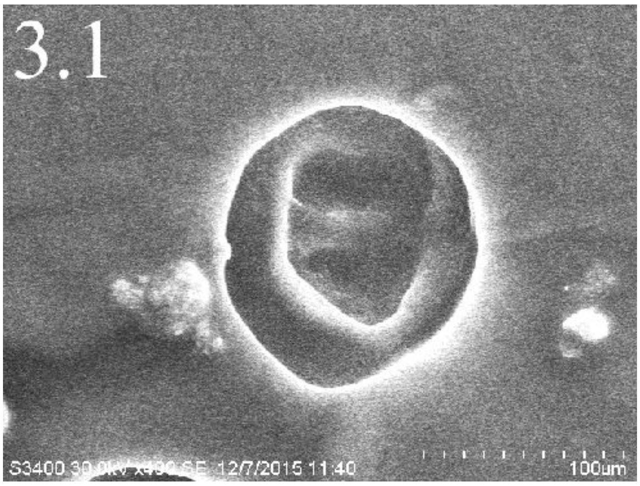


Рисунок 17 – РЭМ фотография образца №3 H_2O – 5 мл

Образец 8. Ожидаемый диаметр частиц 8-10 нм. Частицы сферической формы не обнаружены.

Оценивая данные РФА микропорошков SiO_2, можно заключить, что сферические частицы имеют аморфную фазу SiO_2. Интенсивность пика вблизи 21 ^{0}

у частиц синтезированных методом Стебера составляет 360 сч.имп., тогда для микропорошков 240 сч.имп. Что указывает на наличие у сферических частиц повышения степени упорядочения структуры.

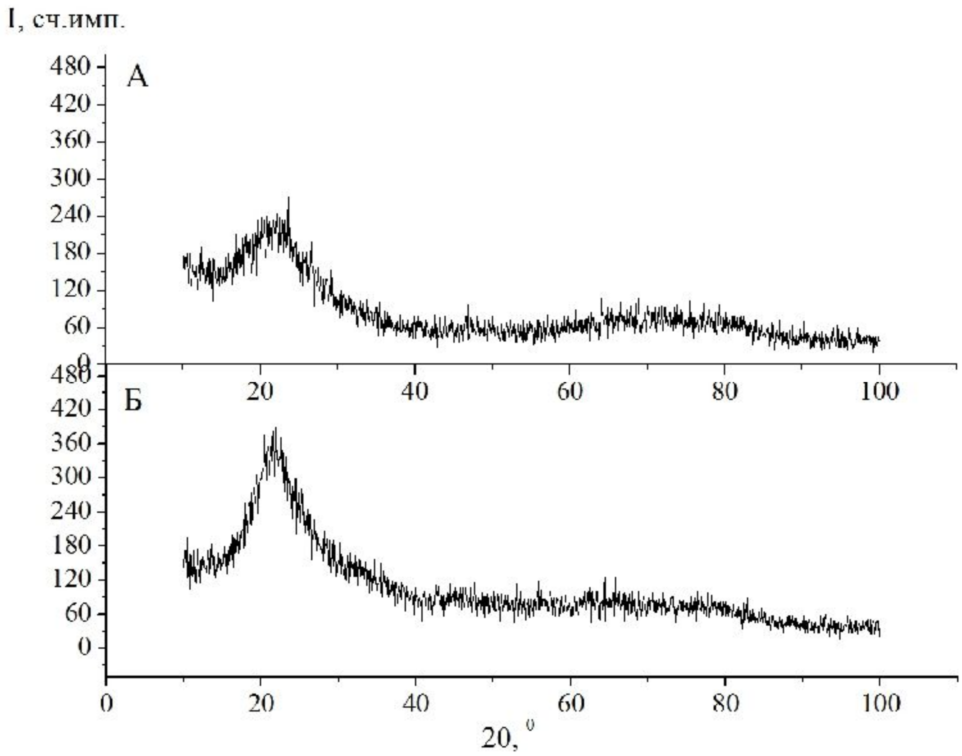


Рисунок 18 – РФА микропорошков (А) и сферических частиц (Б) образец № 1.

Из полученных спектров диффузного отражения следует (рисунок 19), что коэффициент отражения у сферических частиц свыше 90 % в области 300 до 1500 нм, тогда как у микропорошков значения R составляют 85 %. В ИК-области у сферических частиц регистрируются пики резкого уменьшения коэффициента отражения, которые могут быть обусловлены наличием хемосорбированных газов, поглощающих в этой области спектра. Тогда как у микропорошков такие пики имеют малые значения либо отсутствуют вовсе. В УФ-области у сферических частиц также регистрируются скачкообразные изменения коэффициента диффузного отражения по сравнению с микропорошком, их природа пока неизвестна. Для выявления причин различия оптических свойств сферических частиц и микропорошков проводилось моделирование процессов рассеяния света на сферических частицах.

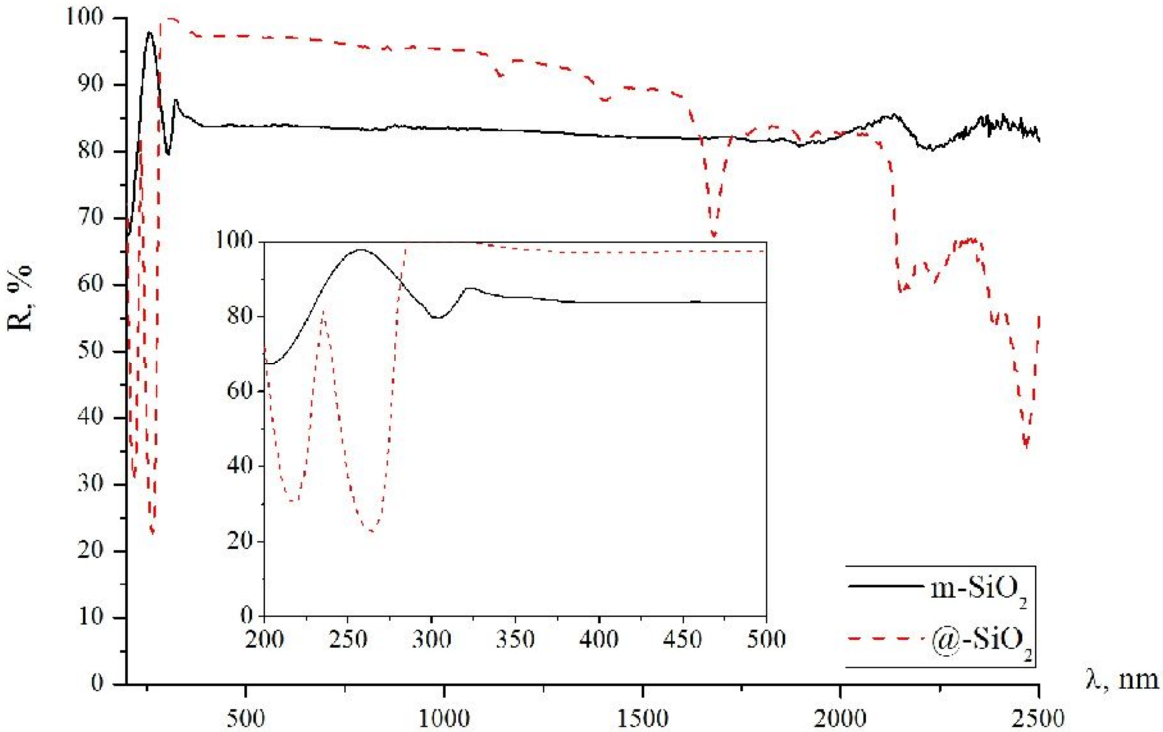


Рисунок 19 – Спектры диффузного отражения микропорошков и сферических частиц, синтезированных методом Стебера (образец №1)

5 МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

5.1 Моделирование рассеяния света на полой капсуле SiO_2

Рассеянием света называется результат падения и отражения света от объекта, сопровождающимся изменением направления отраженного света относительно падающего, проявляющиеся как несобственное свечение объекта рассеяния. Несобственное свечение обусловлено вынужденными колебаниями электронов в атомах, молекулах или ионах рассеивающей среды под действием падающего света. Как показал Л.И. Мандельштам, рассеяние может возникать только в оптически неоднородной среде, показатель преломления которой нерегулярно изменяется от точки к точке. Примерами таких сред могут служить мутные среды – аэрозоли, эмульсии, коллоидные растворы, лакокрасочные покрытия и прочие среды содержащие мелкие частицы, показатель преломления которых отличается от показателя преломления окружающей среды. [22]

В случаи оптически однородной среды рассеяние света отсутствует, так как для всех направлений, отличных от направления первичного пучка света, вторичные волны взаимно погашаются в следствии интерференции.

В случаи оптически неоднородной среды, когда расстояние между малыми неоднородностями среды ведут себя как независимые вторичные источники света. Излучаемые ими волны не когерентны друг относительно друга и при наложении не могут интерферировать, откуда следует тот факт, что оптически неоднородная среда рассеивает свет по всем направлениям.

Рассеяние в оптически неоднородных средах, где размеры неоднородностей не превышают размера длинны волны, называется рассеянием Рэлея или эффектом Тиндаля. Рэлеем был установлен закон рассеяния света на мелких сферических частицах: в случаи, если размер рассеивающего объекта $d \leq \lambda/15$, при прочих равных условиях, интенсивность света, рассеиваемого частицей, обратно пропорциональна четвертой степени длинны волны, формула 1:

$$I \sim \lambda^{-4} \quad (1)$$

Ввиду данного эффекта при прохождении реакции по синтезу полых капсул SiO_2, реагирующая среда окрашивается в слабый голубоватый цвет, что свидетельствует о возникновении неоднородностей размером, удовлетворяющим Рэлеевскому рассеянию. В случаи рассеяния естественного света, интенсивность света I_θ, рассеянного под углом θ к направлению первичного пучка, в зависимости от угла, формула 2:

$$I_\theta = I_{\pi/2}(1+\cos^2\theta), \quad (2)$$

где $I_{\pi/2}$ – интенсивность света, рассеиваемого перпендикулярно направлению первичного пучка. Зависимость имеет вид симметричной индикатрисы. [18]

С увеличением размера d рассеивающей неоднородности, зависимость интенсивности I_θ от угла θ имеет сложную форму – не симметричная индикатриса, с преобладанием интенсивности рассеяния вперед ($\theta<\pi/2$). Это явление называется эффектом Ми. В рамках теории Густава Ми, вторичные волны называются парциальными волнами Ми. Плоскую электромагнитную волну, облучающую сферу, можно представить, как суперпозицию сферических волн, выходящих из центра сферы. Каждая из этих элементарных волн поляризует сферу и возбуждает в ней вторичную волну, которая излучается сферой. Эти вторичные волны и образуют рассеянный свет. Амплитуда, фаза и поляризация вторичной волны являются сложными функциями двух параметров, $\rho=ka$ (a - радиус частицы, k - волновое число) и мнимого показателя преломления $n=n'-i\chi$, где n‘ – вещественный показатель преломления, χ – показатель поглощения). Полная интенсивность рассеянного света определяется суммой бесконечного числа парциальных волн. В рамках этой теории, базисно рассматривается проекция полей на углы сферической системы координат, формула 3:

$$
\begin{cases}
E_{\varphi'} = \dfrac{\lambda'}{2\pi}\dfrac{e^{-\frac{i2\pi r}{\lambda'}}}{r}\sum_{\nu=1}^{\infty}\left\{\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{1}{\sin\theta'}\dfrac{\partial P_\nu}{\partial\varphi'} - \dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{\partial R_\nu}{\partial\theta'}\right\}; \\
E_{\theta'} = \dfrac{\lambda'}{2\pi}\dfrac{e^{\frac{-i2\pi r}{\lambda'}}}{r}\sum_{\nu=1}^{\infty}\left\{\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{\partial P_\nu}{\partial\theta'} + \dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{1}{\sin\theta'}\dfrac{\partial R_\nu}{\partial\theta'}\right\}.
\end{cases}, \quad (3)
$$

где: $E_{\varphi'}, E_{\theta'}$ – проекции полей на угловые координаты сферической системы координат;

ν – номер парциальной волны;

$\lambda' = \frac{2\pi}{k_a}$ – длинна волны падающего света во внешней среде;

$\theta,\ \varphi,\ r$ – координаты сферической системы координат, a_ν и p_ν – коэффициенты характеризующие интенсивность возбуждения соответствующей парциальной волны, формула 4:

$$
\begin{aligned}
&P_\nu(\theta',\varphi')=\prod\nolimits_\nu(\upsilon)\cos\theta' \\
&R_\nu(\theta',\varphi')=\prod\nolimits_\nu(\upsilon)\cos\varphi'\sin\theta',
\end{aligned} \quad (4)
$$

где P_ν, R_ν – некоторые функции учитывающие полиномы Лежандра (решения дифференциального уравнения второго порядка для потенциалов).[18][19]

Согласно данным о спектральном распределении интенсивности Солнечного излучения за пределами атмосферы Земли – рисунок 20, имеет смысл моделировать рассеяние на сферической частице наиболее интенсивных длин волн: 250, 300 нм и далее до 800 с шагом 50 нм. [20]

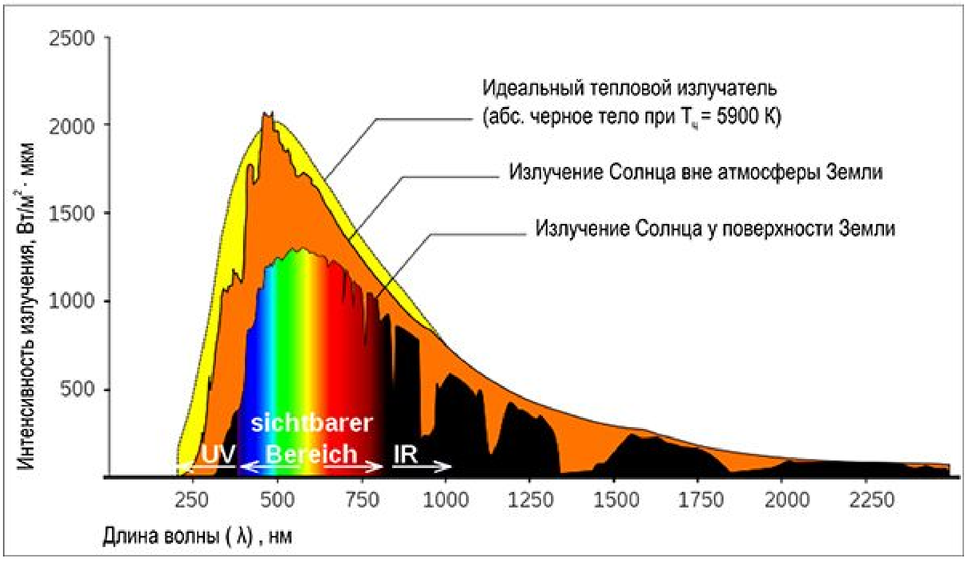


Рисунок 20 – Спектральное распределение интенсивности Солнечного излучения

Моделирование проводилось в среде COMSOL Multiphysics 5.2(trial). Данная среда является мощным средством моделирования различных процессов, в том числе сложных, в которых требуется осуществлять переход от одного физического раздела к другому, что отражено в названии. В процессе моделирования COMSOL использует метод конечных элементов, данный метод широко применяется в решении дифференциальных и интегральных уравнений в частных производных, которые зачастую возникают при решении прикладных задач физики. Идея метода состоит в том, чтобы разбить область решения ДУ на конечное число элементов (построить сетку). Пример такого разбиения в контексте моделирования рассеяния Ми на полой капсуле SiO_2 представлен на рисунке 21. В каждом числе элементов выбирается произвольная аппроксимирующая функция, за пределами элемента функция равна нулю. Зачастую элементарным элементом является тетраэдр. Значения функций на границах элементов являются решением задачи и подлежат отысканию. Коэффициенты аппроксимирующих функций обычно ищутся из условия равенства значения соседних функций на границах между элементами (в узлах). Затем эти коэффициенты выражаются через значения функций в узлах элементов. Составляется система линейных алгебраических уравнений. Количество уравнений равно количеству неизвестных значений в узлах, на которых ищется решение исходной системы, прямо пропорционально количеству элементов и ограничивается только возможностями ЭВМ. Так как каждый из элементов связан с ограниченным количеством соседних, система линейных алгебраических уравнений имеет разрежённый вид, что существенно упрощает её решение.

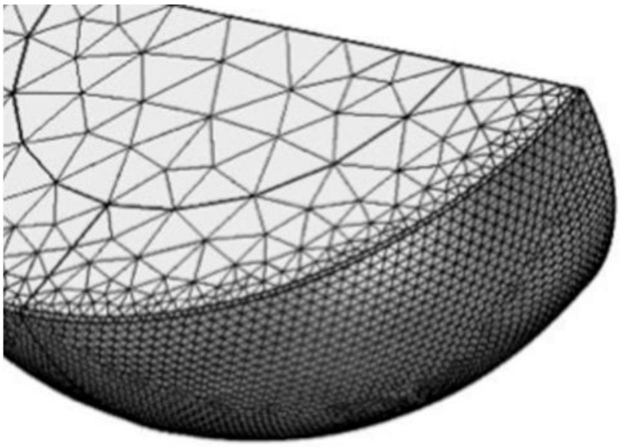


Рисунок 21 – Пример построения сетки методом конечных элементов

Если говорить в матричных терминах, то собираются так называемые матрицы жёсткости (или матрица Дирихле) и масс. Далее на эти матрицы накладываются ГУ (например, при условиях Неймана в матрицах не меняется ничего, а при условиях Дирихле из матриц вычёркиваются строки и столбцы, соответствующие граничным узлам, так как в силу краевых условий значение соответствующих компонент решения известно). Затем строится система ЛУ и решается одним из известных методов. [21]

Условия моделирования:

1) размеры частиц – 100, 500, 1000 нм;

2) тип рассеяния – рассеяние Ми;

3) длины волн падающего света – 250 до 800 нм с шагом 50 нм

4) толщина слоя SiO_2 – 7 нм;

5) интенсивность падающего излучения 2500 Вт/м^2;

6) материал полости – O_2.

Ввиду сферической симметрии объекта рассеяния, в целях упрощения моделирования был выбран сегмент сферы, составляющий ¼ от номинального объема.

На рисунке 22 приведено сравнительное изображение поверхностного распределения поглощенного излучения полой капсулой SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм соответственно. Как видно, максимальное поглощение не превышает 5 пВт/м^3.

На рисунке 23 приведено сравнительное изображение распределения направленности векторов E и H после отражения излучения капсулой SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм соответственно. Как видно, характер индикатрис рассеяния соответствует рассеянию Ми. С увеличением размера рассеивающей частицы, индикатриса претерпевает сужение по приоритетному направлению рассеяния.

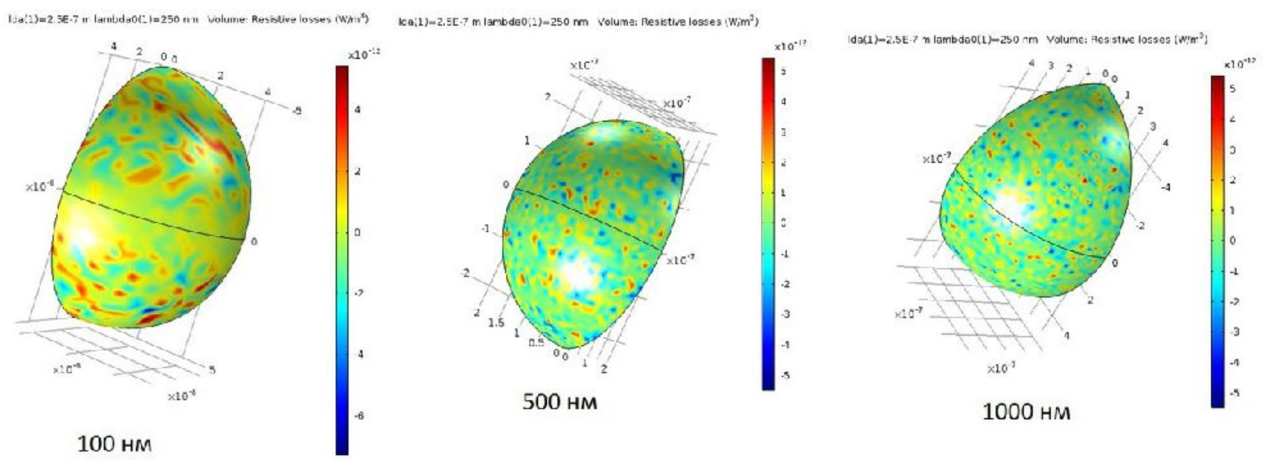


Рисунок 22 – Сравнительное изображение объемного распределения поглощенного излучения полой капсулой SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм соответственно

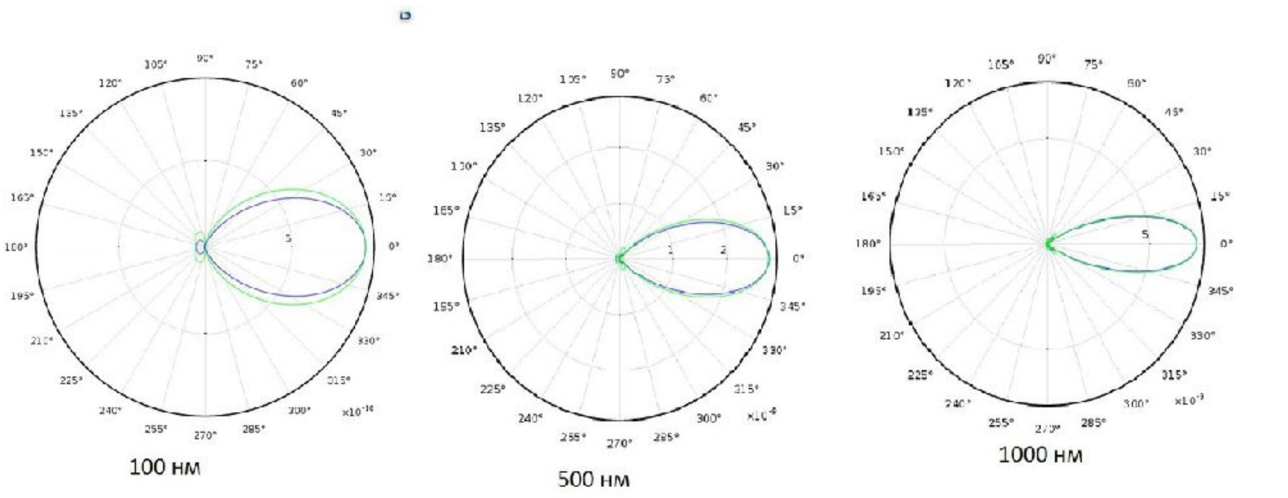


Рисунок 23 – Сравнительное изображение распределения направленности векторов E и H после отражения излучения капсулой SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм соответственно

На рисунке 24 представлено сравнительное изображение распределения поглощенного излучения по длинам волн капсулой SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм соответственно. Как видно, максимальная величина поглощенного излучения не превышает $6 \cdot 10^{-26}$ Ватт для излучения с длинной волны 250 нм, что соответствует ближнему УФ.

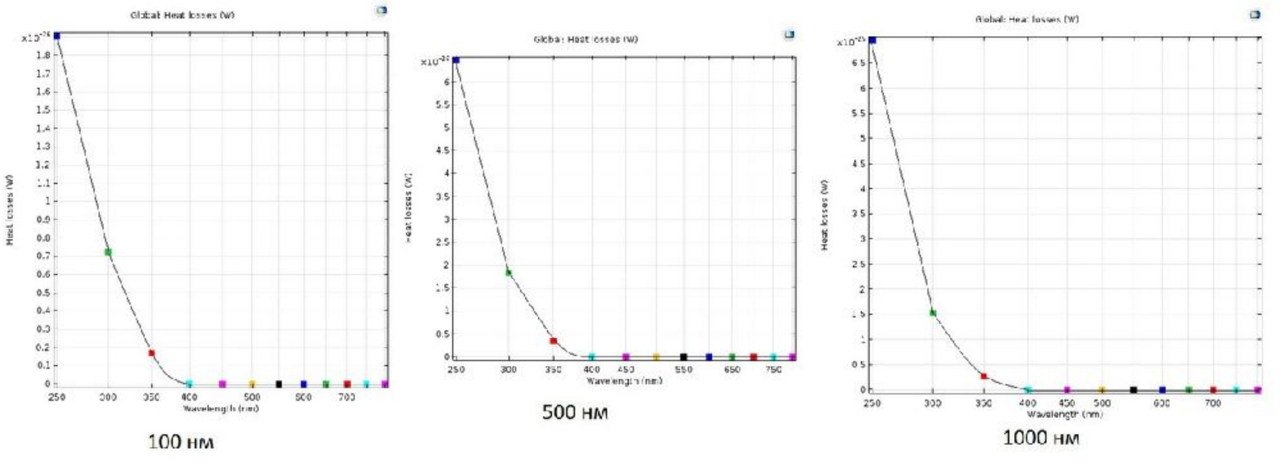


Рисунок 24 – Сравнительное изображение распределения поглощенного излучения по длинам волн капсулой SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм соответственно

На рисунке 25 представлено сравнительное изображение действительной и мнимой частей показателя преломления капсулами SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм.

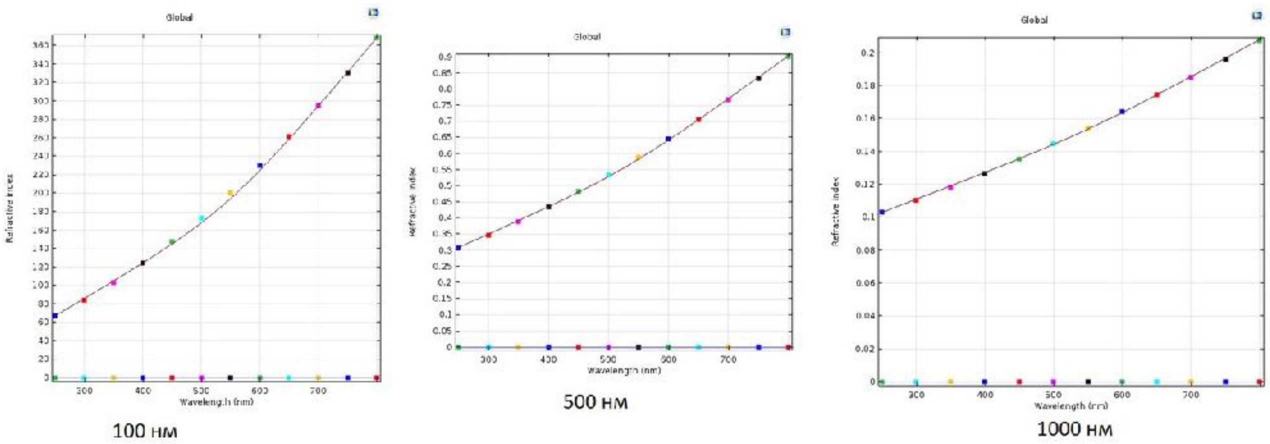


Рисунок 25 – Сравнительное изображение действительной и мнимой частей показателя преломления капсулами SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм

Как видно из рисунка 25, мнимая часть показателя преломления очень близка к нулю, что свидетельствует о том, что практически всё излучение рассеивается, а не поглощается. Действительная часть становится меньше при переходе от меньшей поверхности рассеяния к большей.

На рисунке 26 представлено сравнительное изображения зависимости, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ε излучения от длины волны капсул SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм

Как видно из рисунка 26, мнимая часть диэлектрической проницаемости во всех трех образцах равна нулю, что говорит о ярко выраженных диэлектрических свойствах рассеивающего объекта. Значение действительной части уменьшается с увеличением размера рассеивающей частицы.

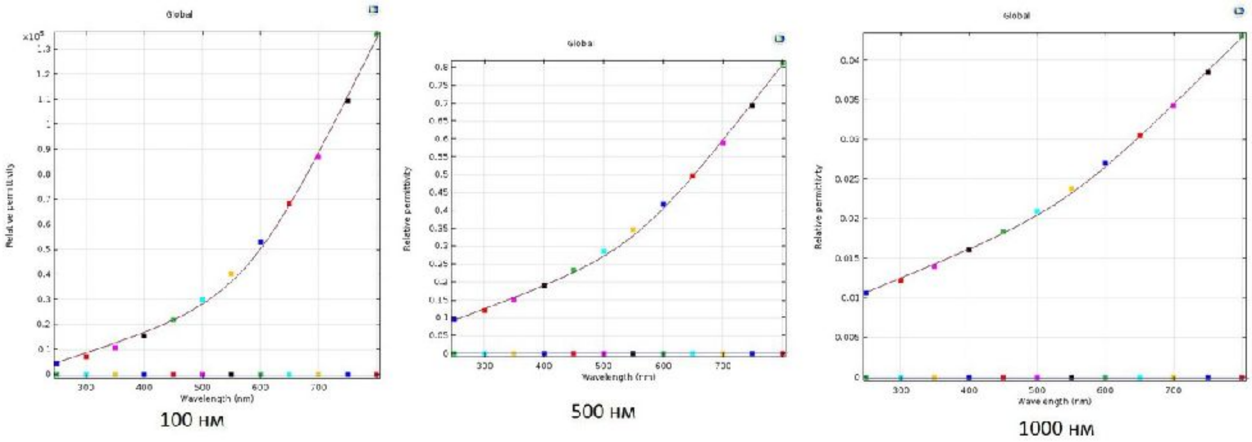


Рисунок 26 – Сравнительное изображения зависимости, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ε излучения от длины волны капсул SiO_2 размерами 100, 500 и 1000 нм

5.2 Моделирование воздействия электронов на полые частицы SiO_2

Для проведения моделирования было использовано программное средство, «Casino» v.3.2. Название программы представляет собой аббревиатуру, «monte CArlo SImulation of electroN trajectory in sOlids», что переводится как, «Моделирование траектории движения электрона в твердых телах, методом Монте Карло». Метод Монте Карло, а вернее группа методов, которые позволяют моделировать случайные величины и процессы, численно интегрировать и решать интегральные уравнения второго рода. [14]

Для расчета ионизационных потерь используется модель Джо-Луо, формула 5: [15]

$$S_{jl}(Z,E) = 785\frac{Z\rho}{AE}\ln\left(\frac{1.166E}{d_1 Z} + d_2\right), \tag{5}$$

где S_{jl} – тормозные потери энергии частицы в единицу длинны пробега в материале мишени (eV/Å);

Z – порядковый номер элемента;

E – энергия в электрон вольтах;

ρ – плотность мишени;

A – атомная масса мишени;

d_1, d_2 – коэффициенты специфичные для каждого элемента (справочные данные).

Для расчета сечения рассеяния используется формула Мотта, формула 6: [16]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Mott} = \frac{\alpha^2}{4E^2 sin^4\theta/2} cos^2\frac{\theta}{2}, \quad (6)$$

где $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Mott}$ – сечение рассеяния пучка электронов;

$\frac{\alpha^2}{4E^2 sin^4\theta/2}$ – скорректированная формула Резерфорда для упругого рассеяния электронов;

$cos^2\frac{\theta}{2}$ – отражает перекрытие волновых функций электрона в начальный и конечный моменты времени.

Моделирование происходило при следующих параметрах:

1) энергия электронного пучка – 100 КэВ;

2) диаметр электронного пучка – 1 нм;

3) возникновение вторичных электронов – нет;

4) размер сфер, составляющих кластер, нм – 100, 500, 1000, 2000;

5) размер кластера, нм – 5000, 25000, 50000, 100000;

6) число элементов кластера – 450 сфер, состоящих из 50 слоев, слой формируется из 9 сфер заданного размера;

7) толщина оболочки сферы 7 нм;

8) материал оболочки SiO_2;

9) число бомбардирующих электронов – 1000;

10) угол падения - 90°;

11) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

Casino предоставляет информацию о траектории электронов, а также примерное значение энергии в каждой точке траектории. Рассмотрим, как изменяется траектория движения частицы, а также её энергия на протяжении пути. На рисунках 27, 28 представлены траектории движения электронов после взаимодействия с мишенью, в виде кластера, состоящего из полых сфер SiO_2. Под кластером понимается ансамбль пигментных частиц в структуре лакокрасочного. Как видно из рисунка 28, элементы кластера свыше 2000 нм не эффективны, так как пигментное покрытие задерживает ионизирующие частицы, что не желательно.

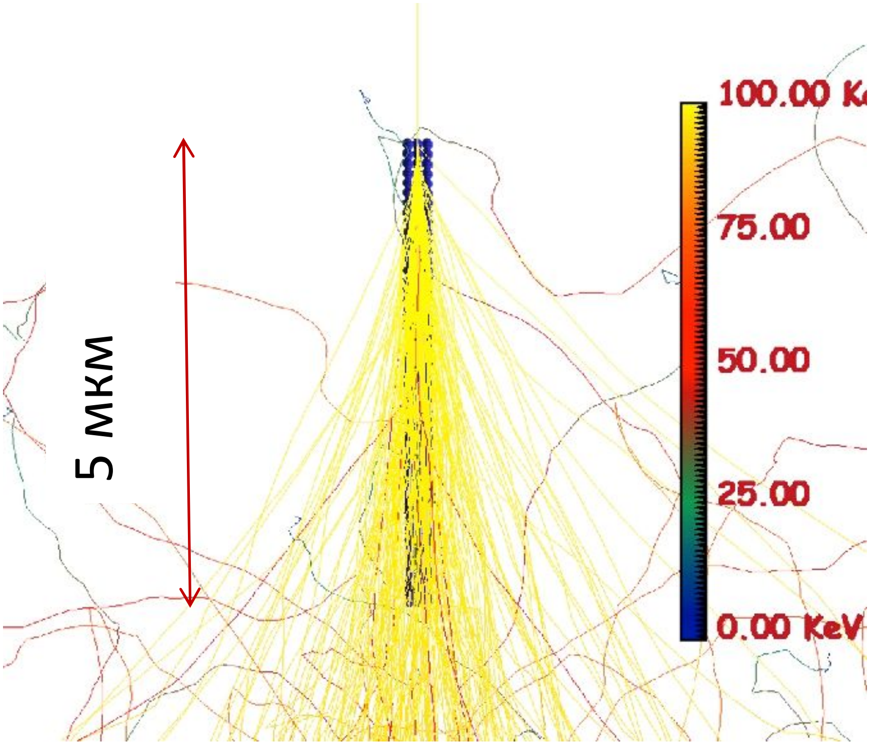


Рисунок 27 – Траектории электронов после попадания в мишень, диаметром 100 нм

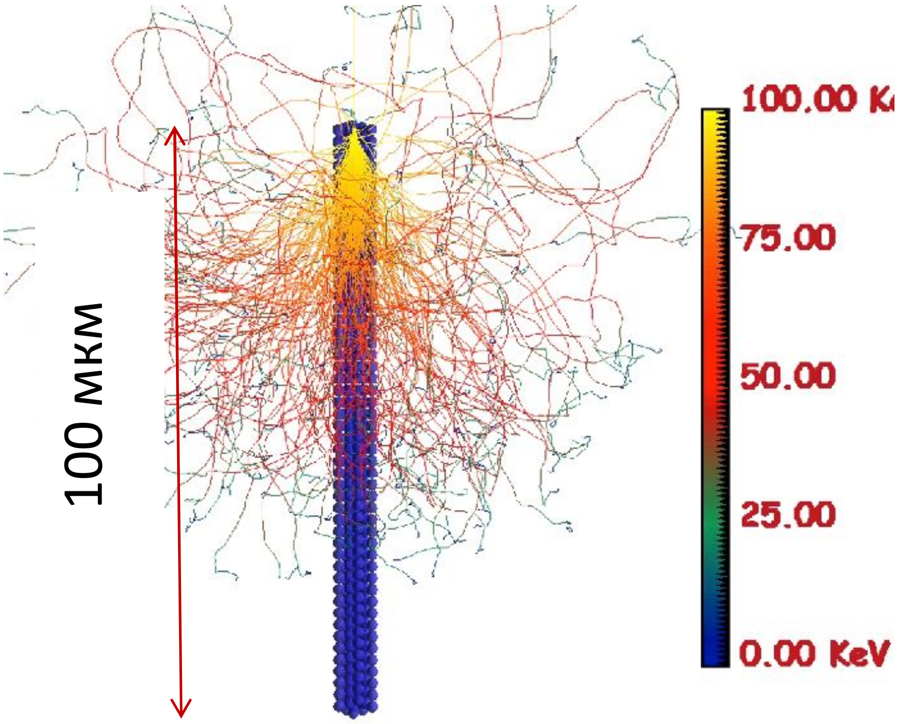


Рисунок 28 – Траектории электронов после попадания в мишень, диаметром 2000 нм

5.3 Моделирование воздействия протонов на кластер полых частиц SiO_2

Для проведения моделирования был использован программный комплекс «SRIM», название является аббревиатурой: «The Stopping and Range of Ions in Matter», что можно перевести как «Торможение и Пробег Ионов в Веществе». В комплекс также входит «TRIM» «Transport of Ions In Matter» - «Транспорт Ионов в Веществе». TRIM позволяет непосредственно задавать параметры и осуществлять моделирование необходимых процессов с ионами различных веществ. Существуют ограничения, фактически моделируется прохождение пучка через отдельные слои, а не сферы в целом. Тем не менее, слои представляют собой сечение сферы через её центр, и программа позволяет рассмотреть траекторию движения в 6 плоскостях. В качестве протона берется положительный ион водорода. Моделирование также основано на применении метода Монте Карло. Расчеты производятся по модели Кинчина и Пиза, формула 7. Данная модель базируется на трех основных положениях:

1) нет аннигиляции частиц;

2) столкновение является упругим;

3) расположение атомов в мишени не является случайным.

Число смещенных атомов определяется следующим образом, формула 8: [16]

$$N_d(P) = \begin{cases} = 0 \\ = 1 \\ = \frac{0,8E_d(P)}{2E_d} \end{cases} \quad \begin{cases} 0 < P < E_d \\ E_d < P < 2,5E_d \\ 2,5E_d < P < P_{max} \end{cases}, \tag{7}$$

$$P_{max} = \frac{E(4m_1m_2)}{(m_1+m_2)}, \tag{8}$$

где E_d – пороговая энергия смещения атома;

P_{max} –максимальная энергия которая может быть передана налетающей частицей с энергией E и массой m_1 атомам мишени с массой m_2;

$E_d(P)$ – энергия повреждения, т.е. энергия, диссипируемая в ядерных столкновениях. [17]

Условия моделирования:

1) энергия протонного пучка – 100 КэВ;

2) диаметр протонного пучка – 1 нм;

3) вещество оболочки сферы – SiO_2;

4) вещество внутри сферы – O_2, газ;

5) размер сферы – 100 нм, 500 нм и далее с шагом в 500 нм, до 10000 нм;

6) число бомбардирующий протонов – 1000;

7) угол падения – 90º;

8) возникновение вторичного излучения – нет;

9) число одновременно отображаемых траекторий – 1000;

10) толщина оболочки сферы – 7 нм;

11) число слоев, формирующих кластер пигментных частиц – 50 (25 сфер) (большее число слоев задать невозможно).

Рассмотрим выходные данные моделирования на примере 100 нм сферы и 10000 нм. Данные размеры выбраны как самый маленький и большой кластер-образующие объекты. На рисунках 29-32 представлены данные для сфер размером 100 нм, а на рисунках 33-36 для сфер 10000 нм:

1) траектория протонного пучка, рисунки 29, 33;

2) удельная ионизация каждого слоя, рисунки 30, 34;

3) относительная энергия ионов, поглощенная атомами каждого слоя, рисунки 31, 35;

4) возникновение вакансий, рисунки 32, 36.

Как видно, с увеличением размера капсул, возрастает степень ионизации полости, которая в свою очередь наполнена кислородом, что логично, так как длинна пробега в веществе увеличивается.

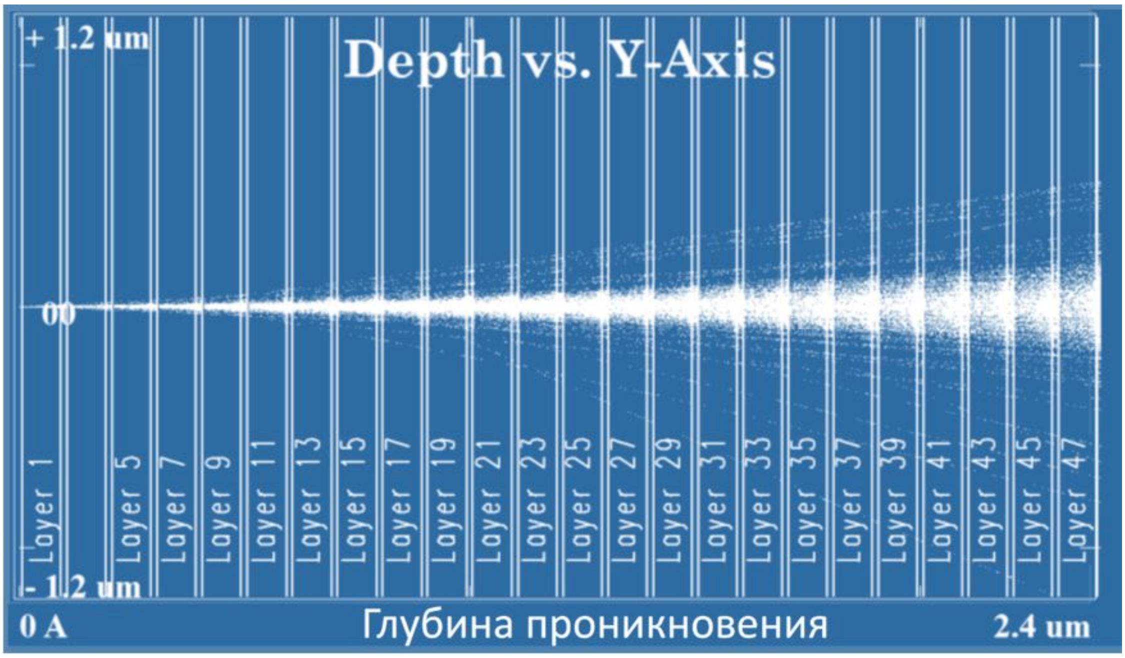


Рисунок 29 – Траектория протонного пучка в кластере, образованном частицами размером 100 нм

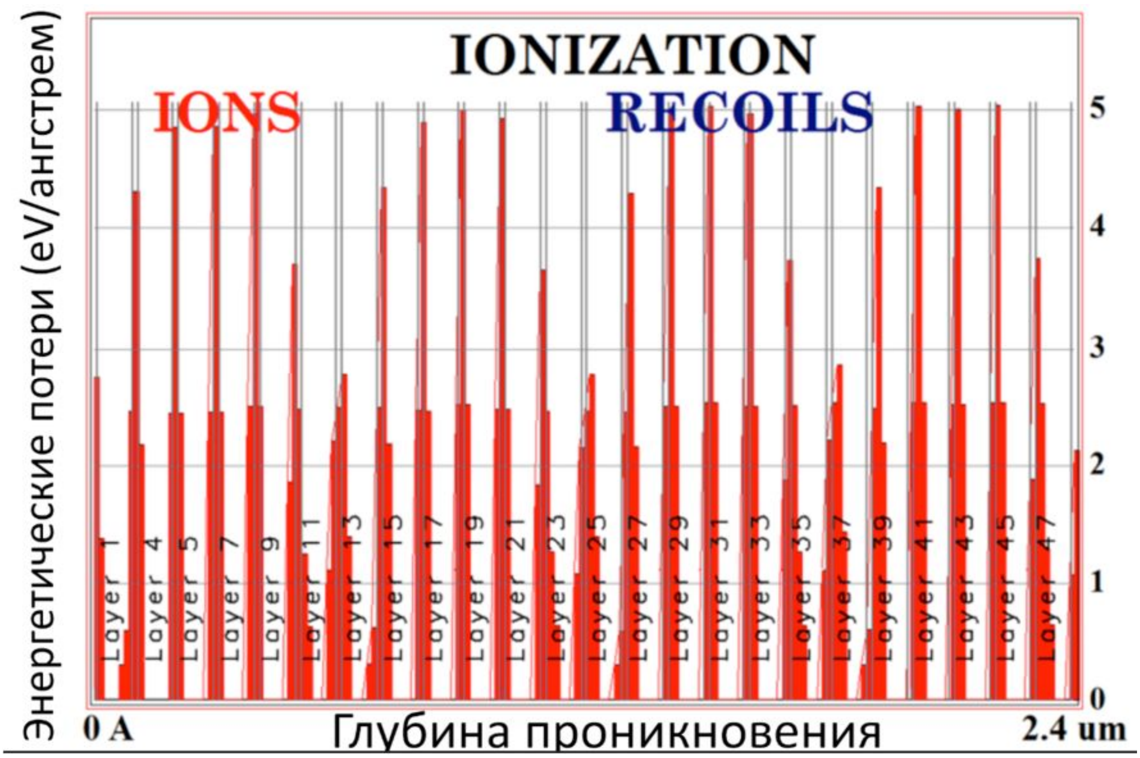


Рисунок 30 – Удельная ионизация каждого слоя мишени в кластере, образованном частицами размером 100 нм

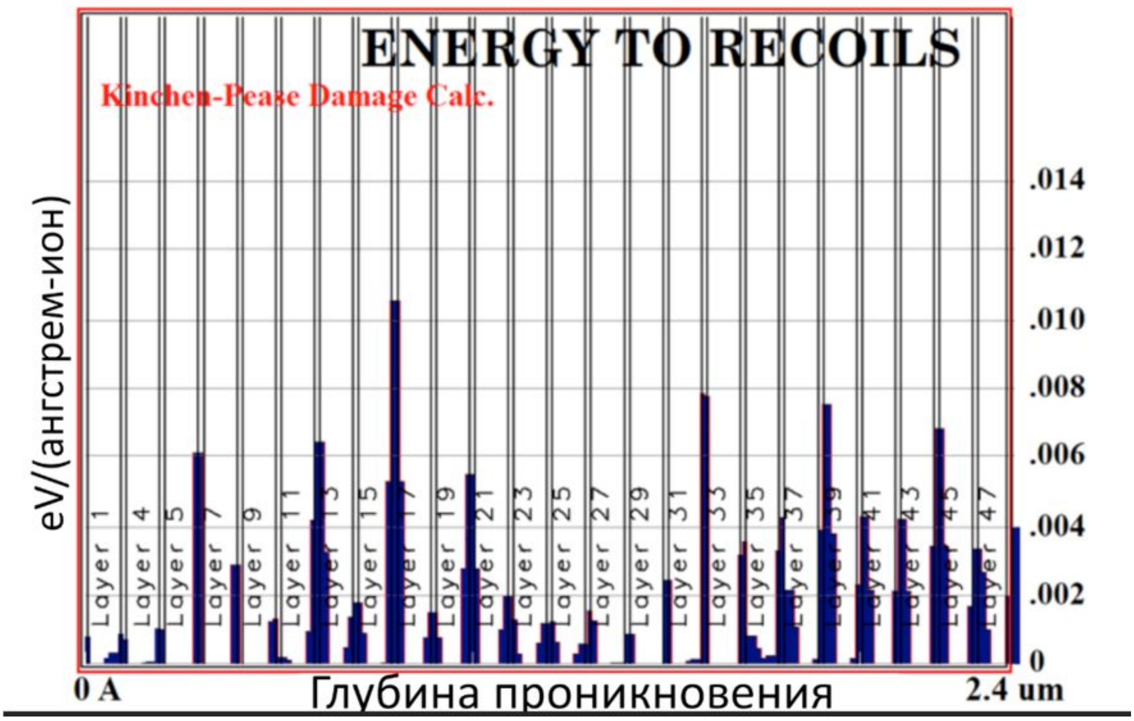


Рисунок 31 – Относительная энергия ионов, поглощенная атомами каждого слоя кластера частиц, образованного сферами размером 100 нм

Рисунок 32 – Возникновение вакансий в кластере, состоящем из сфер размером 100 нм

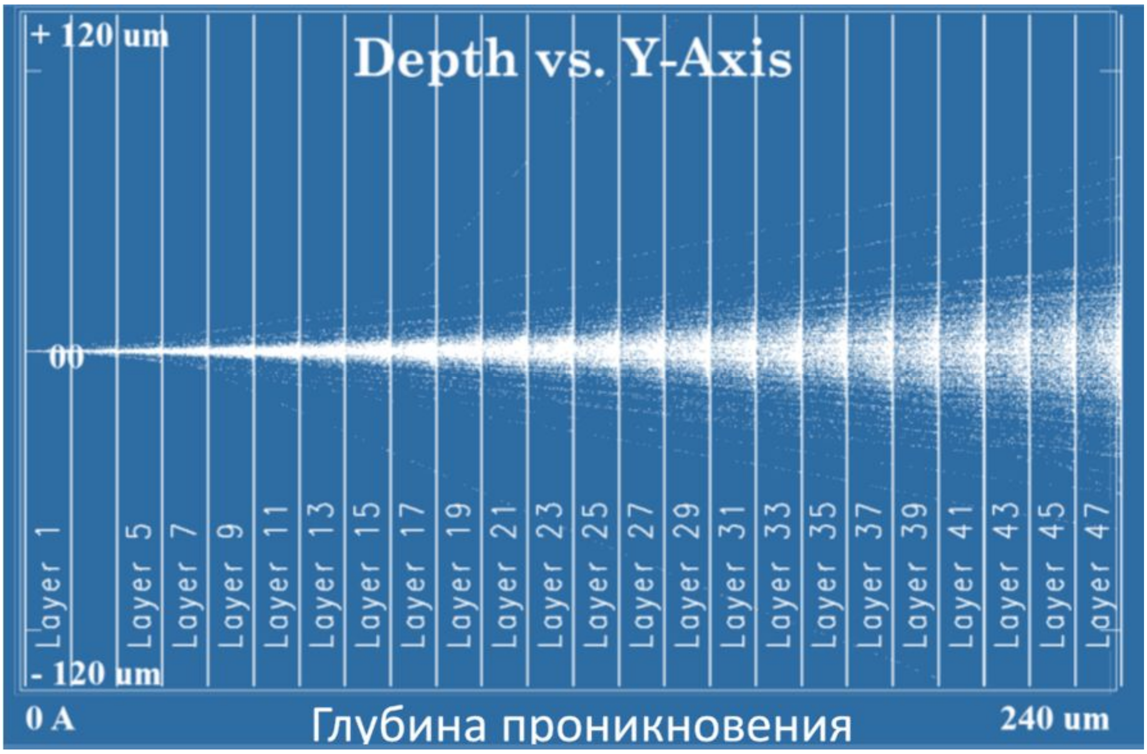


Рисунок 33 – Траектория протонного пучка в кластере, образованном частицами размером 10000 нм

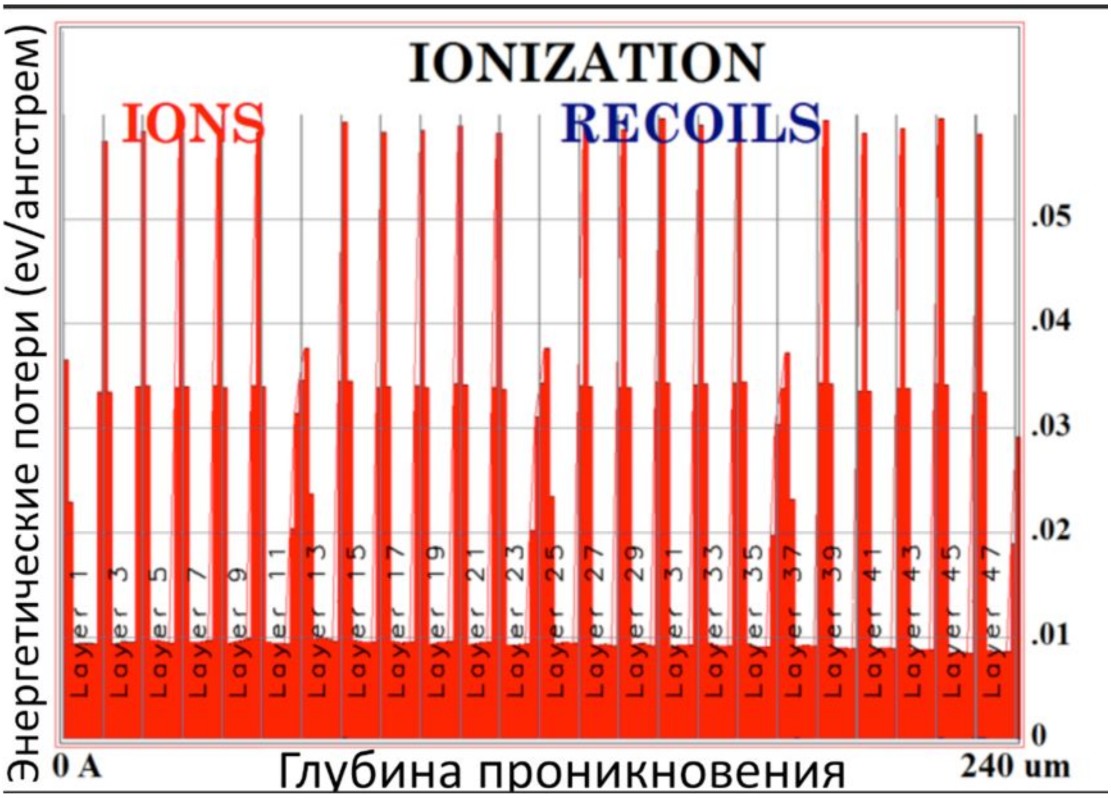


Рисунок 34 – Удельная ионизация каждого слоя мишени в кластере, образованном частицами размером 10000 нм

Рисунок 35 – Относительная энергия ионов, поглощенная атомами каждого слоя кластера частиц, образованного сферами размером 10000 нм

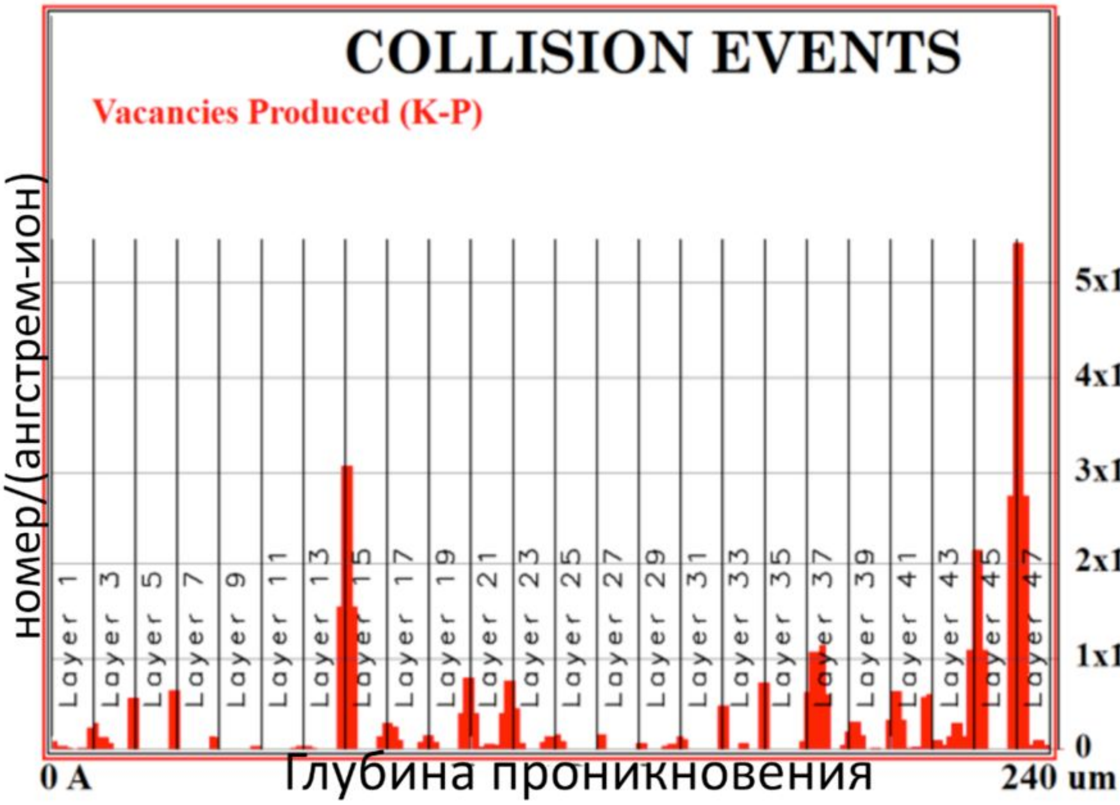


Рисунок 36 – Возникновение вакансий в кластере, состоящем из сфер размером 10000 нм

Из рисунков 29, 33 видно, что траектория движения протонов и глубина проникновения не сильно зависят от размеров кластера. Рисунки 30, 34 свидетельствуют о том, что с увеличением размера частиц, образующих кластер ионизационные потери энергии увеличиваются пропорционально росту длинны пробега внутри полости. Распределение поглощенной ионами слоев энергии отображено на рисунках 31, 35. Поглощение энергии в поверхностном слое свидетельствует о том, что радиационные дефекты не оказывают влияния на оптические свойства. Также данный вывод можно сделать, проанализировав рисунки 32, 36 на которых представлено распределение вакансий в зависимости от глубины проникновения протонного пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования по оценке возможности применения полых сфер диоксида кремния было выявлено следующее:

1) метод Стебера позволяет получить сферические частицы, однако данный метод критичен к условиям, в которых проводится синтез;

2) сферические частицы SiO2 имеют большие значения коэффициента диффузного отражения и эффективно рассеивают солнечное ЭМИ, чем микропорошки;

3) математическими методами проведена оценка радиационных свойств кластеров полых частиц диоксида кремния. Результаты позволяют говорить о высокой радиационной стойкости таких частиц.

Данные выводы позволяют сделать заключение о целесообразности дальнейшего исследования возможности применения полых сферических частиц в качестве пигмента терморегулирующего покрытия космического аппарата.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. American Mineralogist 76: 1018, 1029, 1093 [Электронный ресурс]: офиц. сайт. – 16.03.2011. – Режим доступа: http://www.minsocam.org/msa/ammin/toc/76. - 2.12.2015

2. Белоус, А. И. Космическая электроника / А. И. Белоус, В. А. Солодуха, С. В. Шведов. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2015. – 488 с.

3. Chundong, L. Radiation stability of SiO2 micro- and nanopowders under electron and proton exposure / L. Chundong, M.M. Mikhailov, V.V. Neshchimenko // Nuclear instruments and methods in physics research section b 319, 2014. – P. 123-127.

4. Баженов, А.В. Оптические свойства тонких пленок из плотноупакованных SiO_2 сфер / А. В. Баженов, А. В. Горбунов, К. А. Алдушин, В. М. Масалов, Г. А. Емельченко // Физика твердого тела, 2002. – Том 44, – Вып. 6: Институт физики твердого тела Российской академии наук. – Черноголовка, – С. 1026-1031.

5. Rachel, A. Multilayered Titania, Silica, and Laponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres Max Planck Institute of Colloids and Interfaces Caruso / A. Rachel, A. Susha, and F. Caruso. – Germany, 2001. – P. 92-98.

6. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий // А.Д. Яковлев, Учебник для вузов, - 3-е изд., перераб. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. - 448 с.

7. Yu, Lu Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells, Department of Materials Science and Engineering and Department of Chemistry/ Lu Yu, J. McLellan and Y. Xia// University of Washington, Seattle. – 2004, –№ 20 (8). – P. 210-214.

8. Zhibin, L. Two-step templating route to macroporous or hollow sphere oxides/ L. Zhibin, J. Li, Y. Ke, Y. Zhang, H. Zhang, F. Lic and J. Xingc// Journal of Materials Chemistry. –2001. – P. 172-178.

9. Roberto S.-B. Simple Method for the Controlled Growth of SiO_2 Spheres / J. M. Saniger, J. Flores-Flores, M Sanchez-Espandola // Journal of Materials Science and Engineering. - April 10, 2013. – P. 237-242.

10. Данилина, Т. И. Технология СБИС: учебное пособие / Т. И. Данилина, В.А. Кагадей. – Томск: ТУСУР, Кафедра физической электроники, 2007. – 287 с.

11. Смирнов, Е. А. Основы растровой электронной микроскопии. Использование РЭМ в процессе электронной литографии: Методические указания к лабораторным работам по диагностике материалов / Е.А. Смирнов. – СПб.: ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013. – 178 с.

12. Криштал, М. М. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М. М. Криштал. М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

13. Клопотов, А. А. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: Учебное пособие / А. А. Клопотов [и др.]. – Томск: ТГАСУ, 2012. – 276 с.

14. Михайлов, Г. А. МЕТОДЫ МОНТЕ-КАРЛО (расширенный лекционный курс): учебник. / Г. А. Михайлов, А. В. Войтишек. – Новосибирск: НГУ, Кафедра вычислительной математики, 2011. – 246 с.

15. Nuclear Science №9. Primary Radiation Damage in Materials: periodical / L. Malerba [and other]. – 2015. – 86 p.

16. Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering, Monte Carlo Simulation of SEM and SAM Images / Y.G. Li [and other]. – 2011. – С. 232-251.

17. Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering, Monte Carlo Simulation of SEM and SAM Images / Y.G. Li [and other]. – 2011. – P. 263 – 281.

18. Трофимова, Т.И. Курс физики: учебник. / Т.И. Трофимова. – М. : ACADEMIA, 2008. – 560 с.

19. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: учебник. / К. Борен, Хафмен Д. – М.: МИР, 1986. – 664 с.

20. Marx, P. Die Lichtausbeute der Sonne / P. Marx // Licht №7. – 2012. – P. 76-77.

21. Боровко, А. И. Компьютерный инжиниринг. Аналитический обзор: учебное пособие / А. И. Боровко [и др.]. – СПб.: Издательство Политехнического университета, 2012. – 93 с.

22. Шифрин, К. С. Рассеяние света в мутных средах: учебник / К. С. Шифрин. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. – 288 с.