

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Амурский государственный университет»

На правах рукописи

Юрина Виктория Юрьевна

Оптические свойства и радиационная стойкость полых частиц оксида
алюминия и диоксида кремния

Направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия
Направленность (профиль) – 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Научный доклад об основных результатах подготовленной научно-
квалификационной работы (диссертации)

Благовещенск 2020 г.

Работа выполнена на кафедре физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Амурский государственный университет»

Научный руководитель: Нецименко Виталий Владимирович, доктор физ.-мат. наук., доцент, профессор кафедры физики ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»

Рецензент:

Верхотурова И.В., канд. физ.-мат. наук., доцент, доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»

Меределина Т.А., канд. физ.-мат. наук., доцент кафедры физического и математического образования ФГБОУ ВО «Благовещенский государственный педагогический университет»

К защите допускаю:

Научный руководитель _____  _____ Нецименко В.В.
(подпись)

Заведующий выпускающей
кафедры _____  _____ Стукова Е.В.
(подпись)

Заведующий отделом докторантуры
и аспирантуры _____  _____ Сизова Е.С.
(подпись)

Общая характеристика научно-квалификационной работы (диссертации)

Актуальность темы исследования

В последнее время отмечается рост интереса к материалам на основе Al_2O_3 и SiO_2 с иерархической микро-, мезо- и макропористой структурой, которые могут найти свое применение в создании устройств для космической техники, атомной энергетики, медицины, добывающей отрасли и т.д. за счет стабильности к воздействию агрессивных сред, высоких температур и ионизирующих излучений.

Покрытия на основе кремнийорганических лаков и пигментов оксида алюминия и диоксида кремния имеют достаточно широкое применение за счет высокого коэффициента отражения пигмента во всем спектральном диапазоне от УФ до ближней ИК-области, а также хорошей термо- и атмосферостойкости лака. Несмотря на наличие высоких характеристик данных материалов, рынок диктует новые требования. Так востребованными сейчас являются покрытия, обладающие высокой стабильностью оптических свойств при воздействии агрессивных сред и малой плотностью самого функционального материала. Поэтому перспективным является исследование полых, микро- и наночастиц оксида алюминия и диоксида кремния, а также покрытий на их основе.

Применение нанотехнологий для пассивных систем терморегулирования космических аппаратов, основой которых являются терморегулирующие покрытия, рассматривается как одно из наиболее важных и перспективных направлений. Под действием факторов космического пространства в них происходит изменение оптических свойств за счет образующихся дефектов. Это служит причиной увеличения поглощения солнечной энергии покрытиями и повышению температуры космического аппарата, что может привести к сбоям радиоэлектронной аппаратуры и преждевременному выходу ее из строя.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время проведены исследования применения полых частиц для создания терморегулирующих покрытий класса «солнечные отражатели» с высокой радиационной стойкостью, так как такие частицы имеют меньшие ионизационные потери по сравнению с объемными частицами. Среди пигментов покрытий этого класса структуры из оксида алюминия и диоксида кремния могут найти свое место, поскольку обладают большой запрещенной зоной от 5,13 до 7 эВ для оксида алюминия. Для диоксида кремния значение запрещенной зоны меняется от 6,3 до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации. Оптические свойства таких материалов значительно зависят от способа получения и физико-химических свойств самих частиц.

В настоящее время разработаны некоторые подходы для приготовления полых частиц, в том числе микросфер Al_2O_3 и SiO_2 , гидротермальный метод, метод плазменной дуги и осаждения наночастиц на шаблоны [1-3].

Использование шаблонного метода для синтезирования полых частиц рассматривается как простой, универсальный и эффективный способ получения полых частиц.

Целью работы является определение условий синтеза полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра и высокой стабильностью оптических свойств к действию заряженных частиц.

Основные задачи работы:

1. Синтезировать полые микросферы оксида алюминия и диоксида кремния.

2. Исследовать кристаллическую структуру и морфологию поверхности полученных микросфер оксида алюминия и диоксида кремния, а также микро- и наночастиц.

3. Выполнить анализ закономерностей изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения полых микросфер оксида алюминия и диоксида кремния в зависимости от условий действия различных видов излучений.

4. Исследовать кинетику изменения интегрального коэффициента поглощения полых микросфер оксида алюминия и диоксида кремния при длительном действии излучений, выполнить анализ кинетики накопления точечных дефектов.

5. Установить закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения покрытий на основе полых микросфер оксида алюминия и диоксида кремния при воздействии ионизирующих излучений.

6. Разработать схемы и модели физических процессов, проходящих при облучении полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния.

Научная новизна заключается в проведении исследований закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального поглощения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния в зависимости от видов излучения.

Теоретическая и практическая значимость заключается в установлении закономерности изменения оптических свойств и радиационной стойкости наноструктурированных полых частиц Al_2O_3 и SiO_2 в зависимости от их размеров и метода получения. Предполагается, что в нано- и микросферах Al_2O_3 и SiO_2 возникающие радиационные дефекты будут рекомбинировать на развитой поверхности наноструктурированных частиц, тогда как оптические свойства будут незначительно отличаться от объемного материала. Таким образом, можно ожидать увеличение радиационной стойкости таких структур по сравнению с объемными материалами.

Методология и методы исследования. Рентгенофазовый анализ был выполнен на Philips X'Pert PRO MRD для изучения фазового состава полых, микро- и наночастиц Al_2O_3 и SiO_2 . Сканирующий электронный микроскоп

высокого разрешения Helios NanoLab 600i использовался для наблюдения морфологии поверхности. Из прессованных порошков готовили образцы для записи спектров диффузного отражения (ρ_λ) до и после облучения протонов и электронов под давлением 1 МПа при диаметре подложки 17 мм и высотой 4 мм с выдержкой 2 минуты. Спектры ρ_λ регистрировали в области 200-2500 нм с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, диаметр интегрирующей сферы составлял 150 мм с шагом 5 нм/с. Удельная площадь поверхности измерялась на анализаторе поверхности (установка ASAP2020MP) по методу БЭТ. Облучение образцов проводилось в ХТИ и ТУСУР на комплексных имитаторах факторов космического пространства «КИФК» протонами и электронами с энергией 100 кэВ, флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и «Спектр-1» электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом 0,5, 1, 2, 3, 5, $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Первоначальный вакуум составлял при облучении протонами $2,5 \times 10^{-4} \text{ Па}$, при облучении электронами составлял $5 \times 10^{-5} \text{ Па}$, температура образцов при облучении составляла 25 °С.

Положения, выносимые на защиту:

1) Метод синтеза полых частиц Al_2O_3 и SiO_2 путем осаждения прекурсоров на шаблоны из полистирола позволяет получить микросферы с высокой отражательной способностью.

2) Радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов у полых микрочастиц Al_2O_3 выше по сравнению с объемными микро- и наночастицами, что обусловлено меньшей концентрацией центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду.

3) Радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов у полых микро- и субмикрочастиц SiO_2 выше по сравнению с объемными микро- и наночастицами, что обусловлено меньшей концентрацией поверхностных E'_δ , E'_β , E'_γ – центров и дефектов, связанных с не мостиковым кислородом и пероксидными группами кремния.

4) Радиационная стойкость покрытий на основе кремнийорганического лака и полых микрочастиц Al_2O_3 и SiO_2 к воздействию протонов 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ выше, чем у покрытий на основе микрочастиц на 5,6 % и 16 % соответственно. Радиационная стойкость покрытий на основе кремнийорганического лака и полых микрочастиц Al_2O_3 и SiO_2 к воздействию электронов 30 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ выше, чем у покрытий на основе микрочастиц на 16,6 % и 40,5 % соответственно.

Степень достоверности полученных результатов определяется использованием современных методов синтеза полых частиц и исследования их физических свойств, согласованностью результатов при использовании различных методов экспериментального исследования и анализа, а также соответствием полученных результатов теоретическим знаниям в данной области.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на ряде российских и международных конференций, таких как: Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia, July 30 – August 03, 2020; XLIX Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 28-30 мая 2019 г.; Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 22-25 мая 2019 г.; Proceedings of 2018 ASRTU Meeting in Guangzhou, Guangzhou, P. R. China, November 22-25, 2018; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», Томск, 1-5 октября 2018 г.; Российская национальная научная конференция с международным участием «Современные проблемы науки», Благовещенск, 22 декабря 2017 г.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Iurina V. Yu., Neshchimenko V.V., Li Chundong, Dudin A.N. Size Effect on Optical Properties of Silicon Dioxide Hollow Particles // в печати Solid State Phenomena (*Журнал, входящий в международную базу цитирования Scopus*)

2. Iurina V. Yu., Neshchimenko V.V., Li Chundong. Optical Properties and Radiation Stability of Al₂O₃ Microparticles, Nanoparticles and Microspheres // Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques, March 2020, 14 (2):253-259 (*Журнал из перечня ВАК № 1519*)

3. Дудин А.Н., Нешиченко В.В., Юрина В.Ю. Радиационные дефекты, индуцированные воздействием протонов в полых частицах оксида цинка // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 2020, № 8, с. 78-85 (*Журнал из перечня ВАК № 1519*)

4. Mikhailov M.M., Yur'ev S.A., Bakhtaulova A.S., Yurina V.Yu. Modification of Organosilicon Compounds with Al₂O₃ Nanoparticles in Order To increase Radiation Resistance // Metal Science and Heat Treatment, 2020, V. 62, pp. 81-85 (*Журнал, входящий в международную базу цитирования Scopus*)

5. Mikhailov M.M., Iurina V.I., Neshchimenko V.V., Li Chundong. Comparison of the optical property degradation of oxide micro- and nanopowders irradiated by 100 keV protons // Surface and Coatings Technology, 2020, V. 389, 125620 (*Журнал, входящий в международную базу цитирования Scopus, Impact factor 3.78*)

6. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Sokolovskiy A.N., Yurina V.Yu. Thermal control coatings based on pigments modified with Al₂O₃ // Progress in Organic Coatings, 2019, V. 131, pp. 340-345 (*Журнал, входящий в международную базу цитирования Scopus, Impact factor 4.46*)

7. Iurina, V.I., Neshchimenko, V.V., Mikhailov, M.M., & Li, C. Color centers induced by proton exposure in aluminum oxide hollow particles // AIP Conference Proceedings 2051, 2018. – 020108 (*Журнал, входящий в международную базу цитирования Scopus*)

8. Солнечный отражатель на основе порошка BaSO_4 , модифицированного наночастицами Al_2O_3 . Михайлов М.М., Юрьев С.А., Лапин А.Н., Нешименко В.В., Юрина В.Ю., Ващенко И.С. Патент на изобретение RU 2702688 C1, 09.10.2019. Заявка № 2019108514 от 25.03.2019.

Основное содержание

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложена цель работы, научная новизна, практическая значимость полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор способов получения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния и исследования их кристаллической структуры, оптические свойства и собственные дефекты.

В ходе анализа литературы, лучшим способом получения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния был выбран шаблонный метод с применением полистирольных шариков (PS). Этот метод прост в реализации и дешевле, чем другие методы. Благодаря ему, можно контролировать размер и толщину стенок сфер, поскольку образование полых или твердых частиц в известных и широко используемых методах зависит от концентрации и химической природы реагентов, и в настоящее время невозможно точно предсказать условия, при которых получатся полые частицы. Кроме того, этот метод позволит быстро и в больших количествах производить полые частицы Al_2O_3 и SiO_2 .

Известно, что ширина запрещенной зоны варьируется от 5,13 [4] до 7 эВ [5] для оксида алюминия, для диоксида кремния значение запрещенной зоны меняется от 6,3 до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации [6-8]. Энергия полос поглощения собственных точечных дефектов в монокристаллах Al_2O_3 имеет следующие значения, эВ: 6,1 – F, 5,4 (4,8) – F^+ , 4,1 – Al_i^+ , 3,5 – F_2^+ , 2,7 – F_2^{+2} [9-16]. Природа полос поглощения точечных дефектов SiO_2 известна для следующих значений энергии фотона, эВ: 5,96 – E'_{s2} ($\equiv\text{Si}^\cdot$), 5,46 – E'_β ($\equiv\text{Si-O-O}^\cdot$), 5,05 – ($\equiv\text{Si-O}^\cdot$), 4,58 – E'_{s3} ($\equiv\text{Si}^\cdot$), 4,19 – ($\equiv\text{Si-O-O}^\cdot$), 3,84 – ($\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$), 3,46 – ($\equiv\text{Si-V}_O^+-\text{Si}\equiv$), 2,94 – ($\equiv\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{O}_2)$, 2,35 – ($\equiv\text{Si-O}$), 1,70 – (O_{int}) [17-26].

Рассмотрены механизмы радиационного повреждения материалов, взаимодействия ионов, электронов и фотонов с веществом.

Во второй главе описаны объекты исследования, методика приготовления образцов, а также используемое экспериментальное оборудование.

Объектами исследований были микро-, нанопорошки Al_2O_3 и SiO_2 высокой чистоты 99,99 %, приобретенные в компании Aladdin Chemistry. Средний размер микрочастиц составляет 2-4 мкм, наночастиц 10-20 нм оксида алюминия. Для диоксида кремния средний размер микрочастиц составляет 3000-10000 нм, наночастиц 20-40 нм.

Синтез полых частиц осуществлялся с использованием шаблонного метода. В качестве шаблонов использовались полистирольные шарики, имеющие средний размер 1 мкм.

Для получения микрочастиц полистирола с формой шара в 500 мл круглодонную колбу с тремя горлами заливали 300 мл спирта, куда добавляли 30 мл стирола и 0,12 г поливинилпирролидона, данный раствор смешивали со скоростью 300 об/мин при температуре 80 °С в течение 30 минут. Затем добавляли водный раствор аммония персульфата в соотношениях 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата. Далее смешивание происходило при температуре 75 °С в течение 3 часов до образования белого раствора. Затем раствор был 2 раза промыт 500 мл спирта, центрифугирован при 2000 об/мин два раза, после каждого этапа раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию.

Для получения полых частиц оксида алюминия поверхность полистирольных шаблонов покрывали раствором хитозана (хитозан: уксусная кислота: вода (2:1:40)), далее осаждали наночастицами оксида алюминия, перемешивали с большой скоростью, чтобы шаблоны полистирола и наночастицы Al_2O_3 сформировали более компактную структуру Al_2O_3 -PS, с последующим прогревом при 60 °С до полного высыхания раствора и ступенчатой термообработкой при температуре 300, 900 и 1300 °С в течение 2 часов для каждого режима в вакууме.

Для того, чтобы получить полые частицы диоксида кремния готовили раствор с добавлением полистирольных шариков, этанола, дистиллированной воды, раствора аммиака и тетраэтоксисилана в соотношениях к объему: 5:40:10:5:1. Затем полученный раствор перемешивали в течение 2 часов при температуре 50 °С. После этого раствор трижды промывали этанолом и водой и центрифугировали при 3000 об/мин после каждого промывания. На последнем этапе его высушивали и подвергали трехстадийной термообработке при температуре 200, 300 и 500 °С. На выходе был получен белый и мучнисто-сыпучий порошок.

Площадь удельной поверхности, измеренная на анализаторе удельной поверхности ASAP2020MP по методу БЭТ, для частиц оксида алюминия уменьшается по мере увеличения среднего размера частиц (таблица 1). Так, с наименьшим размером 10-20 нм наночастицы имеют удельную площадь поверхности $65,4 \pm 5,2$ м²/г. По сравнению с ними, для субмикросфер, микросфер и микрочастиц удельная площадь поверхности уменьшилась на 41 %, 68 % и 92 % соответственно.

Таблица 1 – Характеристики частиц Al_2O_3 по среднему размеру и удельной площади поверхности

Тип частицы	Средний размер, нм	Удельная площадь поверхности, м ² /г
наночастицы	20-40	$65,4 \pm 5,2$
субмикросферы	300-500	$38,4 \pm 8,1$
микросферы	1000-3000	$20,4 \pm 0,8$
микрочастицы	3000-10000	$4,6 \pm 1,3$

БЭТ анализом установлено, что для SiO_2 так же, как для Al_2O_3 , с увеличением среднего размера частиц удельная площадь поверхности уменьшается (таблица 2). Так, наибольшая удельная поверхность у наночастиц составляет $244,2 \pm 20,1 \text{ м}^2/\text{г}$. По сравнению с ними, для наносфер, субмикросфер, микросфер, субмакросфер и микрочастиц происходит уменьшение на 58 %, 76 %, 85 %, 89 %, 97 % соответственно.

Таблица 2 – Характеристики частиц SiO_2 по среднему размеру и удельной площади поверхности

Тип частиц	Средний размер, нм	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
наночастицы	20-40	$244,2 \pm 20,1$
наносферы	80-120	$101,8 \pm 13,8$
субмикросферы	300-500	$58,4 \pm 8,1$
микросферы	1000-3000	$36,3 \pm 5,9$
субмакросферы	7000-13000	$24,8 \pm 6,6$
микрочастицы	3000-10000	$7,3 \pm 1,8$

Покрyтия были приготовлены при смешивании 75 % по объему порошка-пигмента и 25 % по объему кремнийорганического лака, которые наносились на алюминиевые подложки АМГ-6, толщина слоя покрытий составила примерно 200-250 мкм. Полученную смесь наносили на подложку из сплава АМГ-6, высушивали при комнатной температуре на воздухе. Толщина покрытий измерялась толщиномером лакокрасочных покрытий Nicetu CM8801FN, Etari ET-15 и составила 150-250 мкм.

Смоделировано прохождение пучка протонов и пучка электронов через объемные частицы и полые сферы Al_2O_3 и SiO_2 , в таких программных комплексах, как «SRIM», GEANT4, «Casino» v.3.2.

В третьей главе представлены результаты исследования оптических свойств и радиационной стойкости полых, микро- и наночастиц оксида алюминия.

Полученные спектры диффузного отражения ρ_λ позволили установить, что отражательная способность у микрочастиц Al_2O_3 больше по сравнению с полыми и наночастицами во всем спектральном диапазоне. Отражательная способность порошков субмикронных и микронных размеров полых частиц оксида алюминия, полученных осаждением наночастиц оксида алюминия на полистирольные частицы с последующим их удалением - свыше 60 % во всем спектральном диапазоне.

Радиационную стойкость исследуемых полых частиц оценивали относительно микро- и наночастиц оксида алюминия по разностным спектрам диффузного отражения $\Delta\rho_\lambda$, полученных вычитанием спектров после облучения из спектров необлученных образцов, из которых следует, что при воздействии протонов и также электронов, наименьшая интенсивность наблюдается у полых микро- и субмикросфер оксида алюминия. Так, интенсивность полос поглощения субмикросфер Al_2O_3 практически в 5 раз меньше по сравнению с микрочастицами, что

свидетельствует о малой концентрации радиационных дефектов в полых частицах Al_2O_3 .

На рисунке 1.А. представлены разностные спектры диффузного отражения микро-, наночастиц, микросфер и субмикросфер оксида алюминия, которые были разложены на элементарные полосы (гауссианы) вблизи значений энергии фотонов, эВ: 5,84, 5,54, 5,13, 4,84, 4,44, 3,96, 3,57, 3,17, 2,79, 2,4, 2,12, 1,8. Эти полосы могут быть обусловлены 5,13 - Al_i^{**} , 4,84 - Al_i^* , 4,44 - O_i' , 3,96 - V_O^{**} , 3,57 - V_{Al}' , 3,17 - $\text{K}(\text{V}_{\text{Al}})$, 1,8 - O_{sp}^* , природа полосы 5,54 может быть обусловлена V_O^X , и 2,8 - F^{2+}_2 -центр. Природа остальных полос может быть обусловлена переходами между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями. Принимая во внимание полуширину предыдущих пиков, были установлены положения других полос поглощения. Увеличение радиационной стойкости полых частиц Al_2O_3 преимущественно обусловлено уменьшением концентрации центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду по сравнению с объемными частицами.

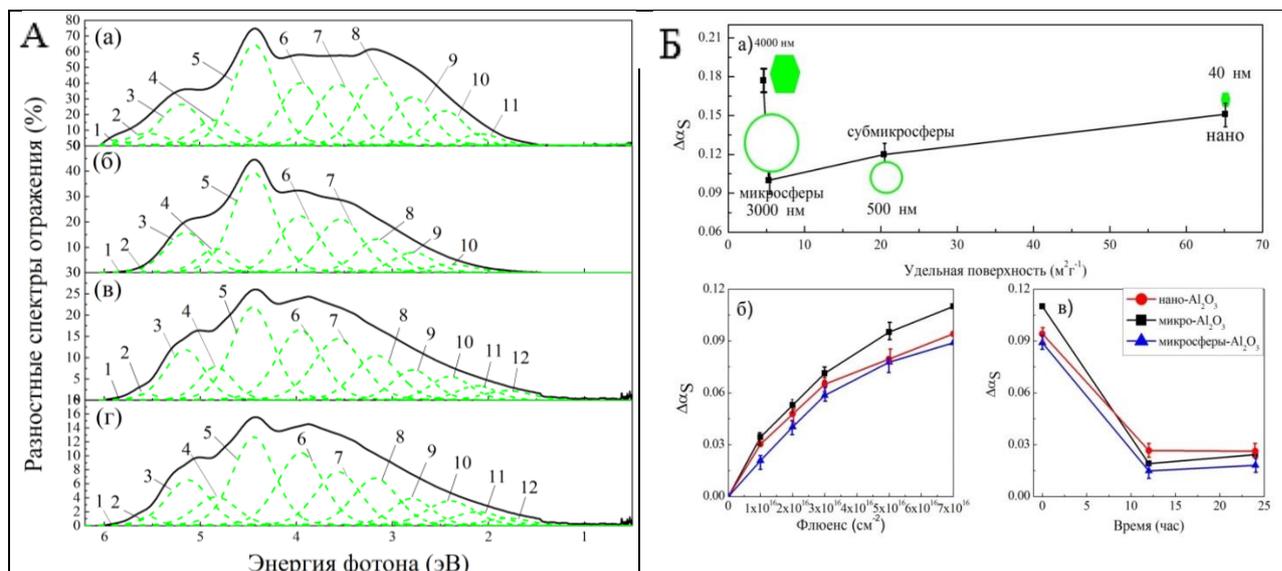


Рисунок 1 – А) Разностные спектры отражения микро- (а), нано- (б), микросферы (в), субмикросферы (г) частиц Al_2O_3 после облучения протонами с энергией 100 кэВ с флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Разложение спектров на элементарные полосы, эВ: 1 – 5,84 (неопознан), 2 – 5,54 (неопознан), 3 – 5,13 (Al_i^{**}), 4 – 4,84 (Al_i^*), 5 – 4,44 (O_i'), 6 – 3,96 (V_O^{**}), 7 – 3,57 (V_{Al}'), 8 – 3,17 ($\text{K}(\text{V}_{\text{Al}})$), 9 – 2,79 (неопознан), 10 – 2,4 (неопознан), 11 – 2,12 (неопознан), 12 – 1,8 (O_{sp}^*); Б) Изменение солнечного коэффициента поглощения частиц Al_2O_3 от удельной поверхности и формы частиц после облучения протонами с энергией 100 кэВ с флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а), и после облучения электронами с энергией 30 кэВ с флюенсом до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б). Изменение восстановления солнечного коэффициента поглощения в вакууме и на воздухе после облучения электронов (в)

Для анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров были выбраны линии отставных уровней – $\text{Al}2p$ и $\text{O}1s$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры для линии $\text{Al}2p$ микропорошка оксида алюминия характеризуются одним пиком, расположенным в области 74,5 эВ, соответствующим

состоянию Al_2O_3 и может быть обусловлен связью Al-O [27-28]. После воздействия протонами значение состояния Al_2O_3 уменьшилось на 0,65 эВ. Это связано с тем, что после облучения идеальное состояние Al_2O_3 было нарушено, появилось новое состояние Al_xO_x ($x:y \geq 2:3$). То есть образовалось большое количество вакансий по кислороду. Интенсивность пика также после воздействия протонами выросла.

Протонное облучение энергией 100 кэВ флюенсом 5×10^{15} cm^{-2} приводит к увеличению интенсивности пиков вблизи линий O1s и Al2p. Рентгеновские фотоэлектронные спектры для кислородной линии O1s микропорошка оксида алюминия характеризуются двумя пиками, которые располагаются вблизи 531,4 эВ, 533 эВ и могут быть обусловлены связями O-Al, O-OH, соответственно [29-32]. Для микрочастиц после облучения протонами регистрируется сдвиг в область 530 эВ, который характеризуется присутствием ионов кислорода и определяет образование дефектов по кислороду.

Далее исследовали кинетику деградации микро, нано, полых частиц, полученных при различных флюенсах электронов (Рисунок 1.Б.). С увеличением флюенса наведённое поглощение увеличивается практически по всему спектру. Наибольшая деградация характерна для микропорошков, наибольшие изменения происходят в ближней ИК-области спектра (УФ). Увеличение наивысшей точки интенсивности для максимального флюенса произошло на 52 % по сравнению минимальным. Для полых частиц изменение составило 40 %. Хуже всего себя проявили наночастицы оксида алюминия: у них изменение составило 65,5 %.

Вынос в атмосферу и измерения в вакууме приводят к сокращению полос. Радиационная стойкость, т.е. степень восстановления дефектов в наноструктурированных материалах, даже при выносе в атмосферу, существенно выше, чем в объемных частицах. Внутри объемных частиц образовались дефекты, которые при выносе в атмосферу восстановиться не могут. А в полые частицы, там, где тонкая сфера (даже в наночастицы), кислород проник быстро. Происходит некое воздействие и радиационный дефект исчезает. Таким образом, в полых и наночастицах оксида алюминия могут исчезнуть вакансии по кислороду, также может произойти перераспределение зарядов.

Проанализировали изменение интегрального коэффициента поглощения от удельной поверхности, из которого было установлено, что, действительно, радиационная стойкость выше у микросфер и субмикросфер, чем у микрочастиц и наночастиц. В зависимости от кинетики для всех типов частиц, интегральный коэффициент увеличивается с увеличением флюенса. Наименьшими значениями обладают микросферы: различие составляет примерно 19 % от микрочастиц и на 10 % от наночастиц.

В четвертой главе представлены результаты исследования оптических свойств и радиационной стойкости полых, микро- и наночастиц диоксида кремния.

Исследования показали, что коэффициент отражения микропорошков SiO_2 выше, чем нано- и полых частиц SiO_2 , особенно в ближней инфракрасной области, что приводит к их высоким значениям a_s относительно микропорошков.

После воздействия протонами с энергией 100 кэВ с флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ было установлено, что наибольшей радиационной стойкостью обладают самые большие частицы – субмакросферы, микро частицы имеют тоже достаточно неплохую радиационную стойкость. Во всей области спектра коэффициент поглощения нанопорошков значительно больше коэффициента поглощения микропорошков.

Из разностных спектров диффузного отражения следует (рисунок 2.А.), что самую максимальную интенсивность имеют наночастицы и наносферы, минимальную – микрочастицы и субмакросферы. Такое соотношение связано с поглощением дефектов E'_s , расположенных на поверхности частиц и представляющих собой локализованные на границе твердого тела атомы трехкоординированного кремния с неспаренными электронами, концентрация которых на развитой поверхности наночастиц и субмакросфер значительно больше, чем у микропорошков. Большое количество оборванных связей в аморфном кремнии приводит к образованию большого количества вакансий по кислороду, способных захватывать термолизированные протоны с образованием E'_β -центры.

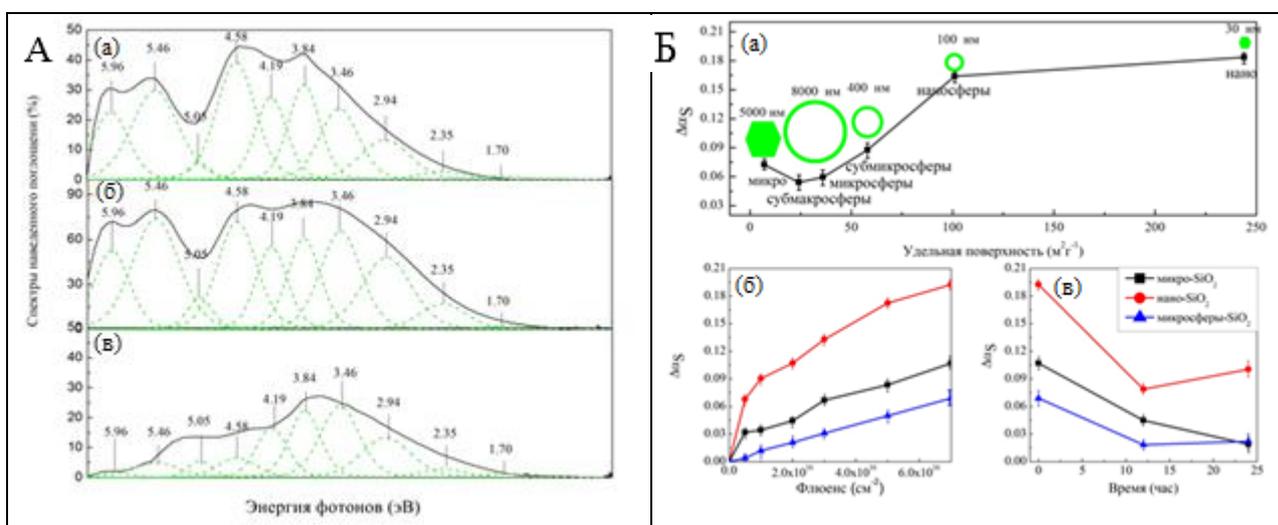


Рисунок 2 – А) Разностные спектры отражения микро- (а), нано- (б), субмакросфер (в) частиц SiO_2 после облучения протонами с энергией 100 кэВ с флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.
 Разложение спектров на элементарные полосы, эВ: 5,96 – E'_{s2} ($\equiv \text{Si}\cdot$), 5,46 – E'_β ($\equiv \text{Si-O}\cdot$), 5,05 – ($\equiv \text{Si-O}\cdot$), 4,58 – E'_{s3} ($\equiv \text{Si}\cdot$), 4,19 – ($\equiv \text{Si-O}\cdot$), 3,84 – ($\equiv \text{Si-O-O-Si}\equiv$), 3,46 – ($\equiv \text{Si-V}_\text{O}^+-\text{Si}\equiv$), 2,94 – ($\equiv \text{Si-O}$) $_2\text{Si(O}_2\text{)}$, 2,35 – ($\equiv \text{Si-O}$), 1,70 – (O_{int}); Б) Изменение солнечного коэффициента поглощения частиц SiO_2 от удельной поверхности и формы частиц после облучения протонами с энергией 100 кэВ с флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а), и после облучения электронами 30 кэВ с флюенсом до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б).
 Изменение восстановления солнечного коэффициента поглощения в вакууме и на воздухе после облучения электронами (в)

Анализ РФЭС показал, что увеличение радиационной стойкости, по всей видимости, связано с тем, что в субмакрочастицах происходит уменьшение содержания кислорода, т.е. повышение аморфной фазы, тем самым сокращается концентрация радиационных дефектов, связанных с поверхностными центрами. Из полученных разложений установлено, что для полых частиц превалирует отсутствие мостикового кислорода, тогда как для частиц наноразмерного диапазона, включая наносферы стехиометрия соответствует соединению SiO_2 . Облучение образцов SiO_2 приводит к уменьшению интенсивности полос, характерных для соединения с высокой степенью стехиометрии по кислороду и смещению в сторону чистого кремния к положению 99,7 эВ. Это свидетельствует о появлении дефектов, связанных с образованием немостикового кислорода.

Кинетические зависимости деградации оптических свойств при облучении электронами показали (рисунок 2.Б.), что радиационная стойкость как у микро-, так и у полых частиц при длительном воздействии радиации остается высокой. При наибольшем флюенсе в $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ значения $\Delta\alpha_s$ для наночастиц составляет 0,196, для микрочастиц оно равно 0,098, для микросфер имеет самое маленькое значение - 0,066. Обращает на себя внимание ход зависимости, в которой имеются точки перелома. Так, для микрочастиц наблюдается излом хода кривой при флюенсе $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а для наночастиц - при $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Такое изменение определяется механизмом накопления заряда, как было показано на образцах оксида алюминия: первая стадия - это накопление зарядов на поверхности, вторая стадия - накопление дефектов в объеме. Отсюда ясна закономерность изменения для полых частиц, в которой излома не наблюдается, а это и понятно: так как материала в объеме нет, то и точки излома мы также не наблюдаем - все дефекты накапливаются в приповерхностном слое.

Рассматривая изменения значений $\Delta\alpha_s$ в остаточном вакууме и в атмосфере воздуха, видно, как происходит отжиг дефектов. Для наночастиц происходит уменьшение значений $\Delta\alpha_s$ на 47 % от 0,196 до 0,093, а последующий вынос на воздух на 71 % по сравнению с исходным значением, полученным сразу после облучения. Для полых частиц такое изменение составляет 74 %, а для наночастиц - 72 %. Таким образом, эффект отжига дефектов больший у полых частиц, что связано с чрезвычайно развитой поверхностью частиц.

В пятой главе представлены результаты оптических свойств и радиационная стойкость покрытий на основе полых микрочастиц оксида алюминия и диоксида кремния.

Установлено, что отражательная способность покрытий на основе полых частиц диоксида кремния и оксида алюминия больше, чем у микрочастиц на 3-5 %.

Исследовали радиационную стойкость покрытий на основе пигментов из микро- и полых частиц Al_2O_3 и SiO_2 и связующего из кремнийорганического лака при воздействии протонами с энергией 100 кэВ и

электронами с энергией 30 кэВ. Установили закономерность изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения этих образцов при воздействии ионизирующего излучения. Установлено, что образцы покрытий с пигментом из полых частиц Al_2O_3 обладают большей радиационной стойкостью на 5,6 % по сравнению с покрытиями на основе микрочастиц Al_2O_3 . Покрытия с пигментом из полых частиц SiO_2 обладают большей радиационной стойкостью на 16 % по сравнению с покрытиями на основе микрочастиц SiO_2 .

Заключение

Исходя из приведенных данных, можно сделать следующие выводы:

1. Выполнены исследования структуры, спектров диффузного отражения микро-, наночастиц и синтезированных полых частиц различных размеров Al_2O_3 и SiO_2 .

2. Установлены закономерности изменения концентрации собственных точечных дефектов, концентрации свободных электронов и хемосорбированных газов на поверхности микро-, нано- и синтезированных полых частиц Al_2O_3 и SiO_2 при облучении протонами и электронами. Предложены механизмы взаимодействия ускоренных протонов с полыми частицами и механизмы образования радиационных дефектов.

3. Радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов у полых микрочастиц Al_2O_3 выше по сравнению с объемными микро- и наночастицами, что обусловлено меньшей концентрацией центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду.

4. Увеличение радиационной стойкости полых частиц микронных размеров диоксида кремния по сравнению с объемными микрочастицами обусловлено малой концентрацией индуцированных дефектов $E'\gamma$, $E'\delta$, $E'\beta$ - центров.

5. Установлено, что наиболее стабильными к действию ионизирующего излучения являются покрытия на основе полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния по сравнению с аналогичными покрытиями на основе микрочастиц.

Библиографический список:

1) Arnal, P.M., Comotti, M., Schüth, F. High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, [J]. 45 (2016), 8224–8227.

2) Wang, Y.W., Tseng, W.J. A novel technique for synthesizing nanoshell hollow alumina particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, [J].92 (2012), S32–S37.

3) Serebryakova, M.A., Zaikovskii, A.V., Sakhapov, S.Z., Smovzh, D.V., Sukhinin, G.I., Novopashin, S.A. Thermal conductivity of nanofluids based on hollow γ - Al_2O_3 nanoparticles, and the influence of interfacial thermal resistance. [J]. 2016.12.098.

4) Batra I.P. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. P.5399.

5) Mo S.D., Xu Y.N., Ching W.Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P.1193.

- 6) Griscom, D. L. The Physics and Technology of Amorphous SiO₂ / R. A. B. Devine. – New York:Plenum Press, - 1988.
- 7) Holleman, A. F. Wiberg, E. Inorganic Chemistry, San Diego: Academic Press, ISBN 0-12-352651-5, 2001
- 8) Jutzi Peter, Schubert Ulrich. Silicon chemistry: from the atom to extended systems. WileyVCH. ISBN 3-527-30647-1, 2003.
- 9) Kristianpoller, N. Radiation effects in pure and doped Al₂O₃ crystals / N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen // Nuclear Instruments and methods in Physics Research B., 1998 (141): 343-346.
- 10) Arnold, G.W. The latter factor is especially important at low electron / G.W. Arnold, W.D. Compton// Phys. Rev. Letters., 1960 (4): 66.
- 11) Kotomin, E.A. Radiation-induced point defects in simple oxide / E.A. Kotomin, A.I. Popov // Nuclear Instruments and methods in Physics Research B., 1998 (141): 1-15.
- 12) Lee, K.H. Luminescence of the F center in sapphire / K.H. Lee, J.H. Crawford // Phys. Rev. B., 1979 (19): 3217-3221.
- 13) Levy, P. Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al₂O₃ / P. Levy // Phys. Rev., 1961 (123): 1226-1233.
- 14) Aluker, E.D. Short-lived Frenkel defects in α -Al₂O₃/ E.D. Aluker, V.V. Gavrillov, S. A. Chernov // Phys. Status Solidi B., 1992, 1 (171): 283-288.
- 15) Evans, B.D. Optical properties of lattice defects in α -Al₂O₃ / B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B., 1994 (91): 258-262.
- 16) Crawford, J.H. Defects and defect processes in ionic oxides: Where do we stand today / J.H. Crawford // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B., 1986 (1): 159-165.
- 17) Zatsepina, A.F. Electron-emission activity of defects in surface layers of crystalline and vitreous silica / A.F. Zatsepina, V.S. Kortova, D.Y. Biryukova // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2002. – V.157. – P.595-601.
- 18) Boscaino, R. ESR and PL centers induced by gamma rays in silica / R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone // Nucl. Instr. and Meth. B. – 1996. – V.116. – P.373-377.
- 19) Skuja, L. Optical active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V.239. – P.16-48.
- 20) Vaccaro, L. Bright Visible Luminescence in Silica Nanoparticles / L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V.115. – P.19476-19481.
- 21) Nishikawa, H. Kinetics of enhanced photogeneration of E centers in oxygen-deficient silica / H. Nishikawa, E. Watanade, D. Ito, Y. Ohki // J. of Non-cryst. Solids. – 1994. – V.179. – P.179-184.
- 22) Pantelides, S.T. The E' center and oxygen vacancies in SiO₂ / S.T. Pantelides, Z.-Y. Lu, C. Nicklaw, T. Bakos, S.N. Rashkeev, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – V.354. – P.217-223.

- 23) Griffiths, J.H.E. Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz / J.H.E. Griffiths, J. Owen, I.M. Ward // *Nature*. – 1954. – V.173. – P.439-442.
- 24) Radtsig, V.A. Hydrogenation of the silanone groups $(\equiv\text{Si-O})_2\text{Si=O}$. Experimental and quantum-chemical studies / V.A. Radtsig, I.N. Senchenya // *Russ. Chem. Bull.* – 1996. – V.45. – P.1849-1856.
- 25) Griscom, D.L. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: atomic chlorine, delocalized centers, and triplet state / D.L. Griscom, E.J. Friebele // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V.34. – P.7524-7533.
- 26) Chavez, J.R. Microscopic structure of the center in amorphous SiO_2 : a first principles quantum mechanical investigation / J.R. Chavez, S.P. Kara, K. Vahneusden, C.P. Brothers, R.D. Pugh, B.K. Singaraju, R.A.B. Devine // *IEEE Trans Necl. Sci.* – 1997. – V.44. – P.1799-1803.
- 27) Gougousi, T., Barua, D., Young, E.D., Parsons, G.N. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO_2 Solutions. *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17(20), pp 5093–5100. doi:10.1021/cm0510965
- 28) Paparazzo, E. XPS analysis of iron aluminum oxide systems. *Applied Surface Science*. 1986. V. 25(1-2), pp 1–12. doi:10.1016/0169-4332(86)90021-8
- 29) Henkel, K., Torche, M., Sohal, R., Karavaev, K., Burkov, Y., Schwiertz, C., Schmeißer, D. Pr-O-Al-N dielectrics for metal insulator semiconductor stacks. *Physica Status Solidi (a)*, (2010). V. 208(2), P. 317–329. doi:10.1002/pssa.201026404
- 30) Tallarida, M., Weisheit, M., Kolanek, K., Michling, M., Engelmann, H.J., Schmeisser D. Atomic layer deposition of nanolaminate oxide films on Si. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. V. 13(11). pp 5975–5983
- 31) Sohal, R., Torche, M., Henkel, K., Hoffmann, P., Tallarida, M., & Schmeißer, D. Al-oxynitrides as a buffer layer for $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ interfaces. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2006. V. 9(6). pp 945–948. doi:10.1016/j.mssp.2006.10.047
- 32) Yeh, J.J., Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, (1985). V. 32(1). pp 1–155. doi:10.1016/0092-640x(85)90016-6