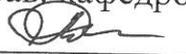


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
«26» июня 2023 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Фото- и радиационная стойкость пигмента диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция

Исполнитель
студент группы 911-об

 23.06.23
(подпись, дата)

Н.Г. Морев

Руководитель
профессор, доктор физ.-мат. наук

 24.06.23
(подпись, дата)

В.В. Нещименко

Нормоконтроль
доцент, канд. физ.-мат. наук

 26.06.23
(подпись, дата)

О.В. Зотова

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

Факультет инженерно – физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
«20» апреля 2023 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Морева Никиты Гавриловича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Фото- и радиационная стойкость пигмента диоксида циркония, модифицированного метасиликатом стронция

(утверждено приказом от 20.04.2023 № 951–уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта): 23.06.2023

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: микropорошки диоксида циркония, метасиликата стронция, оксида стронция, оксида кремния

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих к разработке вопросов): подготовить образцы порошков диоксида циркония, метасиликата стронция, диоксида циркония, модифицированного метасиликатом стронция, диоксида кремния, оксида стронция и получить спектры диффузного отражения для них с использованием имитатора факторов космического пространства «Спектр-1»; проанализировать спектры диффузного отражения в диапазоне от 200 до 2500 нм до и после воздействия на образцы электронов с энергией 30 кэВ, флюенс которых составляет $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ и ЭМИ 1,5 эсo (эквивалент солнечного облучения) в течении 27 часов; дать объяснение изменениям в спектрах диффузного отражения исследуемых образцов после воздействия ионизирующих излучений.

5. Перечень материалов приложения (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов): нет

7. Дата выдачи задания: 20.04.2023

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, профессор, доктор физ.-мат. наук

Задание принял к исполнению (дата): 20.04.2023



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 61 с., 30 рисунков, 3 таблицы, 50 источников.

ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ, НЕБЛАГОПРИЯТНЫЕ ФАКТОРЫ КОСМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ, СОЛНЕЧНЫЕ ОТРАЖАТЕЛИ, УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ И ВИДИМАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ИНТЕГРАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ, МЕТАСИЛИКАТ СТРОНЦИЯ, ОКСИД КРЕМНИЯ, ОКСИД СТРОНЦИЯ, ИМИТАТОР СПЕКТР-1

Актуальность данной работы заключается в том, что получение терморегулирующих покрытий класса «солнечные отражатели» является важной задачей в космическом материаловедении для конструирования в дальнейшей космических аппаратов. Одним из путей увеличения фото- и радиационной стойкости диоксида циркония является модифицирование его силикатом стронция, в котором ионы стронция из-за сложной электронной конфигурации могут повысить сток электронных возбуждений в диоксиде циркония.

Целью данной работы являются исследование влияния облучения электромагнитным излучением и электронами на оптические свойства пигмента диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция, с применением метода спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

В результате было выявлено, что добавление модифицирующего порошка SrSiO_3 к порошку ZrO_2 позволяет уменьшить интенсивность процесса дефектообразования при воздействии электронов с энергией 30 кэВ. Также обнаружено, что данная модификация позволяет повысить стойкость состава на основе диоксида циркония при УФ-облучении. Обнаружено, что отличие в радиационной стойкости модифицированных и не модифицированных образцов обусловлено наличием центров поглощения катионов стронция.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 7 |
| 1 Оксидные материалы для изготовления пассивных систем терморегулирования космических аппаратов | 9 |
| 1.1 Терморегулирующие покрытия и их классификация в зависимости от характеристик | 9 |
| 1.2 Покрытия класса «солнечные отражатели» | 12 |
| 1.3 Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами | 14 |
| 1.4 Метасиликат стронция: структура и свойства | 19 |
| 1.5 Диоксид кремния: структура и свойства | 23 |
| 1.6 Оксид стронция: структура и свойства | 26 |
| 1.7 Диоксид циркония: структура и свойства | 27 |
| 2 Технология изготовления образцов. Метод спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра | 31 |
| 2.1 Методика изготовления образцов | 31 |
| 2.2 Получение спектров диффузного отражения с помощью имитатора «Спектр-1» | 33 |
| 3 Анализ полученных спектров микропорошков | 40 |
| 3.1 Оптические свойства и радиационная стойкость пигмента диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция. Воздействие электронов и электромагнитного излучения на микропорошок модифицированного диоксида циркония | 40 |
| 3.2 Оптические свойства и радиационная стойкость микропорошка метасиликата стронция. Воздействие электронов на микропорошок метасиликата стронция | 47 |
| 3.3 Оптические свойства и радиационная стойкость микропорошка диоксида кремния. Воздействие электронов на микропорошок диоксида кремния | 49 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Оптические свойства и радиационная стойкость микропорошка оксида стронция. Воздействие электронов на микропорошок оксида стронция | 52 |
| Заключение | 55 |
| Библиографический список | 57 |

ВВЕДЕНИЕ

Космический аппарат, находящийся на орбите Земли, непрерывно подвергается воздействию неблагоприятных факторов космической среды. Основные из них указаны на рисунке 1. На температурный режим работы космического аппарата могут влиять следующие факторы:

- внутренние источники (приборы и агрегаты самого аппарата);
- солнечное излучение, представляющее собой широкий спектр электромагнитного излучения, потоки электронов, протонов и т.п.;
- энергия от столкновения космического аппарата с молекулами газов верхних слоёв атмосферы планеты, а также от столкновений с микрочастицами космической пыли;
- отражённое от поверхности планеты солнечное излучение;
- излучение планеты [1].

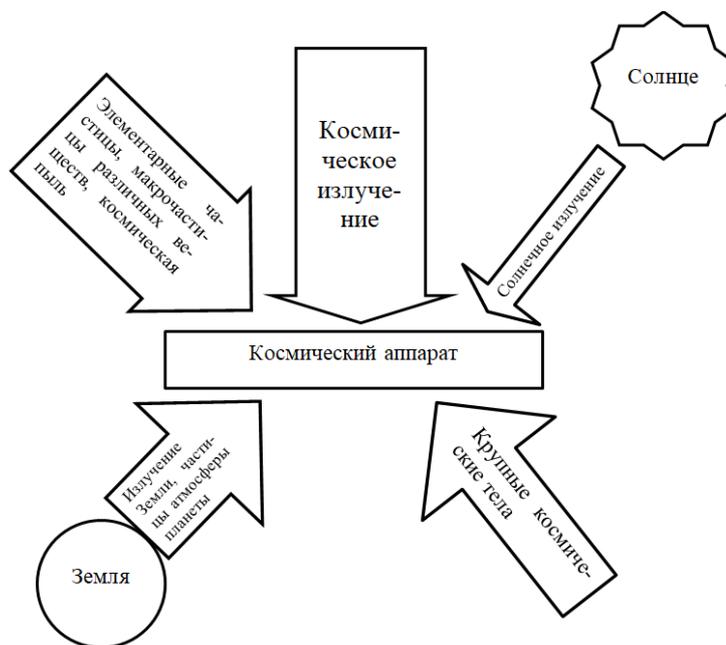


Рисунок 1 – Неблагоприятные факторы космической среды

Обеспечение теплового режима космического аппарата является залогом успешного функционирования его систем и выполнения намеченной задачи. Поддержание заданного температурного режима выполняют такие функциональные узлы, как системы терморегулирования, которые делятся на активные и

пассивные. Активные системы выполняют свою работу при питании их энергией, и одними из самых узнаваемых устройств в этой группе являются радиаторы из труб с циркулирующей внутри них жидкостью (или газом). Терморегулирующие покрытия же относят к группе пассивных систем, то есть их функционирование не обуславливается наличием питающего элемента, и эти элементы космического аппарата выполняют свою функцию всегда (до наступления конца эксплуатационного периода). В космических аппаратах применяются обе системы.

Покрытия подразделяются на четыре класса в зависимости от таких оптических характеристик, как коэффициенты поглощения солнечного излучения a_s и излучательная способность ϵ . Так выделяют следующие классы покрытий: «солнечные отражатели», «солнечные поглотители», «истинные отражатели» и «истинные поглотители». Покрытия класса «солнечные отражатели» являются находят большее применение за счёт их характеристик (отражают большое количество электромагнитного излучения солнца, что следует из их названия), но это не отменяет использование покрытий других классов.

Целью данной работы являются исследование влияния облучения ЭМИ и электронами на оптические свойства пигмента диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1) подготовить образцы порошков диоксида циркония, метасиликата стронция, диоксида циркония, модифицированного метасиликатом стронция, диоксида кремния, оксида стронция и получить спектры диффузного отражения для них с использованием имитатора факторов космического пространства «Спектр-1»;

2) проанализировать спектры диффузного отражения в диапазоне от 200 до 2500 нм до и после воздействия на образцы электронов с энергией 30 кэВ, флюенс которых составляет $5 \cdot 10^{-16}$ см⁻² и ЭМИ 1,5 эсв (эквивалент солнечного облучения) в течении 27 часов;

3) дать объяснение изменениям в спектрах диффузного отражения исследуемых образцов после воздействия ионизирующих излучений.

1 ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПАССИВНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

1.1 Терморегулирующие покрытия и их классификация в зависимости от характеристик

Терморегулирующее покрытие – это покрытие, наносимое на поверхность изделия или его отдельных элементов с целью обеспечения заданных терморadiационных характеристик этой поверхности [2].

В наши дни в космическом материаловедении происходит усиленное нарастание темпов разработки терморегулирующих покрытий вместе с ростом темпов развития космической отрасли в целом, так как увеличивается количество разрабатываемых космических аппаратов, и при этом возрастают требования к применяемым материалам.

Очевидно, что различные соединения обладают определёнными термофоторадиационными характеристиками. Подбор материалов, которые будут полезны при проектировке покрытий – трудоёмкий процесс, который требует большого времени исследования каждого покрытия с учётом действия каждого фактора космической среды. Исследование покрытий связано, прежде всего, с изменением во времени таких оптических характеристик, как коэффициенты поглощения солнечного излучения a_s и излучательная способность ϵ .

В настоящее время существует достаточно большое количество видов терморегулирующих покрытий, используемых в различных областях науки и техники, например, в таких, как аэростроение и ракетостроение. Все терморегулирующие покрытия можно разделить на четыре класса по значениям коэффициентов a_s и ϵ .

«Солнечные отражатели» – покрытия с $a_s \leq 0,2$ и $\epsilon \geq 0,9$, которые хорошо отражают электромагнитное излучение Солнца и обладают высокой излучательной способностью в инфракрасной области спектра. Отношение a_s/ϵ таких покрытий обычно близко к 0,2.

«Солнечные поглотители» – покрытия с $a_s \leq 0,9$ и $\epsilon \geq 0,1$, которые хорошо

поглощают электромагнитное излучение Солнца и обладают низкой излучательной способностью в инфракрасной области спектра.

«Истинные отражатели» – покрытия с $a_s \leq 0,2$ и $\epsilon \geq 0,2$, которые обладают высокой отражательной способностью во всём спектральном интервале от ультрафиолета до инфракрасной области и низкой излучательной способностью.

«Истинные поглотители» – покрытия с $a_s \leq 0,9$ в области от ультрафиолета до инфракрасной и $\epsilon \geq 0,9$, то есть отношение a_s/ϵ таких покрытий примерно равно единице.

Создание терморегулирующих покрытий с заданными оптическими характеристиками осуществляется с применением различных материалов и технологий. В космических аппаратах используются покрытия и других классов, имеющие промежуточные значения a_s и ϵ по сравнению с перечисленными. На рисунке 2 представлены различные покрытия с соответствующими им характеристиками [3].

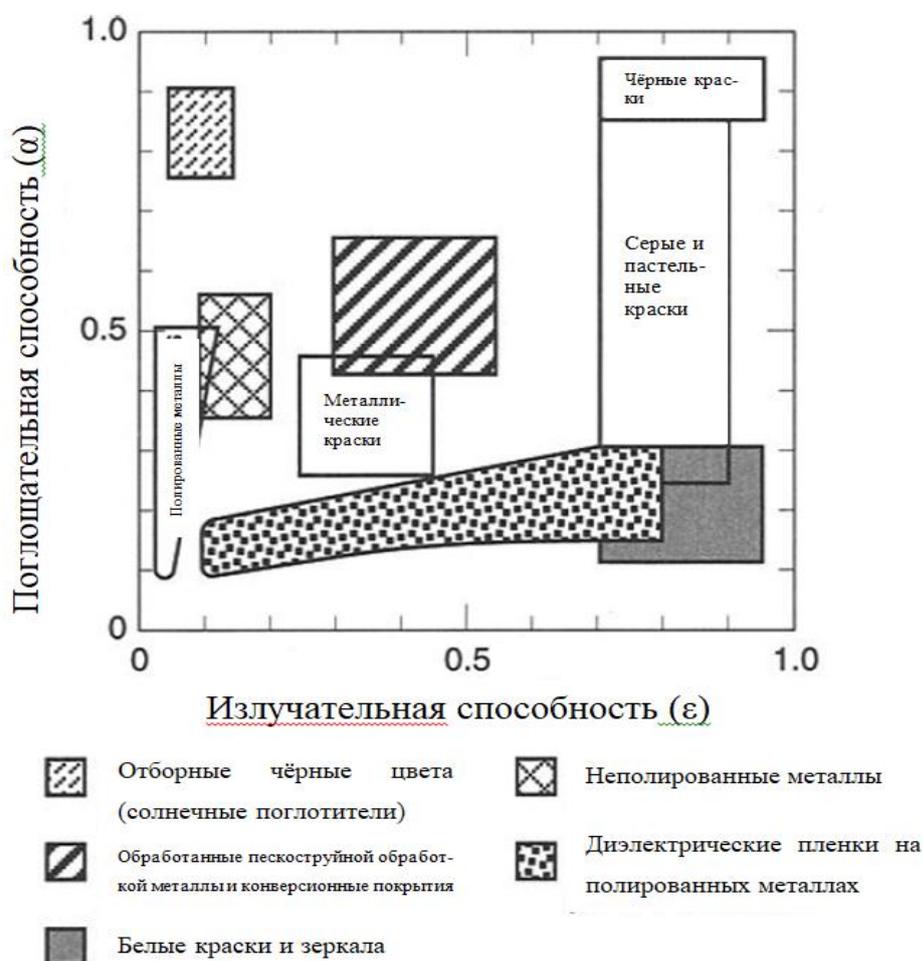


Рисунок 2 – Свойства поверхности в зависимости от типа покрытия [3]

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения характеризует способность покрытия поглощать электромагнитное излучение Солнца во всём спектральном диапазоне и определяется соотношением (1):

$$a_s = \frac{\int a_\lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где a_λ – спектральная поглощательная способность или спектр поглощения данного материала;

$I(\lambda)$ – спектр излучения Солнца.

Излучательная способность характеризует способность материала излучать тепловую энергию и определяется соотношением (2):

$$\varepsilon = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_\lambda \cdot S_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty S_\lambda d\lambda}, \quad (2)$$

где ε_λ – спектральная излучательная способность;

S_λ – спектр излучения абсолютно чёрного тела.

Для поддержания постоянной температуры необходимо равенство потоков поглощённой $Q_{\text{погл}}$ и излученной $Q_{\text{изл}}$ энергий. Из этого равенства получаем выражение (3) для отношения a_s/ε , являющегося важной характеристикой для данного типа покрытия.

$$\frac{a_s}{\varepsilon} = \frac{S_2}{S_1 Q_{\text{пад}}} \sigma (T^4 - T_0^4) = k_1 (T^4 - T_0^4), \quad (3)$$

где S_1 и S_2 – площадь поверхности покрытия, излучающая и поглощающая энергию соответственно;

T , T_0 – температура поверхности покрытия и окружающего пространства соответственно;

σ – постоянная Стефана-Больцмана.

Температура T_0 в космическом пространстве значительно меньше температуры T , поэтому ею можно пренебречь, и тогда для температуры можно записать выражение (4):

$$T = k \sqrt[4]{\frac{a_s}{\varepsilon}}, \quad (4)$$

где коэффициент k представлен выражением (5):

$$k = \sqrt[4]{\frac{1}{k_1}} = \sqrt[4]{\frac{S_2 \sigma}{S_1 Q_{\text{пад}}}}. \quad (5)$$

Температура поверхности определяется корнем четвертой степени из соотношения a_s/ε . При увеличении коэффициента a_s или уменьшении ε температура поверхности будет увеличиваться, что приведёт к увеличению температуры приборов, устройств, различных узлов и выходу из нормальных условий работы. Это может привести к отказам в их работе и прекращению активного функционирования космического аппарата.

Большое значение имеет поиск покрытий со стабильными значениями коэффициентов a_s и ε . Если же их значения изменяются в процессе эксплуатации космического аппарата, что обусловлено влиянием факторов космического пространства, то следует знать закон их изменения, и площади терморегулируемых систем должны быть сконструированы с запасом на данные изменения. Прогнозирование работоспособности систем терморегулирования является сложной физической задачей, составляющей одну из важных проблем при конструировании космических аппаратов [4].

1.2 Покрытия класса «солнечные отражатели»

Как уже было сказано ранее, покрытия данного класса находят наибольшее применение на космических аппаратах как по типу, так и по площадям, которые они покрывают. Их испытания в лабораториях и в космическом пространстве

показывают, что они в большей степени повреждаются под действием неблагоприятных факторов космической среды, а также они обладают большей чувствительностью к внешним воздействиям материалов космических аппаратов.

В данное время разработано несколько типов покрытий класса «солнечные отражатели», имеющих свои достоинства и недостатки. К ним относятся эмали, керамические покрытия, напылённые металлические плёнки на металлическую подложку, на полимерные плёнки, на кварцевые стёкла.

Эмали и керамические покрытия – гетерогенные системы, состоящие из наполнителя – пигмента и связующего. В качестве наполнителя используются оксиды металлов, такие как ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO и другие. В эмалях связующими являются полиэтилсилоксан, полиметилфенилсилоксан, акриловая смола, эпоксидная смола. В керамических покрытиях в качестве связующего применяются калиевое или натриевое жидкое стекло. Соотношение пигмента к связующему для каждой марки покрытия может отличаться, но в среднем оно равно 8 : 1.

Эмалиевые и керамические покрытия позволяют получить значение коэффициента a_s равным от 0,15 до 0,25, который определяется шириной запрещённой зоны пигмента, его чистотой, размерами зёрен и гранул, чистотой связующего. Недостатками покрытий данного класса, помимо невозможности получения коэффициента a_s менее 0,13, относится относительно низкая стабильность к действию излучений космического пространства, определяемая наличием связующего и границы раздела пигмент-связующее. Керамические покрытия в данном плане обладают большей стабильностью за счёт того, что связующими в них являются неорганические соединения в отличие от эмалей, где в роли связующих выступают полимеры, которые менее стабильны к излучениям космического пространства.

В качестве избавления от данного недостатка были разработаны покрытия без связующего – плазменно-напылённые и анодированные. Примером данного покрытия является шпинель $MgAl_2O_3$, примером анодированного покрытия – плёнки Al_2O_3 , образованные электрохимическим способом в электролитах с

различными наполнителями, на поверхности полированного алюминия.

Перспективны в качестве терморегулирующих покрытий напылённые металлические плёнки (например, серебра или алюминия) на полимерные плёнки, так как в данном случае коэффициент a_s может принимать значение 0,1 и менее. Такие покрытия более технологичны, они обладают хорошими механическими свойствами и относительно высокой стабильностью коэффициентов a_s и ϵ к действию факторов космического пространства [4].

1.3 Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами

Для понимания процессов радиационного дефектообразования в твердых телах и изменений их свойств, очень важно изучать взаимодействие ионизирующих излучений с материалами. Это связано с возбуждением электронной и атомарной подсистем материалов при воздействии ионизирующих излучений. При движении заряженных частиц в материалах происходит ионизация атомов, что приводит к потере энергии. Этот процесс называется ионизационным торможением и обычно описывается удельными ионизационными потерями $-\frac{dE}{dx}$ в единицах МэВ/см. Более точная характеристика потерь энергии связана с массовой тормозной способностью материала $-\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$, размерность которой МэВ/(г/см²), которая зависит от плотности материала [5 – 7].

При взаимодействии с атомами среды протоны и другие тяжелые заряженные частицы теряют энергию по следующим основным процессам: упругое рассеяние, неупругое рассеяние (возбуждение или ионизация атомов среды) и прочие процессы. Таким образом, полные потери энергии тяжелых заряженных частиц в веществе [5 – 7] можно описать формулой (6):

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{полн}} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{упр}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{яд.неупр}}. \quad (6)$$

Неупругие столкновения тяжелых заряженных частиц с атомами среды, приводящие к ионизации атомов среды, дают определяющий вклад в тормоз-

ную способность вещества. Ионизационные потери тяжелой заряженной нерелятивистской частицы возможно описать формулой Бете-Блоха (7) [5 – 7]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} = 3,05 \cdot 10^5 \frac{Zz^2 \rho}{A\beta^2} \left[11,2 + \ln \frac{\beta^2}{Z(1-\beta^2)} - \beta^2 \right], \quad (7)$$

где z – заряд налетающей частицы;

Z – заряд атомов среды;

ρ – плотность среды;

A – массовое число ядер вещества среды;

$\beta=v/c$ – относительная скорость частицы;

v – скорость частицы на выбранном dx ;

c – скорость света [5 – 7].

Если заряженная частица движется в веществе, которое представляет собой химическое соединение $A_m B_n$ из различных атомов A и B , то его тормозная способность складывается с соответствующими весами из тормозных способностей составляющих его химических элементов в соответствии с формулой (8) (закон Брэгга) [5 – 7]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{A_m B_n} = m \cdot \left(-\frac{dE}{dx}\right)_A + n \cdot \left(-\frac{dE}{dx}\right)_B, \quad (8)$$

где m, n – относительное количество атомов в химическом соединении;

A, B – атомы в химическом соединении [5 – 7].

Процессы потери энергии тяжелыми заряженными частицами включают в себя ионизацию и упругие столкновения. Вероятность каждого процесса зависит от скорости заряженной частицы в веществе. Если скорость близка к орбитальной скорости электронов, то происходит не только ионизация, но и их возбуждение с последующим испусканием фотонов. Однако, если скорость ниже орбитальной скорости электронов, то упругие столкновения начинают играть более

значительную роль в процессах потери энергии. [5 – 7].

Взаимодействие электронов с материей отличается от взаимодействия тяжелых заряженных частиц из-за того, что масса налетающих электронов соответствует массе орбитальных электронов в атомах вещества. При движении электроны часто меняют направление из-за столкновений, что быстро приводит к потере энергии. Ионизация, радиационные потери и электроядерные реакции являются основными механизмами, приводящими к потере энергии электронами в материале. Полные потери энергии представляют собой совокупность потерь, происходящих в результате каждого из перечисленных механизмов взаимодействия [5 – 7].

После каждого акта взаимодействия частицы с атомами среды происходит изменение энергии частицы на величину полных потерь энергии, и остаточная энергия электрона определяется по формуле (9) [5 – 7]:

$$E_i = E_{i-1} - dE_{\text{полн}}. \quad (9)$$

Также как и при прохождении протонов через вещество основным механизмом передачи энергии веществу электронов являются ионизационные потери, но формула Бете-Блоха (в нерелятивистском случае), определяющая их, имеет несколько другой вид (10), чем для тяжелых заряженных частиц [5 – 7]:

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ион}}^e = \frac{2\pi e^4}{m_e v^2} N_A \frac{Z}{A} \rho \left[\ln \frac{m_e v^2}{2\bar{I}_{\text{ион}}} - \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} \right], \quad (10)$$

где m_e – масс электронов;

$\bar{I}_{\text{ион}}$ – средний потенциал ионизации;

n_e – плотность электронов в веществе;

e – заряд электрона [5 – 7].

В случае если среда является многокомпонентной, состоящей из атомов различных элементов со своими характеристиками, то в формуле Бете-Блоха для

средних ионизационных потерь вместо величин Z/A и $\ln I$ необходимо использовать другие коэффициенты (11) и (12) [7]:

$$\left(\frac{Z}{A}\right) = \frac{\sum_i \rho_i \frac{Z_i}{A_i}}{\sum_i \rho_i}, \quad (11)$$

$$\ln \bar{I} = \frac{\sum_i \rho_i \frac{Z_i}{A_i} \ln I_i}{\sum_i \rho_i \frac{Z_i}{A_i}}. \quad (12)$$

Кроме ионизационных потерь при взаимодействии электронов с веществом при их ускоренном движении наблюдаются радиационные потери энергии. Ускоренно движущиеся электроны приводят к возникновению различных видов излучений. Один из таких излучений является тормозное излучение, испускаемое заряженной частицей при её торможении в поле ядра и атомных электронов. Тормозное излучение имеет широкий диапазон энергий. Описать радиационные потери электронов в нерелятивистском случае на тормозное излучение возможно формулой (13) [5; 8]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{тл}}^e = \frac{16}{3} N E_e Z^2 r_e^2 \alpha, \quad (13)$$

где r_e – классический радиус электрона;

α – постоянная тонкой структуры;

E_e – кинетическая энергия электронов в эВ [5; 8].

Необходимо учитывать, что в результате взаимодействия ускоренных электронов с энергией до десятков килоэлектронвольт с атомами вещества происходит изменение направления движения первичного электрона, генерация вторичных электронов, генерируются кванты рентгеновского тормозного излучения и

другие процессы. Вторичные электроны, обладающие энергией до 50 эВ, выходят в тонком приповерхностном слое маленькой глубины (около 25 нм). При торможении электронов с высокой энергией в кулоновском поле атома потеря энергии электрона преобразуется в квант рентгеновского излучения, которое называется тормозным излучением. Важно отметить, что с ростом энергии первичных электронов интенсивность этих процессов возрастает нелинейно. Например, зависимость интенсивности тормозного излучения для однокомпонентного вещества имеет вид (14) [5; 8]:

$$I = \frac{Cc^2Z(\lambda - \lambda_0)}{\lambda_0\lambda^3}, \quad (14)$$

где C – некоторая константа;

c – скорость света;

Z – номер атома, на котором тормозится электрон;

λ – длина волны тормозного излучения;

λ_0 – предельная длина волны, определяемая равенством энергии соответствующего кванта начальной кинетической энергии электрона [5; 8].

Интенсивность излучения, возникающего при торможении электронов, зависит от нескольких факторов: тока электронного пучка, их энергии, материала и толщины мишени. Толщина мишени и ее атомный состав также оказывают влияние на этот процесс. Если тормозная мишень очень тонкая, то большое количество электронов может пройти через нее, не создавая фотонов торможения. Все эти факторы влияют на форму тормозного спектра, особенно в районе максимальных энергий фотонов [5].

Характеристики проявлений, возникающих при взаимодействии электронного потока с твердым телом, ограничены определенной зоной, именуемой областью взаимодействия. Последняя представляет собой область материи, где электроны потока теряют всю свою энергию при внедрении в образец. Область взаимодействия может иметь разную форму, зависящую от энергии электронов,

среднего атомного веса материала и угла падения потока. Кроме того, является важной областью, где возникают процессы генерации, такие как рождение рентгеновских излучений и т.д. Области генерации, связанные с разными явлениями, не только отличаются друг от друга по форме и объёму, но и от области взаимодействия [8].

Генерация тормозного и характеристического рентгеновского излучения происходит преимущественно в зоне взаимодействия, но из-за того, что для ионизации внутренних оболочек атома необходима большая энергия, глубина генерации меньше глубины проникновения электронов. В непрерывном тормозном спектре возбуждение может происходить на всей глубине проникновения электронов. Кроме того, поглощение рентгеновского излучения атомами может приводить к ионизации и возбуждению последних, что может вызывать возникновение вторичного характеристического излучения при рефлексии. Вторичное рентгеновское излучение может возникать как под воздействием тормозного, так и характеристического излучения, но вклад тормозного во вторичное излучение обычно незначительный [8; 9].

1.4 Метасиликат стронция: структура и свойства

Стронций, являясь щёлочноземельным металлом, в свободном виде не встречается в силу его высокой химической активности. Впервые он был обнаружен в минерале стронцианите SrCO_3 , найденном в 1764 году в свинцовом руднике около шотландской деревни Стронтиан, которая и дала данному элементу название. Присутствие в этом минерале стронция было установлено Уильямом Крюкшенком и Адером Крофордом в 1787 году, а в 1808 году он был выделен в чистом виде Хемфри Дэви. В природе встречаются и другие стронциевые минералы: целестин, кеммлицит, стенонит, сванбергит, ферморит и другие. По распространённости в земной коре стронций занимает двадцать третье место – его массовая доля в литосфере составляет 0,045 %.

Кристаллическая решётка метасиликата стронция относится к моноклинной кристаллографической сингонии. Для этой сингонии существуют два типа решётки: примитивная и базоцентрированная (рисунок 3).

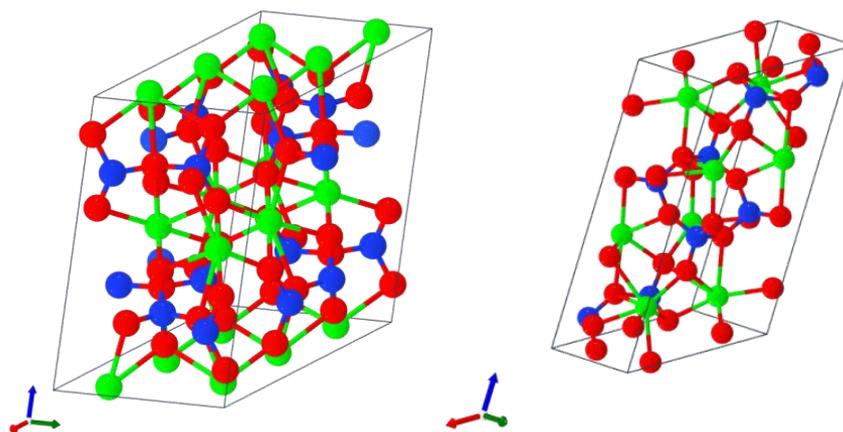


Рисунок 3 – Кристаллическая решётка метасиликата стронция SrSiO_3 , принадлежащая моноклинной сингонии; слева базоцентрированный тип решётки, справа – примитивный тип [10]

В базоцентрированной решётке есть два неэквивалентных узла Sr^{2+} . В первом узле ион Sr^{2+} связан с восемью атомами O^{2-} с образованием искаженных гексагональных бипирамид SrO_8 , которые имеют общие углы с двумя гексагональными бипирамидами SrO_8 , углы с двумя тетраэдрами SiO_4 , ребра с шестью гексагональными бипирамидами SrO_8 и ребра с четырьмя тетраэдрами SiO_4 . Расстояния связи $\text{Sr}-\text{O}$ варьируются в диапазоне от 2,46 до 2,74 Å. Во втором узле ион Sr^{2+} связан с восемью атомами O^{2-} с образованием гексагональных бипирамид SrO_8 , которые имеют общие углы с двумя эквивалентными гексагональными бипирамидами SrO_8 , углы с двумя эквивалентными тетраэдрами SiO_4 , ребра с шестью эквивалентными гексагональными бипирамидами SrO_8 и ребра с четырьмя тетраэдрами SiO_4 . Расстояния связи $\text{Sr}-\text{O}$ варьируются в диапазоне от 2,48 до 2,73 Å.

Также в решётке имеются два неэквивалентных узла Si^{4+} . В первом узле ион Si^{4+} связан с четырьмя атомами O^{2-} с образованием тетраэдров SiO_4 , которые имеют общие углы с двумя бипирамидами SrO_8 , углы с двумя тетраэдрами SiO_4 и ребра с четырьмя гексагональными бипирамидами SrO_8 . Расстояния связи кремний-кислород могут варьироваться от 1,59 до 1,67 Å. Во втором положении ион Si^{4+} связан с четырьмя атомами O^{2-} с образованием тетраэдров SiO_4 , которые имеют общие углы с двумя эквивалентными гексагональными бипирамидами

SrO_8 , углы с двумя эквивалентными тетраэдрами SiO_4 и ребра с четырьмя гексагональными бипирамидами SrO_8 . Существуют две более короткие (1,59 Å) и две более длинные (1,67 Å) связи кремний-кислород.

Существует пять неэквивалентных узлов O^{2-} . В первом узле ион O^{2-} связан в двухкоординатной геометрии с двумя атомами Sr^{2+} и двумя атомами Si^{4+} . Во втором узле ион O^{2-} связан в четырёхкоординатной геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и одним атомом Si^{4+} . В третьем узле ион O^{2-} связан в двухкоординатной геометрии с двумя эквивалентными атомами Sr^{2+} и двумя эквивалентными атомами Si^{4+} . В четвертом узле ион кислорода O^{2-} связан в четырёхкоординатной геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и одним атомом Si^{4+} . В пятом узле ион O^{2-} связан в геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и атомом Si^{4+} [10].

В примитивном типе решётки есть два неэквивалентных узла с ионами Sr^{2+} . В первом узле ион Sr^{2+} связан в восьмикоординатной геометрии с восемью атомами O^{2-} . Расстояния связи стронций-кислород варьируются в диапазоне от 2,46 до 3,11 Å. Во втором узле ион Sr^{2+} связан в восьмикоординатной геометрии с восемью атомами O^{2-} . Существует разброс расстояний связи Sr–O в диапазоне от 2,52 до 3,11 Å.

Имеются два неэквивалентных узла Si^{4+} . В первом положении ион Si^{4+} связан с четырьмя атомами O^{2-} с образованием тетраэдров SiO_4 с общими углами. Расстояния связи Si–O варьируются в пределах от 1,61 до 1,70 Å. Во втором положении ион Si^{4+} связан с четырьмя атомами O^{2-} с образованием тетраэдров SiO_4 с общими углами. Расстояния связи кремний-кислород варьируются в пределах от 1,62 до 1,71 Å.

Существует шесть неэквивалентных узлов O^{2-} . В первом узле ион O^{2-} связан в трехкоординатной геометрии с одним атомом Sr^{2+} и двумя атомами Si^{4+} . Во втором узле ион O^{2-} связан в четырёхкоординатной геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и одним атомом Si^{4+} . В третьем узле ион O^{2-} связан в двухкоординатной геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и двумя атомами Si^{4+} . В четвертом узле ион O^{2-} связан в трехкоординатной геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и одним атомом Si^{4+} . В пятом узле ион O^{2-} связан в четырёхкоординатной геометрии с тремя атомами

Sr^{2+} и одним атомом Si^{4+} . В шестом узле ион O^{2-} связан в четырёхкоординатной геометрии с тремя атомами Sr^{2+} и одним атомом Si^{4+} [11].

Метасиликат стронция – диэлектрик с шириной запрещённой зоны, указанной для каждого типа решётки в таблице 1 вместе с другими параметрами. Данные значения актуальны для относительно крупных кристаллитов SrSiO_3 микронного размера, поскольку в случае наноструктур происходит изменение ширины запрещённой зоны вследствие квантово-размерного эффекта.

Также известно существование метасиликата стронция, кристаллическая решётка которого принадлежит кубической сингонии (рисунок 4, сверху) с примитивным типом решётки (но данная модификация по прогнозам не является стабильной) и триклинной сингонии (рисунок 4, снизу) также с примитивным типом решётки [11; 12].

Известно, что силикаты стронция находят широкое применение при изготовлении люминофоров веществ, способных преобразовывать поглощаемую энергию в световое излучение. В процессе проведения эксперимента было замечено, что образец светится синим цветом.

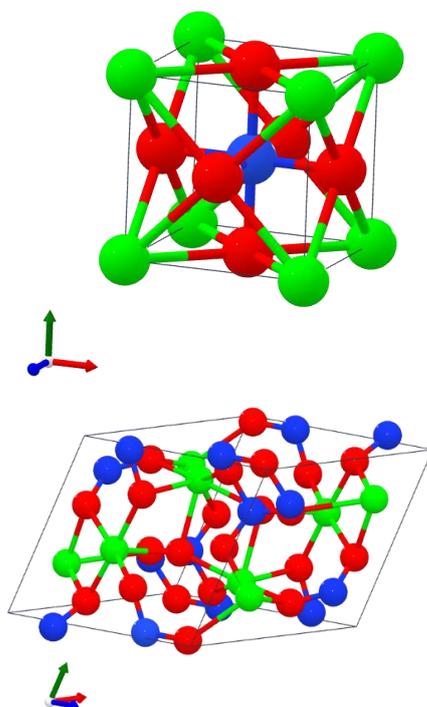


Рисунок 4 – Кристаллическая решётка метасиликата стронция SrSiO_3 , принадлежащая кубической сингонии с примитивным типом решётки (сверху) и триклинной сингонии с примитивным типом решётки (снизу) [11; 12]

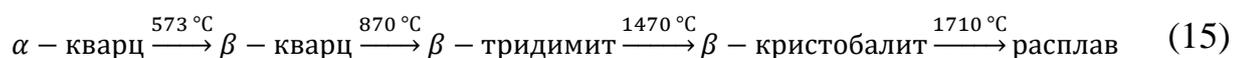
Таблица 1 – Структура различных форм метасиликата стронция [11; 12]

| Сингония | Тип решётки | Параметры элементарной ячейки | | | | | | Плотность, кг/м ³ | Ширина запрещённой зоны, эВ |
|-------------|-------------|-------------------------------|------|-------|-------|--------|-------|------------------------------|-----------------------------|
| | | a, Å | b, Å | c, Å | α, ° | β, ° | γ, ° | | |
| Моноклинная | P | 7,55 | 6,16 | 13,63 | 90,00 | 116,77 | 90,00 | 3850 | 4,60 |
| Моноклинная | C | 12,35 | 7,15 | 10,90 | 90,00 | 11,60 | 90,00 | 3640 | 4,63 |
| Кубическая | P | 3,70 | 3,70 | 3,70 | 90,00 | 90,00 | 90,00 | 5370 | 2,38 |
| Триклинная | P | 6,95 | 6,96 | 9,71 | 69,57 | 83,49 | 75,56 | 3830 | 4,38 |

Вообще говоря, метасиликат стронция не имеет широкого распространения в среде производства терморегулирующих покрытий, что открывает широкую область для исследования его терморadiационных характеристик в будущем.

1.5 Диоксид кремния: структура и свойства

Диоксид кремния SiO₂ обладает сложным полиморфизмом, что сопряжено как с существенными структурными перестройками при фазовых переходах первого рода (таких, как, например, кварц – тридимит), так и небольшими изменениями структуры при переходе α (низкотемпературный) – β (высокотемпературный) кварц. Полиморфизм диоксида кремния при атмосферном давлении можно описать следующей последовательностью превращений (15) при повышении температуры [13]:



При высоких давлениях может происходить образование китита (при давлениях от 80 до 130 МПа и температурах от 400 °С до 500 °С), коэсита (при давлениях от 1,5 до 4 ГПа и температурах от 1200 °С до 1400 °С) [14]. Многообразие структурных форм диоксида кремния представлено в таблице 2.

Для любой кристаллической модификации (и для аморфного состояния) характерно то, что диоксид кремния представлен состоящим из кремниевокислородных тетраэдров (рисунок 5А), которые, в свою очередь, состоят из четырёх

атомов кислорода с расположенным в центре атомом кремния. Взаимное расположение тетраэдров в пространстве определяет ту или иную модификацию диоксида кремния (рисунок 5Б и 5В).

В различных модификациях кремнезема прочность связей неодинакова. Это влияет на величину углов Si-O-Si и расстояний Si-O, например, угол связи Si-O-Si в различных модификациях кремнезема изменяется от 120° до 180°. Переходы кварц – тридимит – кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием связей, что может происходить только при высоких температурах (рисунки 5 и 6). Длина связи Si-O изменяется от 0,15 до 0,17 нм. В различных модификациях диоксид кремния при нормальной температуре длина связи Si-O составляет в среднем 0,162 нм, а расстояние между атомами кислорода составляет 0,264 нм. Связь Si-O обладает сравнительно высокой прочностью (энергия связи примерно 374 кДж/моль) [14; 15].

Таблица 2 – Структура различных форм диоксида кремния [14]

| Модификация | Сингония | Параметры элементарной ячейки, нм | | | Тип решётки | Угол Si-O-Si, ° | Плотность, кг/м ³ |
|-----------------|----------------|-----------------------------------|-------|-------|-------------|-----------------|------------------------------|
| | | a | b | c | | | |
| α - кварц | тригональная | 0,491 | 0,491 | 0,540 | P | 144,0 | 2655 |
| β - кварц | гексагональная | 0,500 | 0,500 | 0,547 | P | 146,9 | 2530 |
| α - тридимит | ромбическая | 0,988 | 1,710 | 1,630 | F | 120,0 | 2300 |
| β - тридимит | гексагональная | 0,503 | 0,503 | 0,822 | P | 180,0 | 2260 |
| α - кристобалит | тетрагональная | 0,497 | 0,497 | 0,693 | P | 148,9 | 2330 |
| β - кристобалит | кубическая | 0,713 | 0,713 | 0,713 | F | 180,4; 137,2 | 2230 |
| китит | тетрагональная | 0,764 | 0,764 | 0,861 | P | 155,8; 149,3 | 2500 |
| коэсит | моноклинная | 0,717 | 1,238 | 0,717 | C | 180,1; 143,5 | 3010 |

| | | | | | | | |
|----------|---------------------|-------|-------|-------|---|---------|------|
| стишовит | тетрагональ- ная | 0,418 | 0,418 | 0,266 | Р | 147,8 | 4350 |
| аморфный | – | – | – | – | – | 120-180 | 2210 |

Кварц обладает нелинейными оптическими и электрооптическими свойствами. Показатели преломления (для дневного света $\lambda = 589,3$ нм): $n_e = 1,553$; $n_o = 1,544$. Данный материал прозрачен для ультрафиолетовых и частично инфракрасных лучей, оптически анизотропен. Диоксид кремния является широкозонным диэлектриком, ширина запрещенной зоны у данного соединения меняется от 6,3 до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации [16].

Диоксид кремния – достаточно распространённый в среде получения терморегулирующих покрытий материал, входящий в состав эмалей.

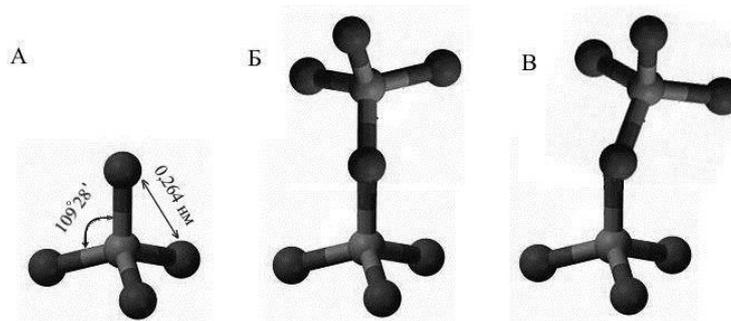


Рисунок 5 – Средние параметры тетраэдрической группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (тёмным отмечены атомы кислорода, светлым – кремния) диоксида кремния (А) и сочленения тетраэдров в кристобалите (Б) и кварце (В) [15]

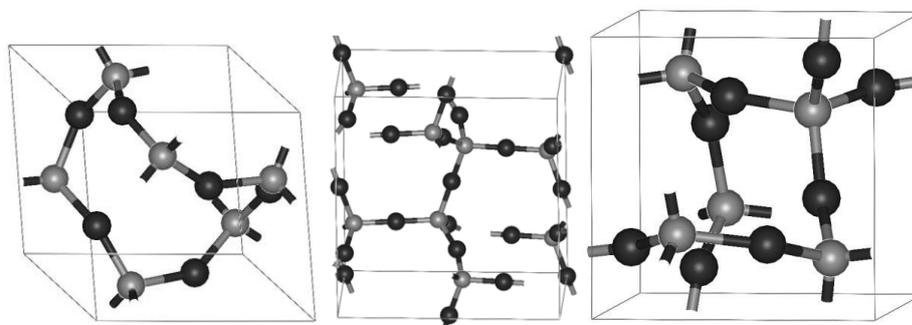


Рисунок 6 – Кристаллические решётки диоксида кремния. Слева направо: α -кварц, α -тридимит, α -кристобалит. Темным обозначены атомы кислорода, светлым – кремния [14]

1.6 Оксид стронция: структура и свойства

Кристаллическая решётка оксида стронция SrO может принадлежать одной из двух сингоний: кубической (рисунок 7) (модификации данной сингонии более распространены) и гексагональной (рисунок 8). По термодинамическим расчётам кристаллические решётки гексагональной и кубической сингонии с примитивным типом решётки не являются стабильными модификациями [17 – 19].

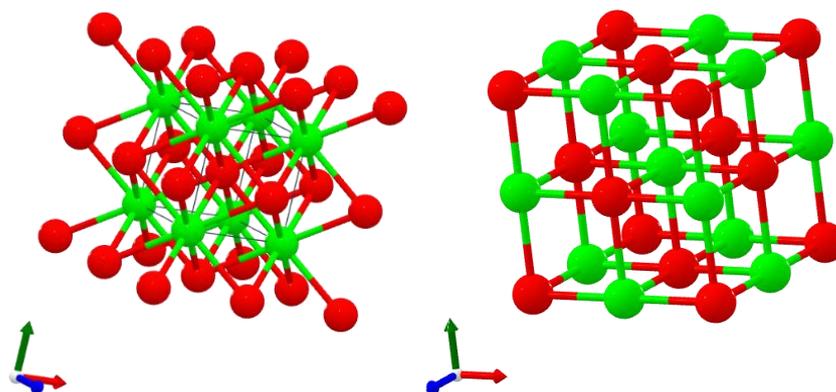


Рисунок 7 – Кубическая кристаллическая решётка оксида стронция; справа – примитивный тип решётки (структура типа NaCl), слева – гранецентрированный [17]

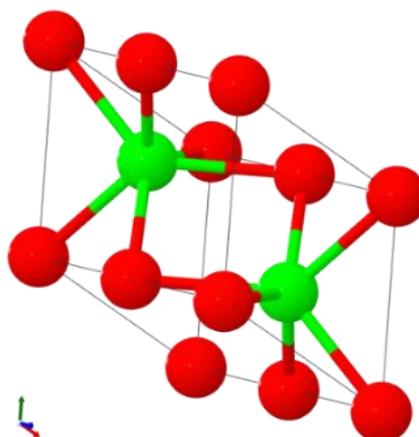


Рисунок 8 – Гексагональная кристаллическая решётка оксида стронция примитивного типа [18]

Оксид стронция – диэлектрик с шириной запрещённой зоны, указанной для каждого типа решётки в таблице 3 вместе с другими параметрами. Показатель преломления для оксида стронция принимает значение $n = 1,81$ [19]. Известна

высокая способность оксида стронция к поглощению рентгеновского излучения.

Таблица 3 – Структура различных форм оксида стронция [17 – 19]

| Сингония | Тип ре- шётки | Параметры элементарной ячейки | | | | | | Плот- ность, кг/м ³ | Ширина запрещён- ной зоны, эВ |
|----------------|---------------------|-------------------------------|------|------|--------------|-------------|--------------|--------------------------------------|--|
| | | a, Å | b, Å | c, Å | α , ° | β , ° | γ , ° | | |
| Кубическая | P | 3,14 | 3,14 | 3,14 | 90,00 | 90,00 | 90,00 | 5550 | 2,74 |
| Гексагональная | P | 3,55 | 3,55 | 6,22 | 90,00 | 90,00 | 120,00 | 5060 | 2,94 |
| Кубическая | F | 5,17 | 5,17 | 5,17 | 90,00 | 90,00 | 90,00 | 4990 | 3,27 |

Оксид стронция находит своё применение как компонент оксидных катодов вакуумных электронных приборов, как вещество, напыляемое на обратную стенку кинескопов цветных телевизоров, как компонент эмалей и глазурей [20].

1.7 Диоксид циркония: структура и свойства

Диоксид циркония ZrO_2 в массивном состоянии при нормальных условиях существует в трех полиморфных модификациях: бадделеит, руффит и аркелит. При температурах ниже 1170 °С термодинамически устойчивой является моноклинная фаза (*m*), от 1170 °С до 2370 °С диоксид циркония существует в тетрагональной фазе (*t*), а выше 2370 °С вплоть до точки плавления (2700 °С) он является кубическим (*c*). При высоком давлении отличается несколько орторомбических форм. Существование первой орторомбической структуры O_I (*Pbca*) определяется интервалом давлений от 3 до 22 ГПа и размером кристаллитов; вторая – O_{II} (*Pnma*) наблюдается при давлении 22 ГПа, при комнатной температуре [21 – 28].

Тетрагональная и моноклинная фазы могут быть представлены как производные от кубической фазы, которая имеет структуру типа флюорита ($Fm\bar{3}m$) и характеризуется параметром ячейки *a*, который принимает значения от 5,09 до 5,26 Å [29 – 32]. Данная структура представляет собой суперпозицию двух кубических подрешеток, образованных катионами циркония и анионами кислорода (рисунок 9А). Катионы располагаются в центрах кубов, образованных восемью анионами, и занимают места лишь в половине всех анионных кубов, образуя гранецентрированную кубическую решетку [33]. Кратчайшее расстояние между

атомами кислорода и циркония составляет $2,200 \text{ \AA}$. Плотность кубического диоксида циркония равна 6270 кг/м^3 [34; 35].

Тетрагональная фаза ($P4_2/nmc$) образуется из кубической путем специфической перестройки кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода (рисунок 9Б). Данная структура характеризуется двумя параметрами ячейки a , принимающим значения от $5,12$ до $5,25 \text{ \AA}$, и c , который может принимать значения $3,64$ или $5,27 \text{ \AA}$ [29 – 32]. В тетрагональной модификации наблюдаются два набора расстояний между атомами циркония и кислорода, равных $2,065$ и $2,455 \text{ \AA}$, что соответствует сжатым и вытянутым тетраэдрам. Плотность тетрагонального диоксида циркония равна 6100 кг/м^3 [34; 35].

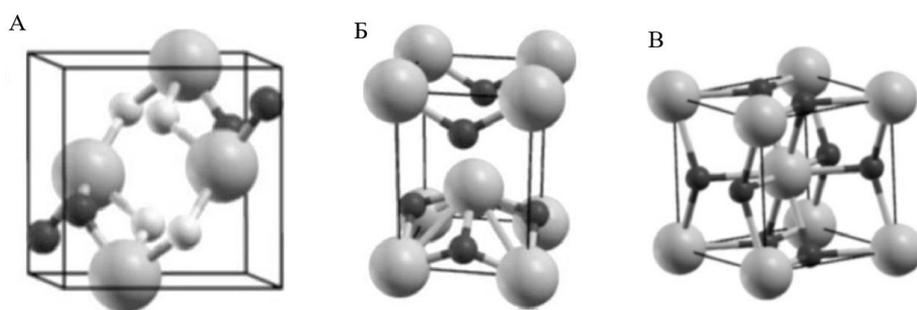


Рисунок 9 – Кристаллические решетки диоксида циркония: m - ZrO_2 – моноклинная (А), t - ZrO_2 – тетрагональная (Б), c - ZrO_2 – кубическая (В). Темным обозначены атомы кислорода, светлым – циркония [44]

Моноклинная фаза ($P2_1/c$) образуется из тетрагональной путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки с некоторым изменением длин ее сторон (рисунок 9В). Данная ячейка характеризуется параметрами a , принимающим значения от $5,313$ до $5,145 \text{ \AA}$, b – от $5,201$ до $5,213 \text{ \AA}$, и c – от $5,147$ до $5,311 \text{ \AA}$, а также угол β , примерно равный $99,22^\circ$ [29 – 32]. Цирконий в этой фазе имеет координационное число равное 7 по отношению к кислороду. Таким образом, ионы кислорода можно условно разделить на два сорта с координационными числами 3 и 4 . Ионы первого сорта практически находятся в одной плоскости с тремя соседними ионами циркония. Кратчайшее расстояние между цирконием и

[42]. Кроме того, авторы [44] использовали спектроскопию электронных потерь энергии и установили значение E_g , равное 4 эВ, в то время как [45] указывает на значение 3,8 эВ. Для анодированных пленок кубической структуры, значение ширины запрещенной зоны определено методами оптической спектроскопии и составляет 5,8 эВ [46]. При повышении температуры отжига для пленок моноклинного ZrO_2 , ширина запрещенной зоны увеличивается от 4,58 до 4,97 эВ [47]. В работе [48], методом вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии получены значения E_g : для кубической структуры – от 6,1 до 7,08 эВ, для тетрагональной структуры – от 5,78 до 6,62 эВ, для моноклинной - 5,83 эВ. Ширина запрещенной зоны в $m-ZrO_2$, по данным [36], может составлять 5,4 эВ. На рисунке 11 представлена зонная структура ZrO_2 .

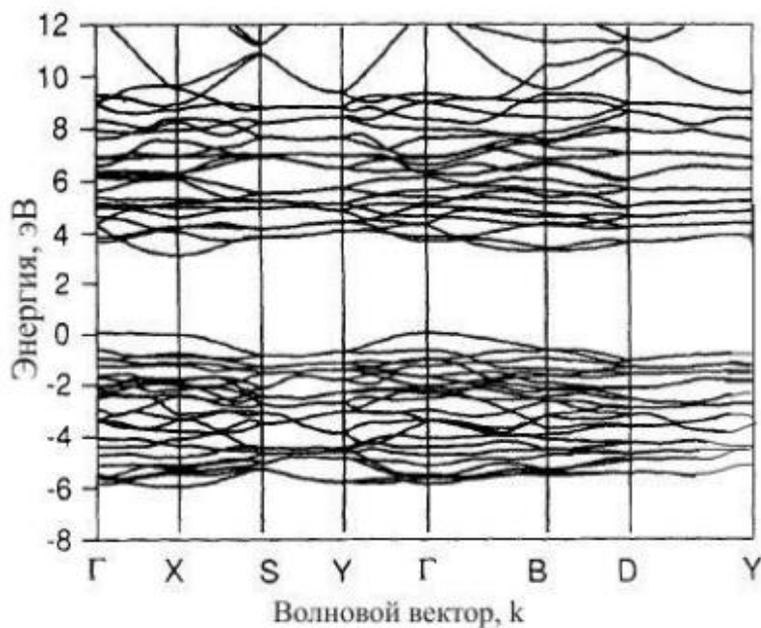


Рисунок 11 – Зонная структура ZrO_2 , рассчитанная OLCAO LDA методом [50]

2 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ. МЕТОД СПЕКТРОСКОПИИ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

2.1 Методика изготовления образцов

Метасиликат стронция был получен высокотемпературным твердофазным синтезом при многочасовом отжиге смеси порошков карбоната стронция $SrCO_3$ и диоксида кремния (стекла) SiO_2 в массовом соотношении компонентов 45 % и 55 % соответственно при температуре 1425 °С [49]. В таких условиях протекает реакция в соответствии с уравнением (16):



Оксид стронция был получен при длительном (около двух часов) прокаливании порошка карбоната стронция при температуре 1400 °С. При этом протекает реакция в соответствии с уравнением (17):



После остывания полученные порошки метасиликата стронция и оксида стронция были измельчены до микронных размеров кристалликов. Также был измельчён порошок оксида кремния до таких же размеров.

Порошок диоксида циркония были модифицированы метасиликатом стронция в массовом соотношении компонентов 90 % и 10 % при перемешивании в течение 3 часов порошка-пигмента с порошком-модификатором в магнитной мешалке в дистиллированной воде. Затем смесь высушивали при температуре 250 °С, перетирали в агатовой ступке и прогревали в течение 3 часов на воздухе.

Для измерения спектров диффузного отражения порошки прессовали с помощью винтового пресса (рисунок 12) в стальную подложку (рисунок 13) с формой стаканчика (диаметром 17 мм и высотой внешней образующей 4 мм, внутренняя составляла 2 мм), под давлением 1 МПа, со временем выдержки 2 минуты. Прессование придаёт порошкам некоторую механическую прочность, что позволяет им не осыпаться при длительном их содержании в вакуумной камере. Также прессование позволяет в большой степени избавиться порошок от газов атмосферы, что позволяет в небольшой степени повысить точность измерений спектров материалов.



Рисунок 12 – Винтовой пресс



Рисунок 13 – Внешний вид образца для исследования в подложке

2.2 Получение спектров диффузного отражения с помощью имитатора «Спектр-1»

Воспроизведение точных условий космического пространства является сложной технической задачей, особенно в отношении заряженных частиц, коротковолнового электромагнитного излучения и вакуума. При наземных испытаниях материалов используются имитаторы, которые моделируют воздействие этих условий, но делают это не полностью. Имитаторы могут разделять на две категории: для исследования свойств терморегулирующих покрытий и для испытаний покрытий на определенных орбитах. Устройство для измерения коэффициента поглощения и излучательной способности является важным узлом имитатора. Необходимость измерения коэффициента поглощения в вакуумной камере возникает из-за «отбеливания» облученных образцов при контакте с атмосферой. Для измерения коэффициента поглощения и излучательной способности в вакууме могут использоваться оптические и теплофизические методы, такие как спектрофотометры и накладные фотометры.

В данной работе измерение спектров диффузного отражения производится с помощью имитатора «Спектр-1», расположенного в ТУСУР. Имитатор представляет собой спектрофотометр высоковакуумного наполнения, содержащий источник света, который имитирует спектр Солнца в диапазоне от 0,2 до 2,2 мкм, источники электронов, протонов, ионов водорода, а также систему напуска газов и контроля их парциального давления, термостатируемый столик для образцов. Схема имитатора представлена на рисунке 14, где 1 – образец, 2 – защитный экран, 3 – сфера, 4 – клиновидная линза, 5 – азотный экран, 6 – датчик РОМС-1, 7 – загрузочный люк, 8 – датчик ПМИ-27, 9 – люминесцирующие флажки, 10 – отклоняющие катушки, 11 – фокусирующая катушка, 12 – электронная пушка, 13 – сублимационный титановый насос, 14 – осветитель на лампе ДКСР-3000, 15 – магнитный масс-сепаратор, 16 – источник ионного тока, 17 – смотровое кварцевое окно, 18 – блок осветителя для измерения отражения, 19 – баллон «охранного вакуума», 20 – форвакуумный насос, 21 – сорбционная ловушка, 22 – цеолитовый насос, 23 – кран ДУ-10, 24 – насос НМДО-025-1, 25 – поворотная диафрагма,

26 – поворотный столик, 27 – нижний столик-термостат, 28 – магнитный привод.

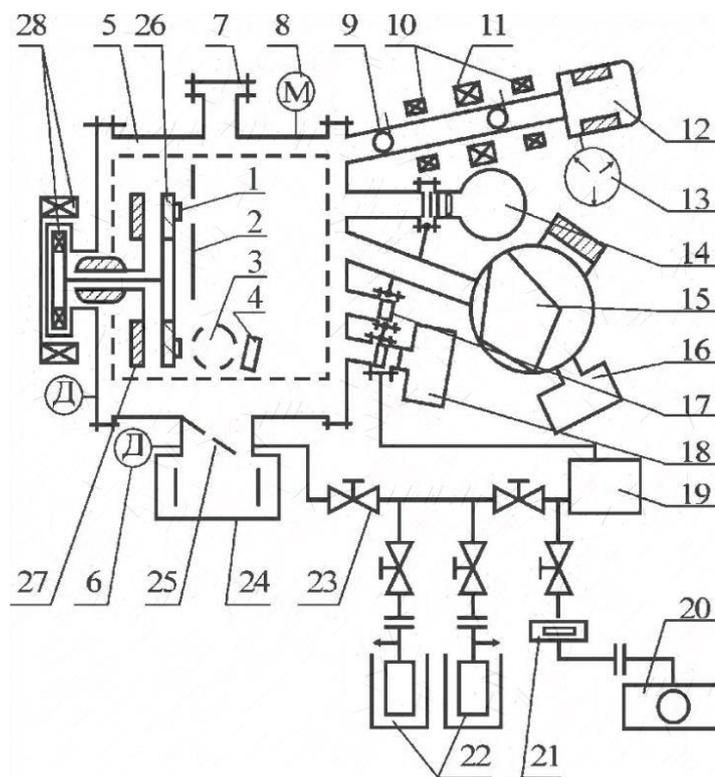


Рисунок 14 – Схема установки «Спектр-1» [4]

Вакуумная камера установки изготовлена из нержавеющей стали, её внутренняя поверхность обработана электрополировкой. Уплотнение разъёмных соединений обеспечиваются медными прокладками, уплотнения кварцевых окон выполнены из фторопласта. Полезный объём камеры – 60 л. Рабочее давление в камере создаётся магниторазрядным диодным охлаждаемым насосом НСДО-025-1 и составляет 5 мкПа. Вакуум в электронном тракте поддерживается периодическим включением сублимационного титанового насоса 13. Предельный вакуум после прогрева до 500 К в течение 20 ч составляет 10^{-7} Па. Для предварительной откачки используют цеолитовые насосы 22. Для большего снижения количества адсорбированных на поверхности камеры газов, вокруг столика 26 имеется охлаждаемый жидким азотом экран 5.

Образцы, общее количество которых может быть до двадцати четырёх, диаметром 15 мм прижимаются обоймами к поверхности медного предметного столика (рисунок 15). Вращение столика вокруг оси от магнитного привода 28

позволяет поочерёдно исследовать образцы без нарушения вакуума. Для поддержания температуры образцов в интервале от 80 до 470 К служит прижимной столик-термостат 27, температура которого измеряется медь-константановыми термопарами.



Рисунок 15 – Образцы, закреплённые на поворотном столике 26

Для порошков характерно диффузное отражение, то есть падающий на образец свет определённой длины волны не имеет угол отражения, равный углу падения, а отражение может происходить во всех направлениях от плоскости образца (рисунок 16), что вызвано неровностями на поверхности образца. Для собирания всех этих отражённых лучей служит собирающая сфера.

Отражательную способность непрозрачных материалов измеряют абсолютным методом с использованием шарового фотометра. Схема измерений приведена на рисунке 17. Часть элементов оптической системы измерений в области длин волн от 0,2 до 2,2 мкм: источники света СВД-200 и КГМ-300, монохроматор МДР-3, фотоприёмники ФЭУ-39А, ФЭУ-62, ФЭУ-83, ФЭУ-106 и фотосопротивление ФСВ-16АН расположены вне вакуумной камеры. Клиновидная линза 13, интегрирующая сфера 23 и другие элементы оптической системы встроены внутрь вакуумной камеры. Сфера диаметром 13 см выполнена из чистого алюминия, внутренняя поверхность обработана по специальной технологии, обладает высокой отражательной способностью.

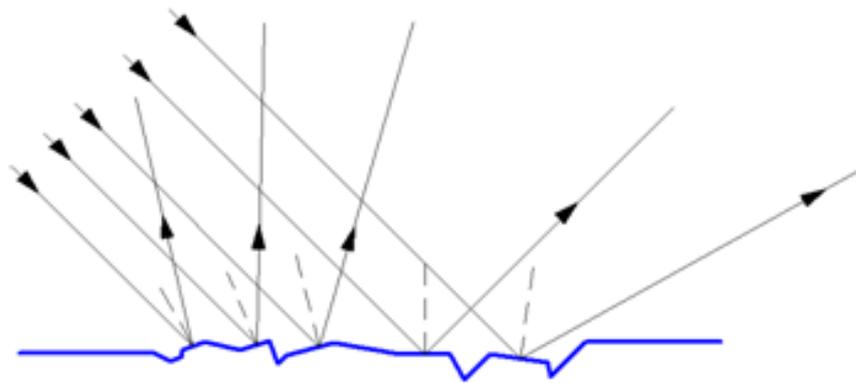


Рисунок 16 – Диффузное отражение от поверхности образца

Для измерения спектров диффузного отражения ρ_λ используется схема, представленная на рисунке 17, где 1 – предметный столик, 2 – образец, 3 – защитный экран, 4 – экран-диафрагма, 5 – эталонная лампа КГМ-100, 6 – набор стеклянных светофильтров, 7 – апертурные диафрагмы, 8 – лампа СВД-200, 9 – поворотное зеркало, 10 – лампа КГМ-300, 11 – фокусирующая кварцевая линза, 12 – входное кварцевое окно, 13 – клиновидная линза, 14, 15 – алюминиевые зеркала, 16 – пробка, 17 – регистрирующая аппаратура, 18 – блок питания фотоприёмников, 19 – выходное кварцевое окно, 20 – конденсатор, 21 – фотоприёмники, 22 – монохроматор, 23 – интегрирующая сфера, 24 – экран, O_1 – входное отверстие, O_2 – измерительное отверстие сферы, O_3 – выходное отверстие сферы, O_4 – дополнительное отверстие сферы. Образец поворотом предметного столика сначала устанавливается напротив отверстия O_2 в сфере, а затем прижимным столиком-термостатом вводится в это отверстие, и поверхность образца совпадает с поверхностью сферы. Отверстие O_4 закрыто пробкой с такой же отражательной способностью, что и у сферы.

Абсолютный метод регистрации спектров ρ_λ заключается в измерении освещённостей, создаваемых на определённом участке внутренней поверхности интегрирующей сферы при двух различных положениях светового пучка, вводимого в сферу через отверстие O_1 , с помощью клиновидной линзы 13. Свет от клиновидной линзы входит в сферу, попадая на поверхность образца (положение а) и на внутреннюю поверхность сферы (положение б). В положении а, когда световой поток падает на образец, первично отражённый от образца пучок не участвует в

освещённости площадки за экраном 24 вследствие перекрытия данного пучка этим экраном. Освещённость создаётся лишь вторичным и последующим многократными отражениями от поверхности сферы.

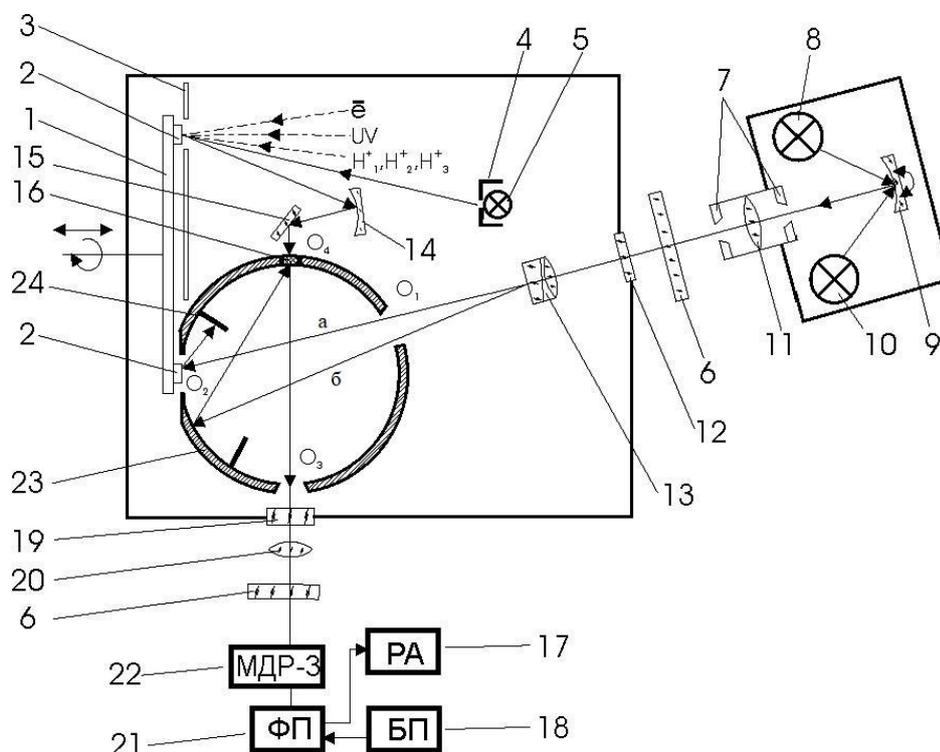


Рисунок 17 – Схема измерения спектров диффузного отражения [4]

Ток фотоприёмника, регистрирующего освещённость площадки за экраном, в данном случае выражение, представленное формулой (18):

$$I_{\text{обр}} = c\Phi_1 = c \frac{\rho_{\text{обр}}\Phi_0}{4\pi R^2} \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i)S_i}{AR^2} \right] \frac{\rho}{1 - \rho'}, \quad (18)$$

где c – коэффициент пропорциональности;

ρ – коэффициент отражения поверхности сферы;

$\rho_{\text{обр}}$ – коэффициент отражения образца;

$f(Q_i)$ – индикатриса рассеяния в направлении на технологические отверстия в сфере;

S_i – площадь i -го отверстия;

A – телесный угол площадки;

ρ' – приведённый коэффициент отражения сферы;

R – радиус сферы;

Φ_0 – входящий в сферу световой поток.

Когда световой поток переводится в положение б, освещённость участка за экраном создаётся как первичным, так и последующими отражёнными лучами, и в этом случае ток фотоприёмника определяется выражением (19):

$$I_{\text{сф}} = c\Phi_2 = c \frac{\Phi_0}{4\pi R^2} \frac{\rho}{1 - \rho'}. \quad (19)$$

Тогда из формул (18) и (19) находим выражение (20) для коэффициента отражения образца:

$$\rho_{\text{обр}} = \frac{I_{\text{обр}}}{I_{\text{сф}}} \frac{1}{\left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i)S_i}{AR^2}\right]} = K \frac{I_{\text{обр}}}{I_{\text{сф}}}. \quad (20)$$

Коэффициент K учитывает потери света при прохождении через отверстия в сфере и составляет от 1,04 до 1,08. Экспериментально определённая погрешность измерений коэффициента отражения составляет от 0,2 % до 0,3 % в области от 0,2 до 1 мкм и примерно 2 % в области от 1 до 2,2 мкм.

Источником ускоренных электронов служит электронная пушка с катодом из LaB_6 . Регулируемое от 0 до 150 кВ напряжение подаётся с роторного электростатического генератора РЭСГ-150. Для формирования и транспортировки пучка электронов служат электромагнитные отклоняющие и фокусирующая катушки. Для визуального контроля пучка в электронопроводе имеются люминесцирующие флажки. Плотность электронного тока на мишени, регулируемая накалом катода и фокусировкой пучка, может принимать значения в диапазоне от 10^{-9} до $2 \cdot 10^{-5}$ А/см². Внешний вид модуля управления энергией электронного потока представлен на рисунке 18. В данном блоке управление энергией электронного пучка производится регулированием напряжения [4].



Рисунок 18 – Модуль управления энергией электронов в потоке

3 АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКТРОВ МИКРОПОРОШКОВ

3.1 Оптические свойства и радиационная стойкость пигмента диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция. Воздействие электронов и электромагнитного излучения на микропорошок модифицированного диоксида циркония

Исследования были проведены на микропорошках диоксида циркония (ZrO_2) чистоты 99,5 %. Из полученных изображений методом РЭМ (рисунок 19) установлено, что средний размер частиц для микропорошков составляет от 0,7 до 5 мкм.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 20) показал, что микропорошки диоксида циркония обладают моноклинной модификацией $m-ZrO_2$ ($P2_1/c$) с параметрами ячейки a , составляющей 5,145 Å, b , который равен 5,207 Å, и c , имеющим длину 5,311 Å, при этом угол β равен 99,23°. Расчет производили по рефлексам (200), (020), (002), (202), (022), (102), (130), (013), (021), со средними погрешностями измерения параметров ячейки Δa , составляющей 0,002 Å, Δb , которая равна 0,003 Å, Δc принимающей значение 0,004 Å, а также $\Delta\beta$, которая равна 0,02°.

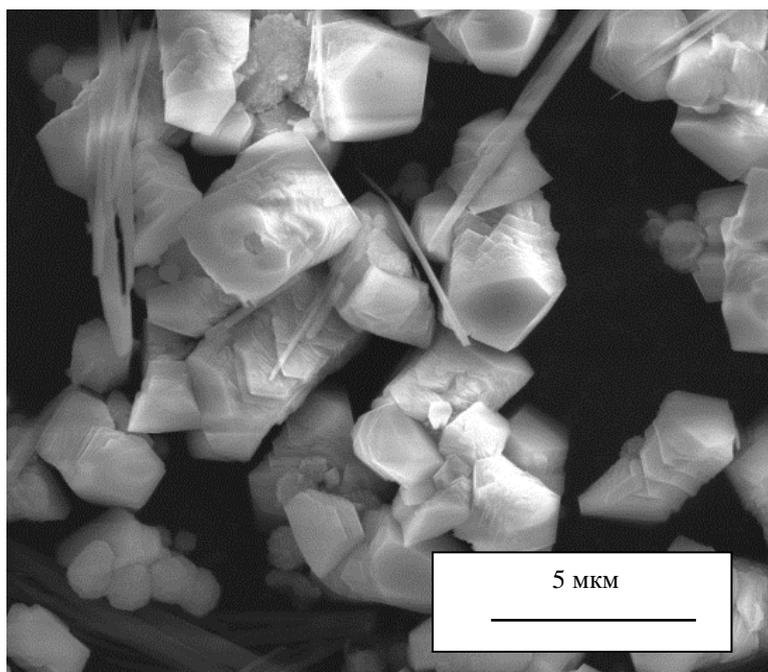


Рисунок 19 – Изображение РЭМ микропорошков ZrO_2

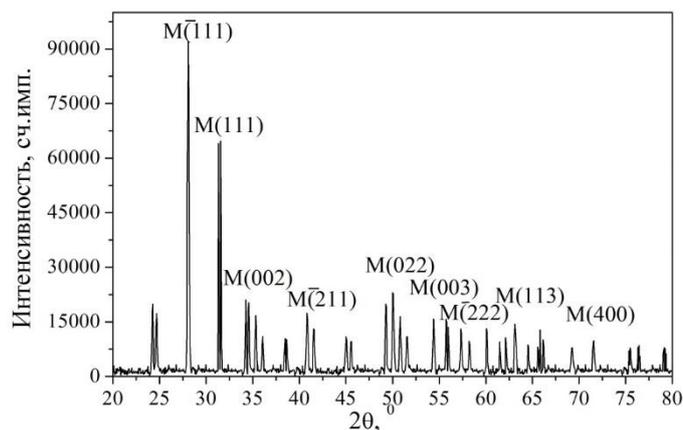


Рисунок 20 – Рентгенограмма микропорошков ZrO_2

Из спектров диффузного отражения модифицированного и немодифицированного диоксида циркония (рисунок 21) следует, что для обоих видов порошков в области от 200 до 420 нм наблюдается характерный «провал» – заметное уменьшение коэффициента отражения по сравнению со всем спектром. В области свыше 420 нм коэффициент отражения превышает 90 %, а в ближней ИК-области он до 3 % меньше у немодифицированного порошка. Отличие в ближней ИК-области связано с большей концентрацией хемосорбированных газов (CO , CO_2 , O_2 и OH -групп) на поверхности поликристаллов и большей интенсивностью полос поглощения этих газов.

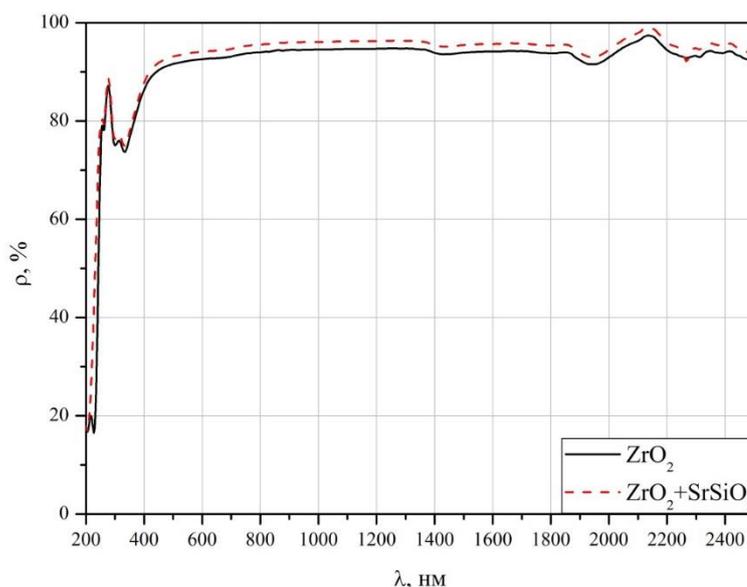


Рисунок 21 – Спектры диффузного отражения порошков диоксида циркония и диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция

После облучения электронами и электромагнитным излучением спектр не претерпел заметных изменений для модифицированного и немодифицированного оксида циркония: характеры кривых сохранились (рисунок 22). Однако замечено уменьшение коэффициента диффузного отражения во всём спектре по сравнению с первоначальным, что связано с развитием дефектов вследствие воздействия облучений на микропорошки.

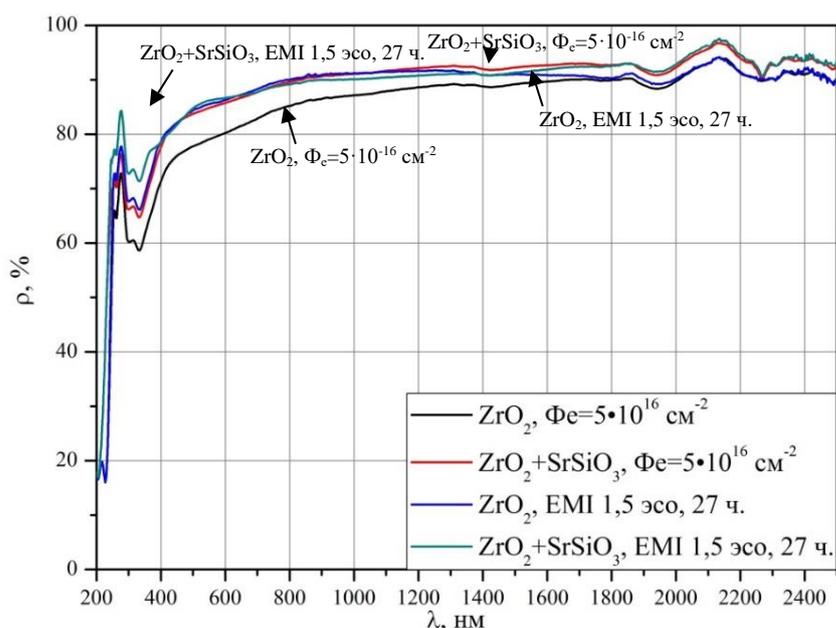


Рисунок 22 – Спектры диффузного отражения порошков диоксида циркония и диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и электромагнитным излучением с 1,5 эсв в течении 27 часов

Анализируя разностные спектры диффузного отражения порошков диоксида циркония и диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция после облучения ускоренными электронами, обладающих энергией 30 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рисунок 23) можно отметить, что модифицирование снижает уменьшение коэффициента диффузного отражения на участке в пределах энергий от ближней ИК-области до 5 эВ. Также в разностном спектре модифицированного порошка диоксида циркония заметен сильно выделяющийся пик поглощения при энергии 4,55 эВ, который можно связать с развитием дефектов в модифицирующем метасиликате стронция.

Таким образом, можно заключить, что модифицирование диоксида циркония приводит к уменьшению величины наведённого поглощения покрытий в видимой области, в основном определяющей изменение интегрального коэффициента поглощения a_s при облучении электронами.

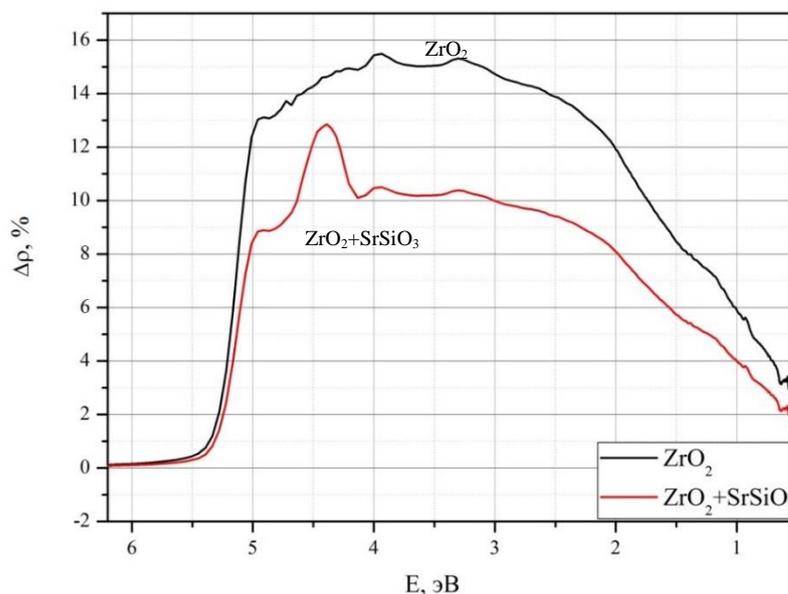
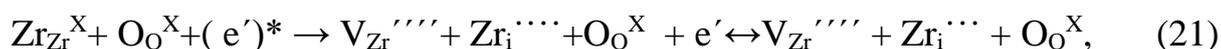
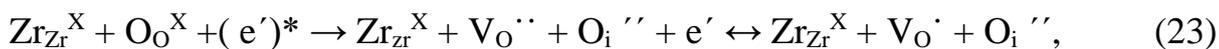
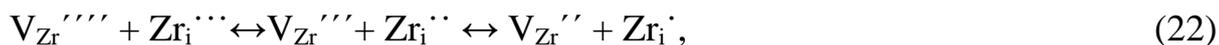


Рисунок 23 – Разностные спектры диффузного отражения порошков диоксида циркония и диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция после облучения ускоренными электронами, обладающих энергией 30 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Согласно имеющимся данным о природе полос поглощения собственных точечных дефектов ZrO_2 [24 – 27] эти полосы обусловлены для различных значений энергий квантов: от 4,77 до 4,62 эВ – кислородом в междуузлии O_i' , при 4,28 эВ – Zr_i''' , 3,76 эВ – O_i^X , 3,54 эВ – V_O'' , 3,33 эВ – V_O' , 3,06 эВ – V_O^X , от 1,95 до 1,81 эВ – V_O' . Тогда оставшиеся полосы могут быть связаны с Zr_i'' , Zr_i' , O_i'' , V_{Zr}'''' , V_{Zr}'' , V_{Zr}' , Sr_i'' , Sr_i' , V_{Sr}'''' , V_{Sr}'' , V_{Sr}' и ассоциацией этих дефектов в комплексы.

При облучении ускоренными электронами в диоксиде циркония могут протекать следующие реакции в соответствии с формулами (21), (22), (23) и (24):





Обращаясь к разностному спектру диффузного отражения порошков диоксида циркония и диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция после облучения ЭМИ с 1,5 эсв в течении 27 часов (рисунок 24) возможно сразу отметить, что существует область энергий с пиком 2,85 эВ, где наблюдается заметное увеличение снижения коэффициента диффузного отражения модифицированного диоксида циркония по сравнению с немодифицированным. Появление данного пика нельзя полностью связать с добавлением метасиликата стронция, так как он присутствует в спектре и немодифицированного порошка. Также наблюдается пик при энергии 4,3 эВ, который возможно связать с дефектом Zr_i''' . В области энергий от 5,25 до 3,5 эВ модификация метасиликатом стронция позволяет снизить интенсивность протекания процесса дефектообразования, что, возможно, связано с образованием защитного слоя из диоксида кремния на поверхности частиц микропорошка.

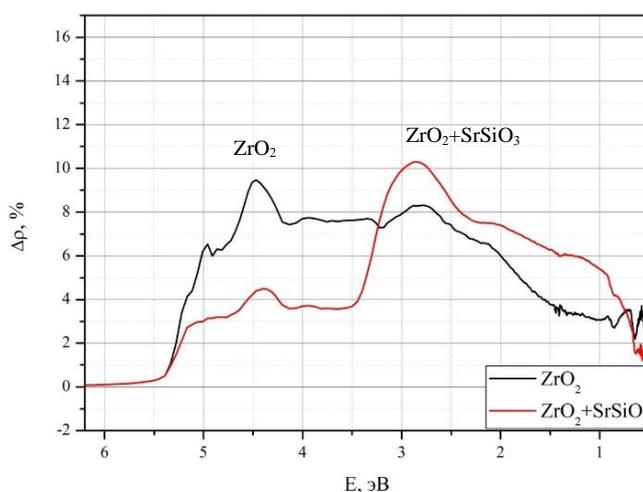
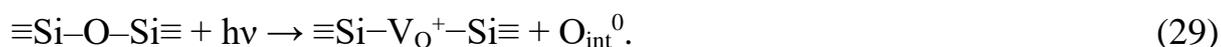
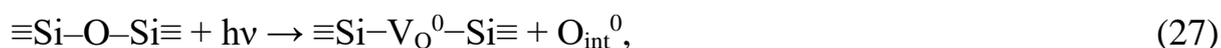


Рисунок 24 – Разностный спектр диффузного отражения порошков диоксида циркония и диоксида циркония, модифицированного силикатом стронция после облучения ЭМИ с 1,5 эсв в течении 27 часов

В инфракрасной области спектра модифицированного диоксида циркония замечено повышение интенсивности уменьшения коэффициента диффузного отражения по сравнению с немодифицированным.

При облучении образца в кремниевой части метасиликата стронция могут происходить следующие процессы, описываемые формулами (25), (26), (27), (28) и (29), происходящие под действием электромагнитного излучения:



В процессе (25) энергия от излучения вызывает разрыв мостиковой связи между атомами кремния в кристалле; в (26) – разрыв мостиковой связи между атомом кислорода и атомом кремния в молекуле; в (27) – образование вакансии в молекуле на месте атома кислорода с переходом атома кислорода в междуузлие кристаллической решётки; в (28) – переход атома кислорода в междуузлие из молекулы без образования вакансии, но с образованием связи между атомами кремния; в (29) – образование вакансии-донора электронов в молекуле на месте атома кислорода с переходом атома кислорода в междуузлие кристаллической решётки.

В ходе реакции может происходить спонтанное образование электронно-дырочных пар, что можно показать формулами (30) и (31):





Также возможно образование перекисных радикалов и дефектов на немостиковом атоме кислорода в соответствии с формулами (32) и (33):



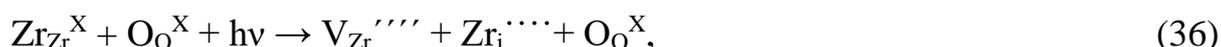
Может произойти образование молекулярного кислорода из его атомов в междоузлиях и его уход в вакуумный объём в соответствии с формулой (34):

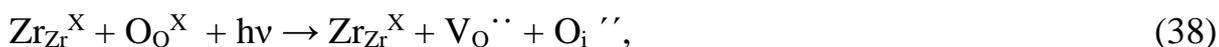
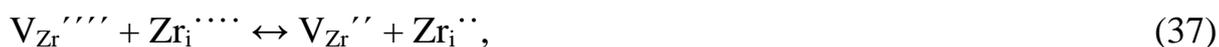


Воздействие квантов света на оксиды (в частности – диоксид циркония) с энергией достаточной для образования электронно-дырочных пар внутри материала приводит к пространственному разделению зарядов на дефектах кристаллической решетки, что можно описать формулой (35):

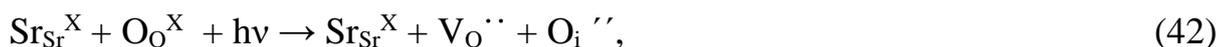
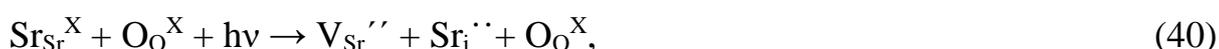


Дырки в валентной зоне могут приводить к образованию центров окраски в катионной подрешетке (формулы (36), (37)), а локализация электронов вблизи точечных дефектов анионной подрешетке может приводить к образованию междоузельных ионов кислорода и вакансий по кислороду за счет электростатического накопления заряда в локальной области материала (что соответствует формулам (38), (39)). Движение электронов и дырок может приводить к перераспределению центров окраски в глубине материала (формулы (36), (39)).





Процессы фотоионизации в стронциекислрой части представлены ниже, им соответствуют формулы (40), (41), (42), (43):



3.2 Оптические свойства и радиационная стойкость микропорошка метасиликата стронция. Воздействие электронов на микропорошок метасиликата стронция

Полученный спектр диффузного отражения метасиликата стронция (рисунок 25) можно описать следующим образом. В области энергий от 3 эВ и выше наблюдается монотонный спад коэффициента отражения – характерный для данного соединения провал. Однако при энергии фотонов 5,28 эВ можно заметить хорошо выделяющийся пик увеличения данной характеристики, где она оказывается чуть выше 60 %. Наличие данного пика объясняется наличием точечного дефекта в кристаллической структуре силиката стронция, связанного с дислокацией атомов стронция. С повышением энергии фотонов в спектре наблюдается достаточно крутой спуск коэффициента поглощения, где наблюдается перегиб. В ультрафиолетовой области спектра данная величина принимает меньшие значения, чем в инфракрасной области.

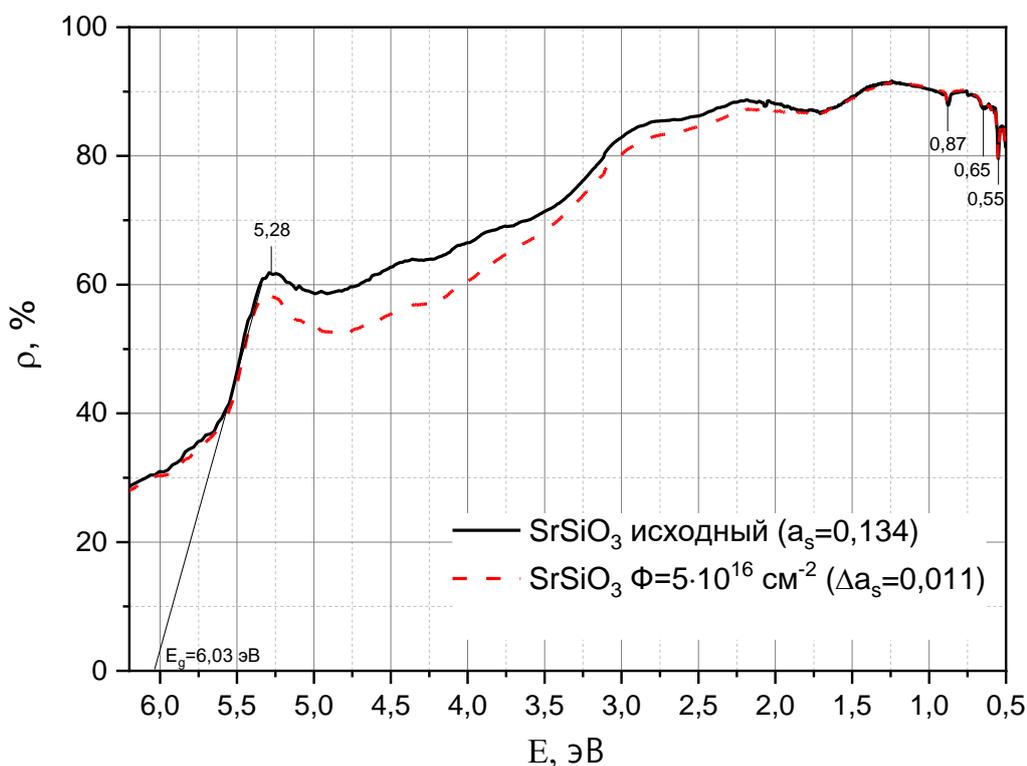


Рисунок 25 – Спектры диффузного отражения микропорошка метасиликата стронция SrSiO_3 до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

После облучения электронами кривая отражения не претерпела значительных изменений: характер кривой остался прежним. В области энергий фотонов от 1,9 до 5,35 эВ наблюдается небольшое уменьшение коэффициента отражения по сравнению со спектром первоначального образца.

Для метасиликата стронция методом экстраполяции кривой поглощения до оси абсцисс было получено значение ширины запрещённой зоны, которое составляет 6,03 эВ, то есть данный материал является диэлектриком.

В спектрах отражения до и после облучения электронами наблюдаются ярко выраженные пики при энергиях 0,87, 0,65 и 0,55 эВ, соответствующие полосам поглощения хемосорбированных газов.

Изучая разностный спектр диффузного отражения (рисунок 26), можно заметить, что коэффициент отражения не претерпел больших изменений на всём участке спектра, и максимальное изменение данной величины наблюдается при энергии 4,44 эВ, где разность достигает 7,3 %.

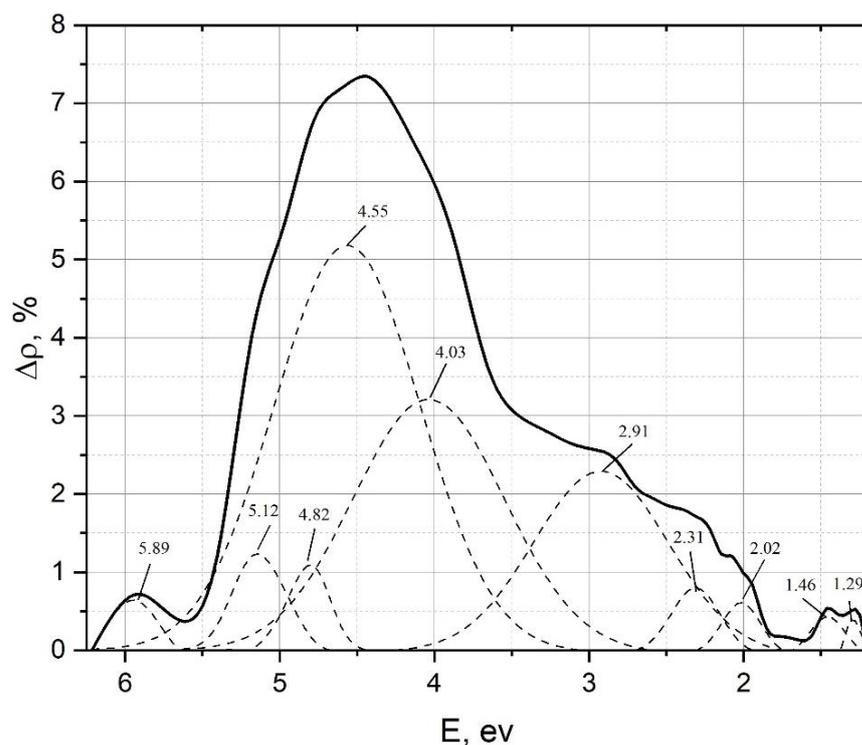


Рисунок 26 – Разностный спектр диффузного отражения порошка метасиликата стронция

Разностный спектр диффузного отражения представляет собой совокупность элементарных полос поглощения с энергиями 1,29, 1,46, 2,02, 2,31, 4,03, 4,55, 4,82, 5,12, 5,89 эВ. Данные значения энергии могут соответствовать таким точечным дефектам, как, например, V_{Sr}''' , V_{Sr}'' , V_{Sr}' , Sr_i^{2+} , Sr_i^{\cdot} , O_i^{2-} , O_i^{\cdot} , V_O^{2+} , V_O^{\cdot} , V_O^X , V_O' , V_{Si}'' , V_{Si}' , Si_i^{2+} , Si_i^{\cdot} , а также объединениям данных дефектов в кластеры.

В ходе данной работы был выполнен расчёт интегрального коэффициента поглощения, величина которого составила 0,134 для порошка до облучения электронами, а после он увеличился на величину Δa_s , составляющую 0,011.

3.3 Оптические свойства и радиационная стойкость микропорошка диоксида кремния. Воздействие электронов на микропорошок диоксида кремния

В спектре диффузного отражения исходного образца (рисунок 27) микропорошка диоксида кремния в области до 400 нм регистрируется провал – уменьшение коэффициента отражения с небольшой ступенью на длине волны 283 нм. В области свыше 400 нм коэффициент отражения во всём интервале ближней

ИК-области составляет от 80 % до 85 %. Кривая отражения для облучённого электронами порошка имеет схожий характер, а в области от 900 нм и вовсе сливается с исходным спектром, а отличие заключается в том, что в коротковолновом диапазоне наблюдается спад коэффициента отражения вследствие образования дефектов в структуре.

Для оценки ширины запрещённой зоны (E_g) порошка по спектру диффузного отражения, измеренных интегрирующей сферой, можно воспользоваться методом экстраполяции кривой отражения до оси абсцисс. После применения данного метода получится, что ширина запрещённой зоны составит 10 эВ, что соотносится с данными для аморфного диоксида кремния (кремниевое стекло).

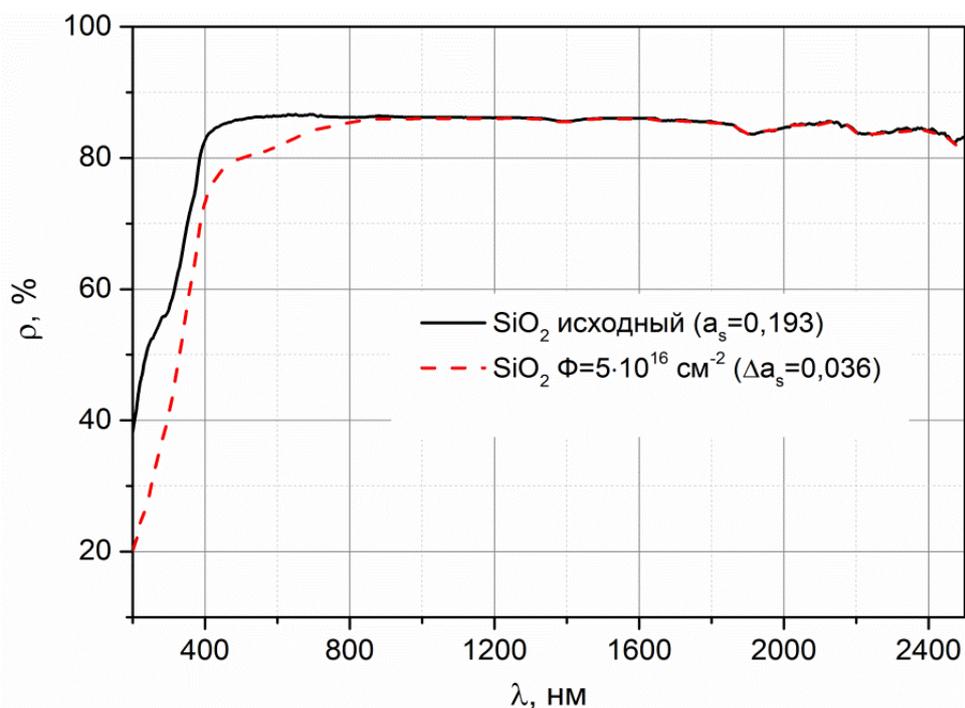


Рисунок 27 – Спектры диффузного отражения микропорошка SiO_2 до и после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Отличие значений коэффициента диффузного отражения от 100 % в длинноволновой от края основного поглощения области обусловлено поглощением квантов света дефектами различной природы, которые неизбежно присутствуют на поверхности и в объёме образцов. Каждый тип таких дефектов даёт свою полосу поглощения или имеет монотонное изменение коэффициента поглощения в зависимости от энергии.

После облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ коэффициент отражения микропорошка диоксида кремния снижается. Из разностного спектра диффузного отражения (рисунок 28) следует, что действие электронов на образец из порошка диоксида кремния приводит к образованию сплошного спектра наведённого поглощения с максимумом в точке, соответствующей энергии 5,19 эВ (в ультрафиолетовой области спектра). Далее разность монотонно убывает, а в ближней ИК-области не наблюдается значительного изменения спектра.

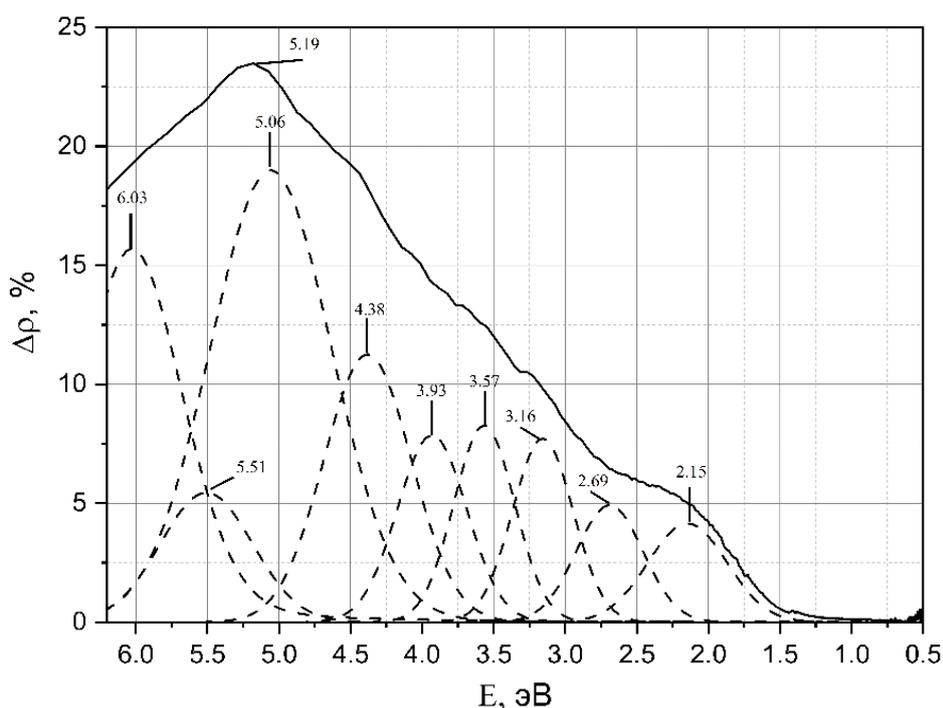


Рисунок 28 – Разностный спектр диффузного отражения порошка диоксида кремния

Разностный спектр диффузного отражения представляет собой совокупность элементарных полос поглощения с энергиями 2,15, 2,69, 3,16, 3,57, 3,93, 4,38, 5,06, 5,51, 6,03 эВ. В высокоэнергетической области спектра полоса при энергии 6,03 эВ может быть обусловлена поверхностными центрами E'_s , полоса при энергии 5,51 эВ – вакансиями по кислороду E'_δ . В низкоэнергетической области спектров полоса поглощения при 4,38 эВ относят к поверхностным центрам E'_s [50]. Другие полосы могут соответствовать точечным дефектам иной природы, а также объединению дефектов в кластеры.

Также был произведён расчёт интегрального коэффициента поглощения, который составил 0,193 для порошка до облучения электронами, а после он увеличился на величину Δa_s , составляющую 0,036.

3.4 Оптические свойства и радиационная стойкость микропорошка оксида стронция. Воздействие электронов на микропорошок оксида стронция.

Рассматривая спектр диффузного отражения образца микропорошка оксида стронция (рисунок 29), можно заметить спуск кривой отражения в области от 1,5 до 4,75 эВ – характерный провал. Здесь коэффициент диффузного отражения уменьшается до 75 %. Однако при дальнейшем увеличении энергии фотонов можно заметить резкое увеличение коэффициента отражения, в пике достигающего 123 % при энергии 5,3 эВ, что говорит о том, что исследуемый микропорошок оксида стронция оказывается «белее» эталонного в спектрометре, в качестве которого выступает соединение сульфата бария. После данного пика происходит резкий спад коэффициента отражения до полосы истинного поглощения. В данной области спектра схожий характер имеет и кривая отражения для облучённого электронами порошка, только высота пика оказывается в 4,5 раза меньше, и здесь коэффициент отражения принимает значение 27 %.

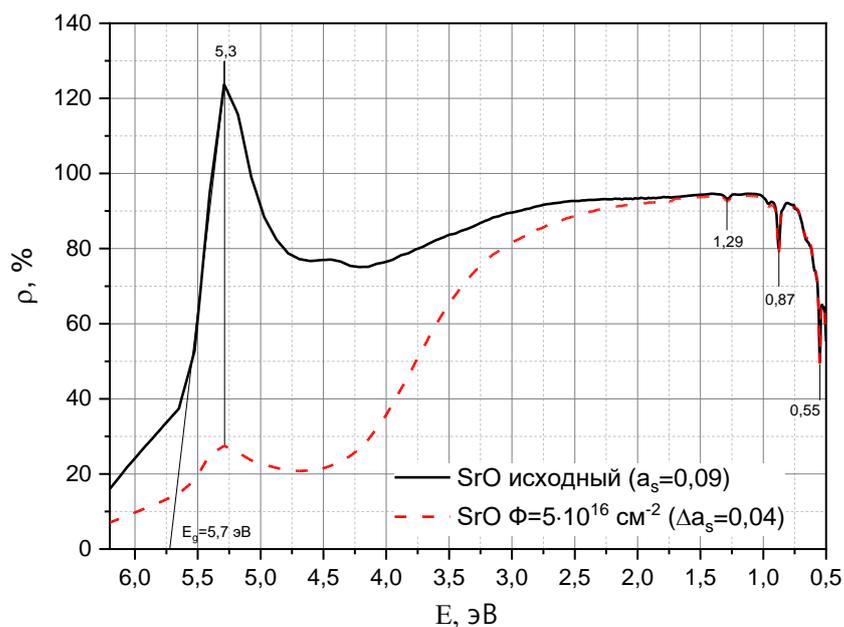


Рисунок 29 – Спектры диффузного отражения порошка SrO до и после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Для оценки ширины запрещённой зоны вновь воспользуемся методом экстраполяции кривой поглощения до оси абсцисс, после чего получим значение для данного параметра, которое составляет 5,7 эВ, что позволяет сделать вывод о том, что оксид стронция является диэлектриком.

Также в спектрах отражения до и после облучения электронами наблюдаются ярко выраженные пики при энергиях 0,87, 1,29 и 0,55 эВ, соответствующие полосам поглощения хемосорбированных газов.

После облучения электронами наблюдается заметное снижение коэффициента диффузного отражения, что можно хорошо рассмотреть на разностном спектре (рисунок 30). Здесь при энергии 5,28 эВ наблюдается максимальное уменьшение коэффициента поглощения. Стоит отметить, что на участке кривой, соответствующей энергиям фотонов от 0,5 до 2 эВ, не наблюдается сильного изменения коэффициента поглощения, что, в принципе, характерно для солнечных отражателей.

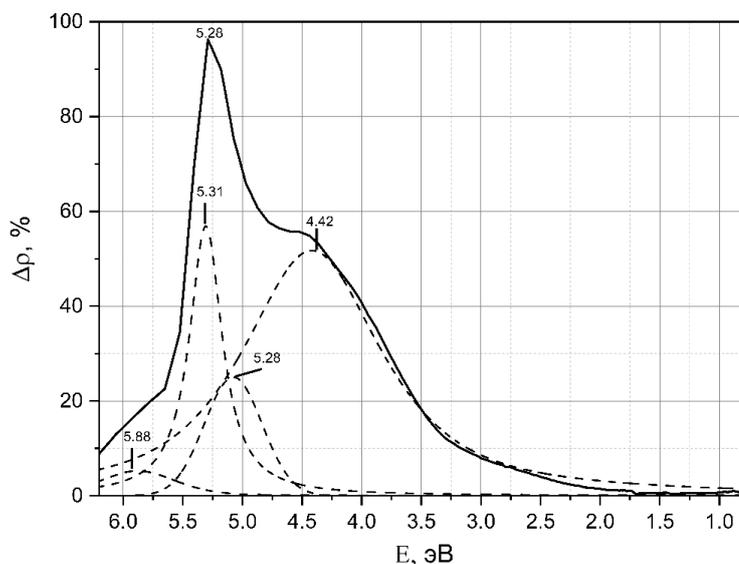


Рисунок 30 – Разностный спектр диффузного отражения порошка оксида стронция

Разностный спектр диффузного отражения представляет собой совокупность элементарных полос поглощения с энергиями 4,42, 5,28, 5,31, 5,88 эВ. Данные значения энергии могут соответствовать таким точечным дефектам, как, например, V_{Sr}'' , V_{Sr}' , $Sr_i^{\bullet\bullet}$, Sr_i^{\bullet} , O_i'' , O_i' , $V_O^{\bullet\bullet}$, V_O^{\bullet} , V_O^X , V_O' .

Интегральный коэффициент поглощения составил 0,09 для порошка до облучения электронами, а после он увеличился на величину $\Delta\alpha$, которая составила 0,04.

Таким образом, можно сделать вывод, что облучение порошка оксида стронция электронами оказало большое влияние на его отражающую способность, а именно вызвало значительное уменьшение коэффициента отражения, что объясняется увеличением количества точечных дефектов в структуре кристалликов порошка. Интегральный коэффициент поглощения при этом увеличился практически вдвое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках бакалаврской работы были проведены исследования микропорошков силиката стронция SrSiO_3 , диоксида циркония ZrO_2 и диоксида циркония ZrO_2 , модифицированного силикатом стронция SrSiO_3 , составляющим 10 % от общей массы образца, с использованием метода спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также образцы данных материалов были подвержены облучению электронами с энергией 30 кэВ, с флюенсом, составляющим $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и электромагнитным излучением с 1,5 эсэ (эквивалент солнечного облучения), имитирующим спектр солнечного излучения, используя для этого имитатор факторов космического пространства «Спектр-1», расположенный в ТУСУР.

В результате было выявлено, что добавление модифицирующего порошка SrSiO_3 к порошку ZrO_2 позволяет уменьшить интенсивность процесса дефектообразования под действием электронного луча. Также обнаружено, что данная модификация позволяет повысить стойкость состава на основе диоксида циркония при УФ-облучении. Данный факт, вероятно, связан с образованием защитного слоя из диоксида кремния на поверхности частиц микропорошка.

Для метасиликата стронция был рассчитан интегральный коэффициент поглощения, который составил 0,134. Также для него определена ширина запрещенной зоны, равная 6,03 эВ.

Для диоксида кремния рассчитан интегральный коэффициент поглощения, который составил 0,193. Также для него определена ширина запрещенной зоны, равная 10 эВ.

Для оксида стронция рассчитан интегральный коэффициент поглощения, который составил 0,09. Также для него определена ширина запрещенной зоны, равная 5,7 эВ.

После облучения электронами и электромагнитным излучением спектр каждого из образцов претерпел изменения одинакового характера: замечено

уменьшение коэффициента диффузного отражения, что обусловлено развитием дефектов внутри кристаллов порошков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Гуцин, В. Н. Основы устройства космических аппаратов : учеб. / В. Н. Лебедев. – М. : Машиностроение, 2003. – 272 с.

2 ГОСТ Р 59323-2021–Системы космические. Покрытия терморегулирующие для космических аппаратов. Общие требования. – Москва : Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии ; М. : Стандартинформ, 2021. – 28 с.

3 Чеботарёв, В. Е. Основы проектирования космических аппаратов информационного обеспечения : учеб. пособие / В. Е. Чеботарёв, В. Е. Косенко. – Красноярск : Сибирский государственный аэрокосмический университет, 2011. – 488 с.

4 Михайлов, М. М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов : моногр. / М. М. Михайлов. – Новосибирск : «Наука» Сиб.изд.фирма РАН, 1999. – 192 с.

5 Черняев, А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.П. Черняев, А.В. Белоусов, Е.Н. Лыкова – М. : ООП физического факультета МГУ, 2019. – 104 с. – Режим доступа : <https://e.lanbook.com/book/59340>. – 15.08.2022

6 Бондаренко, Г.Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.Г. Бондаренко. – 2-е изд. – М. : Лаборатория знаний, 2020. – 465 с. – Режим доступа : <https://e.lanbook.com/book/151492>. – 16.08.2022

7 Бекман, И. Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения : учебник для вузов / И. Н. Бекман. – М. : Издательство Юрайт, 2020. – 493 с. – Режим доступа: <https://urait.ru/bcode/513455>. – 16.08.2022

8 Фукина, Д.Г. Теоретические основы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.Г. Фукина – Нижний Новгород.: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. – 96 с. – Режим доступа : <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Metod-skaniruyushhej->

9 Павельчук, А.В. Численное стохастическое моделирование транспорта электронов в облученных сегнетоэлектрических материалах [Электронный ресурс] / А.В. Павельчук, А.Г. Масловская // Математическое моделирование и численные методы. – 2018. – № 2. – С. 3-20. – Режим доступа : <https://cyberleninka.ru/article/n/chislennoe-stohasticheskoe-modelirovanietransporta-elektronov-v-obluchennyh-segnetoelektricheskikh-materialah>. – 18.08.2022

10 Marsh, R. E., Herstein, F. H. . Some additional changes in space groups of published crystal structures / Marsh, R. E. // Acta Crystallographica Section B Structural Science. – 1983. – V. 39(2). – P. 280–287.

11 Machida, K., Adachi, G., Shiokawa, J., Shimada, M., Koizumi, M., Suito, K., Onodera, A. High-pressure synthesis, crystal structures, and luminescence properties of europium(II) metasilicate and europium(II)-activated calcium and strontium metasilicates / Machida, K., Adachi, G., Shiokawa, J., Shimada, M., Koizumi, M., Suito, K., Onodera, A. // Inorganic Chemistry. – 1982. – V. 21(4) . – P. 1512–1519.

12 Xiao, W., Tan, D., Zhou, W., Liu, J., & Xu, J. Cubic perovskite polymorph of strontium metasilicate at high pressures / Xiao, W., Tan, D., Zhou, W., Liu, J., & Xu, J. // American Mineralogist. – 2013. – V. 98(11-12) . – P. 2096–2104.

13 Yong-nian Xu. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide / Yong-nian Xu, W. Y. Ching // Physical review B. – 1991. – V.44. – P. 11048.

14 Holleman, A. F. Wiberg, E. Inorganic Chemistry / Holleman, A. F. – San Diego : Academic Press, 2001.

15 Jutzi Peter, Schubert Ulrich. Silicon chemistry: from the atom to extended systems / Jutzi Peter. – WileyVCH, 2003.

16 Griscom, D. L. The Physics and Technology of Amorphous SiO₂ / Griscom, D. L. – New York : Plenum Press, 1988.

17 Khan, I., Ahmad, I., Amin, B., Murtaza, G., Ali, Z. Bandgap engineering of Cd_{1-x}Sr_xO / Khan, I., Ahmad, I., Amin, B., Murtaza, G., Ali, Z. // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V. 406(13). – P. 2509–2514.

- 18 Srivastava, A., Chauhan, M., Padegaonker, R. (2013). Theoretical investigation of high-pressure phase transitions in $Mg_{1-x}Sr_xO$ / Srivastava, A., Chauhan, M., Padegaonker, R. // *Phase Transitions*. – 2013. – V. 87(2) . – P. 126–135.
- 19 Pradyot Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals* / Pradyot Patnaik. – McGraw-Hill, 2002.
- 20 Méar, F, Yot, P, Cambon, M, Ribes, M (2006). The characterization of waste cathode-ray tube glass / Méar, F, Yot, P, Cambon, M, Ribes, M // *Waste Management*. – 2006. – V. 26(12). – P. 1468–1476.
- 21 Блюменталь, У.Б. *Химия циркония* / У.Б. Блюменталь. – М.: Изд-во иностран. лит., 1963. – 192 с.
- 22 Ормонта, Б.Ф. *Соединения переменного состава* / Под ред. Б.Ф. Ормонта. – Л.: Химия, 1969. – 519 с.
- 23 *Science and technology of zirconia* // *Advances in ceramics*. Vol.3. – The American Ceramic Society, Columbus, Ohio. – 1981. – P.57-63.
- 24 Богданов, А.Г. Рентгенографическое исследование двуокисей циркония и гафния при температурах до 2750 оС / А.Г. Богданов, В.С. Руденко, Л.П. Макаров // *Доклады АН СССР*. – 1965. – Т. 160, №5. – С.1065-1068.
- 25 Zhao, X. Phonons and lattice dielectric properties of zirconia / X. Zhao, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V.65. – P.75105-75115
- 26 Aldebert, R. Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature / R. Aldebert, J.P. Traverse // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1985. – V.68. – P. 34-40.
- 27 Ackermann, R.J. High-temperature phase diagram for the system Zr-O / R.J. Ackermann, S.P. Garg, E.G. Rauth // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1977. – V.60. – P. 341-345.
- 28 Bouvier, P. High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia / P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V.62. – P.8731-8737.
- 29 Powder diffraction file. Search Manual (Hanavalt method). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). USA. – 1973. – P.875.
- 30 Powder diffraction file. Search Manual (Fink method). JCPDS. USA, 1973.

– P.1402.

31 Powder diffraction file. Search Manual Minerals. JCPDS. USA, 1974. – P.262.

32 Selected powder diffraction data for minerals. JCPDS. USA, 1974. – P.833.

33 Зайнуллина, В.М. Эффект кластеризации дефектов и транспортные свойства ок-сидных и фторидных ионных проводников со структурой флюорита / В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков // Физика твердого тела. – 2001. – Т.43, В. 9. – С.1619-1631.

34 Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова, Т.Н. Знаткова. – М.: Металлургия, 1978. – С.472.

35 Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. 84th Edition, CRC Press. – New York, 2004. – P.2475.

36 Sickafus, K.E. Radiation damage effects in zirconia / K.E. Sickafus, H. Matzke, T. Hartmann // Journal of nuclear materials. – 1999. – V.274. – P.66-77.

37 Costantini, J-M. Threshold displacement energy in yttria-stabilized zirconia / J-M. Costantini, F. Beuneu // Phys. Stat. Sol. C. – 2007. – No. 3. – P.1258-1263.

38 Zheng, J. X. First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia / J. X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W. K. Chim, W. K. Choi // Physical review B. – 2007. – V.75. – P.104112.

39 Полежаев, Ю.М. Образование анионных дефектов при гидратации окислов / Ю.М. Полежаев, В.С. Кортов, М.В. Мишкевич // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 486-489.

40 Михайлов, М.М. Окрашивание поликристаллического ZrO₂, облученного ультра-фиолетовым светом и электронами / М.М. Михайлов, М.И. Дворецкий, Н.Я. Кузнецов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 3. – С. 449-453.

41 Foster, A. S. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia / A.S. Foster, V.B. Sulimov, F. Gejo Lopez // Physical review B. – 2001. – V. 64. – P.224108(1-10).

42 French, R.H. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of 3 phases of ZrO₂ / R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi Y.-N. Xu, W.Y. Ching // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, No.8. – P.5134-5142.

43 Wood, D.L. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria / D.L. Wood, K. Nassau // *Appl. Opt.* – 1982. – V.12. – P.2978-2980.

44 Dash, L. K. Electronic structure and electron energy-loss spectroscopy of ZrO₂ zirconia/ Dash, L. K. Nathalie Vast, Philippe Baranek, Marie-Claude Cheynet, Lucia Reining // *Physical review B.* -2004. V. 70. – P. 245116

45 McComb, D.W. Bonding and electronic structure in zirconia pseudopolymorphs investigated by electron energy-loss spectroscopy / D.W. McComb // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. - P.7094-7102.

46 Jana, S. Characterization of oxygen deficiency and trivalent zirconium in sol-gel derived zirconia films / S. Jana, P.B. Biswas // *Mater. Letts.* – 1997. – V.30. – P.53-58.

47 Venkataraj, S. Thermal stability of sputtered zirconium oxide films / S. Venkataraj, O. Kappertz, Ch. Liesch, R. Detemple, R. Jayavel, M. Wuttig // *Vacuum.* – 2004. – V.75. – P.7-16.

48 Foltin, M. Investigation of the structure, stability, and ionization dynamics of zirconium oxide clusters / M. Foltin, G.J. Stueber, E.R. Bernstein // *J. Phys. Chem.* – 2005. – V.114, No.20. – P.8971-8989.

49 Elmer T. Carlson, Lansing S. Wells. Hydrothermal Preparation of Some Strontium Silicate / Elmer T. Carlson, Lansing S. Wells // *National Bureau of Standards, J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1953. – V. 51(2). – P. 73-80.

50 Нецименко, В. В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе : дис.... док. физ-мат. наук : 01.04.07 / В. В. Нецименко. – Томск : Изд-во Томского гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2017. – 273 с.