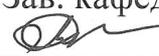


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
«14» 06 2024 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Оптические свойства полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия

Исполнитель
студент группы 0102-об

 12.06.2024
(подпись, дата)

М.В. Резник

Руководитель
профессор, д-р физ.-мат. наук

 12.06.2024
(подпись, дата)

В.В. Нещименко

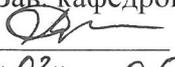
Нормоконтроль

 13.06.2024
(подпись, дата)

И.В. Верхотурова

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

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
«03» 05 2024 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Резника Максима Владимировича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Оптические свойства полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия

(утверждено приказом от 03.05.2024 № 1140-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта): 14.06.2024 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: микросферы оксида кремния, наночастицы оксида алюминия

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих к разработке вопросов): подготовка образцов порошков на основе полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия концентрацией от 3 до 15 масс.%; анализ спектров диффузного отражения в диапазоне от 200 до 2500 нм до и после воздействия на образцы электронов с энергией 30 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; объяснение радиационным эффектам на основании моделирования в программе Casino.

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: 03.05.2024 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, профессор, д-р физ.-мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению (дата): 03.04.2024 г.


(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 47 с., 24 рисунков, 26 источников.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ, ОКСИД КРЕМНИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЭЛЕКТРОН, СПЕКТРОСКОПИЯ, МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, ПОЛАЯ ЧАСТИЦА

Цель данной работы – анализ закономерности изменения оптических свойств при облучении электронами полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия, с применением метода спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

По результату работы, на основе спектров диффузного отражения модифицированного и не модифицированного оксида кремния установлено, что в области свыше 500 нм коэффициент отражения превышает 90 %. Увеличение концентрации модифицирующей добавки от 3 до 15 масс.% приводит к ухудшению радиационной стойкости полых частиц оксида кремния.

По результатам моделирования в программном пакете COMSOL Multiphysics установлено, что с увеличением длины волны падающего излучения происходит уменьшение поглощаемого частицей излучения. На основании этого можно сделать вывод о том, что с увеличением длины волны падающего излучения увеличивается рассеиваемая его часть частицей и уменьшается поглощаемая.

По результатам моделирования воздействия электронов в программном пакете Casino 3.2 установлено, что глубина прохождения электронов одной энергии не зависит от размера частиц. В частицах этого слоя под действием электронов возникают дефекты. Дефекты создают центры поглощения на поверхности порошков, поглощающие электромагнитное излучение, что и объясняет изменение коэффициента поглощения после облучения.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Литературный обзор	6
2 Объекты и методы исследования	11
2.1 Объекты исследования	11
2.1.1 Кристаллическая структура Al_2O_3	11
2.1.2 Кристаллическая структура SiO_2	12
2.1.3 Совместная структура Al_2O_3 и SiO_2	14
2.2 Методы исследования	15
2.2.1 Методика изготовления образцов	15
2.2.2 Метод растровой электронной микроскопии	16
2.2.3 Метод рентгеноструктурного анализа	17
2.2.4 Получение спектров диффузного отражения с помощью имитатора «Спектр-1»	18
2.2.5 Программный пакет Casino 3.2	24
2.2.6 Программный пакет COMSOL Multiphysics	27
3 Моделирование воздействия на частицы	29
3.1 Моделирование рассеяния света на полых частицах SiO_2	29
3.2 Моделирование воздействия пучка электронов на полые частицы SiO_2 в программном пакете Casino	33
4 Изменение оптических свойств полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия	36
Заключение	42
Библиографический список	43

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день продолжается активное исследование космоса при помощи различных космических аппаратов. А потому вопрос улучшения их защиты от ионизирующего излучения остаётся достаточно важным. Одним из основных способов решения данной задачи является разработка и применение новых защитных материалов и покрытий.

Одним из перспективных направлений космического материаловедения является использование защитных материалов (терморегулирующих покрытий), состоящих из полых микрочастиц. Выбор полых микрочастиц объясняется их радиационной стойкостью в сравнении с объёмными частицами [1; 2]. Ещё одно преимущество заключается в меньшей массе полых частиц по сравнению с массой объёмных частиц, что позволяет уменьшить массу защитного покрытия космического аппарата и увеличить массу иной полезной нагрузки.

Цель данной работы – анализ закономерности изменения оптических свойств при облучении электронами полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия, с применением метода спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- 1) провести в среде COMSOL Multiphysics моделирование взаимодействия электромагнитного излучения с микро- и наночастицами оксида кремния;
- 2) провести моделирование воздействия электронов на микро- и наночастицы оксида кремния в программном пакете Casino;
- 3) подготовить образцы порошков на основе полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия концентрацией от 3 до 15 масс.%;
- 4) 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 $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$;

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Для защиты космических аппаратов от ионизирующего излучения космоса необходимо использовать специальные защитные покрытия. В частности, используются защитные терморегулирующие покрытия класса “солнечные отражатели” на основе микро- и нанопорошков. Однако проблемой таких покрытий является возникновение радиационных дефектов, приводящих к поглощению квантов света [3]. Это может приводить к нагреву космических аппаратов, что при ограниченных возможностях к охлаждению аппаратов может нарушать их работоспособность или выводить их из строя в следствии перегрева.

Оказалось, что по данным [4], отражательная способность поверхности нанопорошков ZnO в пределах области спектра от 200 до 2500 нм меньше, чем у микропорошков. Основными причинами, по которым происходит уменьшение отражающей способности, являются размер зерен и площадь поверхности нанопорошка. Сокращение размера частицы, а также увеличение площади поверхности приводит к уменьшению распространения фотонов и более высокой концентрации поверхностных дефектов, которые могут рассматриваться как центры фотонного поглощения. Стоит учитывать то, что микрочастицы (ZnO) обладают большей радиационной стойкостью в сравнении с наночастицами при облучении протонами и электронами [4]. Это вызвано большей концентрацией поверхностных дефектов у наночастиц ZnO в сравнении с микрочастицами ZnO в следствии меньшей поверхности наночастиц ZnO [4]. Однако микрочастицы так же обладают рядом недостатков, в частности у микрочастиц Al₂O₃ высокая плотность радиационных дефектов [3].

У частиц ZnO, имеющих форму полых, объемных, звездообразных и цветочных, коэффициент отражения меньше, чем у микрокристаллов в широком диапазоне от 200 до 2500 нм. Низкий коэффициент отражения является следствием большой площади поверхности, которая способствует высокой концентрации ненасыщенных связей и дефектов на поверхности. Высокая радиацион-

ная стабильность микрокристаллов ZnO связана с отсутствием искажений исходной решеткой с небольшой концентрацией предрадиационных дефектов [1; 3]. Так же высказывается предположение о том, что радиационная стабильность частиц ZnO определяется наличием центров поглощения, связанных с определенным типом дефектов, а не с удельной площадью поверхности или морфологией поверхности. Следовательно, наличие у частиц сложной формы не увеличивает их радиационную стойкость. Однако полые частицы ZnO, согласно [4], обладают большей радиационной стойкостью в сравнении с частицами других форм.

Согласно исследованиям [1 – 5], наиболее перспективными объектами для исследований с целью использования в качестве космических защитных пигментов являются полые частицы различных элементов. Выбор полых частиц объясняется их повышенной радиационной стойкостью в сравнении со сплошными частицами. Отсутствие в объеме полых частиц вещества приводит к уменьшению взаимодействия ионизирующего излучения с материалом [1; 4]. Это позволяет снизить потери энергии на ионизацию, что приводит к уменьшению образования радиационных дефектов на поверхности частиц. Таким образом, полые частицы обладают большей радиационной стойкостью по сравнению с микрочастицами. [1; 3]. Ещё одним преимуществом полых частиц ZnO является низкое накопление радиационных дефектов [5]. Полые частицы ZnO обладают меньшей чем у микропорошков отражательной способностью практически во всей спектральной области, что так же говорит о большей радиационной стойкости полых частиц.

Помимо способности противостоять радиации, полые частицы также легче по весу по сравнению с их твердыми аналогами. В результате покрытия из полых частиц позволят снизить вес защитного терморегулирующего покрытия, используемого на космических кораблях.

В работе [6] описывается возникновение дефектов в нано- и микропорошках ZnO, TiO₂ и SiO₂ под воздействием протонов энергией 100 кэВ. Из этого ряда порошки SiO₂ благодаря своим свойствам вызывают наибольший интерес. Основными дефектами SiO₂ являются поверхностные центры, определяемые как

вакансии по кислороду, либо как кислородные вакансии, захватившие атомы водорода.

Согласно работе [6], во всем диапазоне спектра коэффициент поглощения нанопорошков SiO_2 значительно превышает коэффициент поглощения микропорошков SiO_2 . Это явление можно объяснить поглощением приходящего излучения дефектами, присутствующими на поверхности частиц. Эти дефекты представляют собой атомы кремния с неспаренными электронами, сосредоточенными на поверхности частицы. Количество поверхностных дефектов нанопорошков SiO_2 значительно выше, чем на микропорошках. В результате эти атомы создают пустые пространства, называемые кислородными вакансиями, которые могут захватывать протон и образовывать центр поглощения.

Образование дефектов в оксидных порошках при воздействии протонов при облучении объясняется двумя основными процессами: ионизацией, происходящей в поверхностном слое, и структурными изменениями, затрагивающими слои внутри объема частицы. Начальный этап происходит, когда протон высокой энергии взаимодействует с межатомной связью, разрушая ее и захватывая электрон, что приводит к созданию двух заряженных частиц. Так же на поверхности происходят случайные процессы выбивания слабосвязанных атомов кислорода, в результате чего образуются анионные вакансии, при этом протон может захватывать электрон. Выбитый кислород при этом производит вторичные атомные столкновения. Второй процесс происходит за счёт выбивания атомов из узлов кристаллической решетки с образованием вакансий. Эти дефекты являются равновесными и могут сохраняться длительное время. Термализованный водород и кислород диффундируют из объёма частицы к её поверхности и в дальнейшем десорбируются.

Нано- и микрочастицы SiO_2 обладают достаточно высокой радиационной стойкостью. Так же они могут быть использованы для модификации других стойких к ионизирующему излучению материалов. Так, в работе [7] описывается модификация порошков TiO_2 наночастицами SiO_2 . Модифицирование приводит к незначительному изменению коэффициента отражения, не превышающем 2-

2,7 % в различных областях спектра. При этом возникают различные дефекты, полосы поглощения которых находятся в разных спектральных областях. В УФ- и видимой области спектра диоксида титана расположены полосы поглощения дефектов катионной подрешетки, а в ближней ИК- области – полосы дефектов анионной подрешетки. Так же в работе [7] показано, что при увеличении концентрации SiO_2 уменьшается скорость деградации терморегулирующих покрытий, где в качестве пигментов применяется TiO_2 , модифицированный SiO_2 .

Согласно источнику [7] моделированием полёта на геостационарной орбите (ГСО) в течении 23 суток показано, что изменение интегрального коэффициента поглощения, при использовании модифицированного порошка в качестве пигмента для отражающих покрытий, будет на 36,8 % меньше, чем при использовании немодифицированного пигмента. При увеличении времени полёта до 15 лет эффективность модифицированного пигмента увеличится до 50 %.

Ещё в одной работе [8], которая посвящена модификации кремнийорганического лака наночастицами SiO_2 показано, что коэффициент отражения лака после его модификации увеличивается во всей области спектра по сравнению с немодифицированным лаком. Это, вероятно, связано с увеличением рассеяния на наночастицах в лаке. Форма полосы поглощения модифицированного лака, представленная в работе, имеет затянутое длинноволновое крыло, на контуре которого зарегистрированы отдельные максимумы от радикалов. В спектрах поглощения в этой области так же наблюдаются отдельные полосы поглощения, вызванные радикалами других типов.

Согласно работе [8], при облучении модифицированного лака электронами энергией 30 кэВ при флюенсе $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ изменение интегрального коэффициента поглощения лака в 1,61-1,63 раза меньше по сравнению с немодифицированным лаком. При облучении флюенсом $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, соответствующему 20 годам действия спектра электронов на ГСО, коэффициент поглощения в 2,5 раза меньше по сравнению с немодифицированным лаком.

Несмотря на то, что значительная часть исследований сосредоточена на однослойных полых частицах, так же идут исследования по синтезу и применению

двухслойных полых частиц в различных областях: медицина, катализ и промышленность [9]. Однако существуют и перспективы применения двухслойных частиц в пигментах космических аппаратов. Согласно работе [10] радиационная стойкость порошков ZnO/SiO_2 на 26 % выше чем у порошков ZnO . В данном исследовании было показано, что двухслойные полые частицы ZnO/SiO_2 имеют наибольшее значение поглощенной энергии, превышающее аналогичное значение для полых частицы ZnO в 1,9 раз. Двухслойные полые частицы ZnO/SiO_2 более устойчивы к радиации благодаря большей площади поверхности, уменьшая концентрацию радиационных дефектов на поверхности, и защитному слою SiO_2 , который минимизирует поглощение ионизирующих частиц.

В итоге можно сделать вывод об активном исследовании и больших перспективах применения полых частиц в медицине, промышленности, при создании терморегулирующих покрытий и в других областях. Помимо однослойных так же исследуются и двухслойные полые частицы.

Ряд исследований показывает, что применение нано- и микропорошков SiO_2 позволяет получить радиационно-стойкие вещества, применимые в качестве пигментов в защитных покрытиях космических аппаратов. Перспективным может стать модифицирование поверхности полых частиц наночастицами оксида алюминия, так как это возможно улучшит стойкость этих пигментов к ионизирующему излучению.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектом исследования являются полые микросферы SiO_2 , модифицированные наночастицами Al_2O_3 .

2.1.1 Кристаллическая структура Al_2O_3

Оксид алюминия обладает несколькими кристаллическими модификациями: α , β , γ , δ , η , κ . Наиболее распространённой модификацией является α - Al_2O_3 (корунд), который является наиболее стабильной формой (рисунок 1).

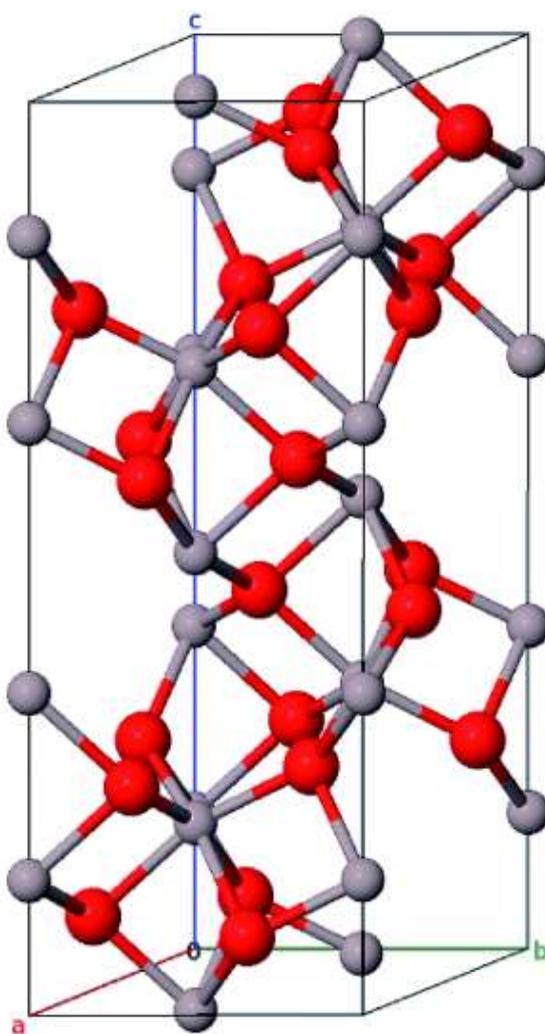


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка α - Al_2O_3 [11]

Кристаллическая структура α - Al_2O_3 кристаллизуется в тригональной кристаллической системе (пространственная группа R-3c) обладающая ромбоэдрической симметрией с параметрами ячейки $a = b = c = 5,128 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 55,27^\circ$ [12]. Ионы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотноупакованную структуру, где ионы алюминия заполняют две трети октаэдрических пустот. Размер пустоты (56,5 пм) близок к значению ионного радиуса алюминия (57 пм [13]), благодаря чему кристаллическая решетка испытывает незначительные отклонения, что и определяет высокую стабильность данной модификации. Сильное электростатическое притяжение между катионами алюминия и анионами кислорода приводит к тому, что слои кислорода в структуре оксида алюминия располагаются несколько ближе по сравнению с их расположением в идеальной гексагональной плотноупакованной системе. В то же время ионы алюминия смещены: они поочередно занимают места поблизости на высотах, равных $1/3$ и $2/3$ расстояний между слоями ионов кислорода. Элементарная ячейка состоит из 4 ионов Al^{3+} и 6 ионов O^{2-} , что соответствует двум молекулам Al_2O_3 . Размеры параметров гексагональной ячейки корунда $c_0 = (13,014 \pm 0,018) \text{ \AA}$, $a_0 = (4,774 \pm 0,013) \text{ \AA}$ [11], $b = 8,234 \text{ \AA}$ [13].

Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны E_g для кристаллического Al_2O_3 лежат в интервале от 6,5 до 8,0 эВ [12]. Радиус иона алюминия – 57 пм, радиус иона кислорода – 132 пм. Показатель преломления для обыкновенного луча $n_o = 1,765$, для необыкновенного $n_e = 1,759$. Удельный вес – 3,96 г/см³, температура плавления – 2050 °С, температура кипения – 2977 °С, плотность – 3990 кг/м³.

2.1.2 Кристаллическая структура SiO_2

Известно девять аллотропических модификаций оксида кремния. Восемь модификаций имеют тетраэдрическую структуру. Тетраэдры состоят из четырех атомов кислорода, в центре которых находится атом кремния. Каждая точка тетраэдра структуры действует как вершина другого тетраэдра, примыкающего к ней. В результате расположение атомов в кварце образует непрерывную трех-

мерную структуру. Взаимное расположение тетраэдров определяет вид модификации оксида кремния. Важной характеристикой структуры является угол Si – O – Si связи [14].

В бесконечном трехмерном пространстве тетраэдров обнаружена удивительная симметрия – винтовая ось симметрии третьего порядка. Он объединяет тетраэдры между собой по правилу буравчика, следя за тем, чтобы угол поворота между ними был не менее 120° . При поступательно-вращательном движении «буравчика» тетраэдры трижды соединяются друг с другом, совершая полный оборот. В различных кристаллах кварца вращение винтовых осей может происходить как вправо, так и влево, что позволяет выделить два структурных типа минерала: правосторонний кварц и левый кварц [14].

Оксид кремния обладает несколькими кристаллическими модификациями, самой распространенной и наиболее стабильной из которых является α -кварц (рисунок 2). Данная модификация является устойчивой при температуре ниже 573°C и переходит в кристаллическую модификацию β -кварца при ее повышении. Низкотемпературная модификация кристаллизуется в тригональной сингонии, имеет элементарную Р-ячейку [14].

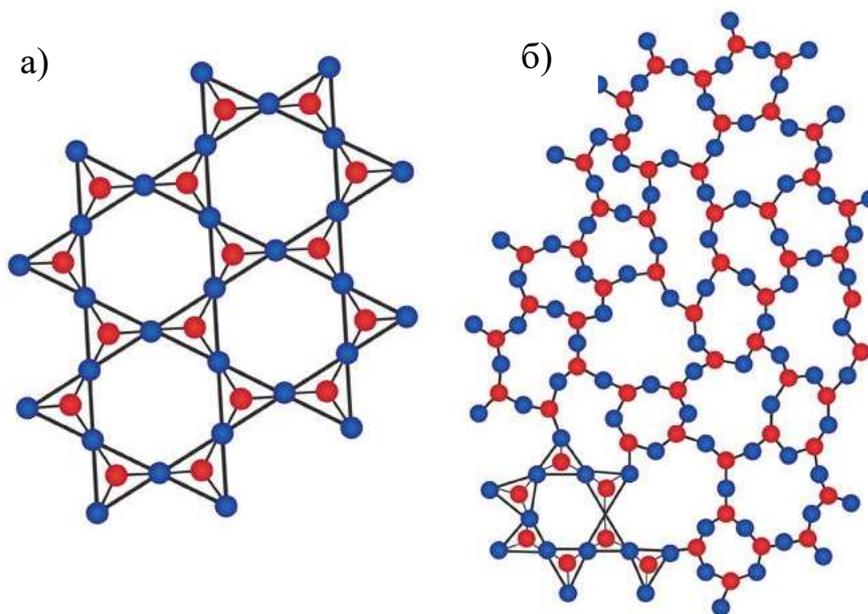


Рисунок 2 – Кристаллическая (а) и аморфная (б) структура SiO_2 [15]

Элементарная ячейка кварца имеет параметры $a = 4,913 \text{ \AA}$, $c = 5,404 \text{ \AA}$. Длина связи Si–O составляет $1,61 \text{ \AA}$ [14]. Угол Si – O – Si в α -кварце угол составляет 144° .

Значения ширины запрещенной зоны E_g для α -кварца ширина запрещенной зоны составляет $\approx 8,8 \text{ эВ}$, нижней зоны проводимости $\approx 9 \text{ эВ}$ [16]. Радиус иона алюминия 40 пм , радиус иона кислорода 132 пм . Показатель преломления для обыкновенного луча $n_0 = 1,544$, для необыкновенного $n_e = 1,553$. Температура плавления – $1728 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения – $2950 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность – 2650 кг/м^3 .

2.1.3 Совместная структура Al_2O_3 и SiO_2

В результате взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 может образоваться силикат алюминия Al_2SiO_5 . Структура силиката алюминия Al_2SiO_5 представлена на рисунке 3. Реакция взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 [17]:

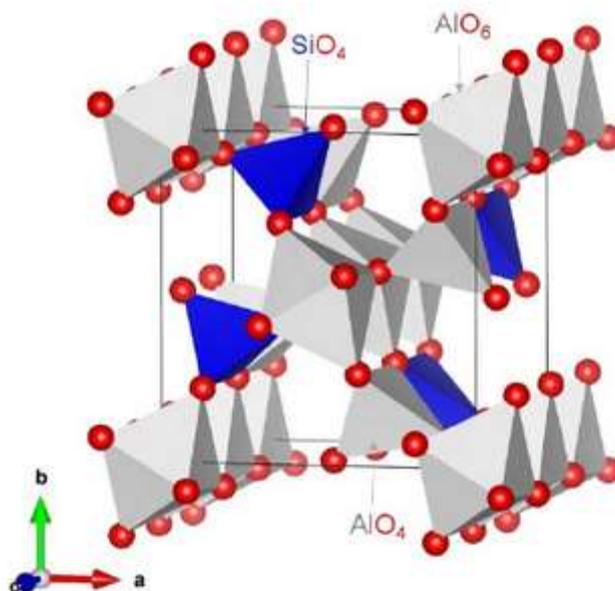


Рисунок 3 – Структура силиката алюминия Al_2SiO_5 [17]

В природе встречается в виде минералов андалузита, кианита и силлиманита, которые имеют разные кристаллические структуры. Так, андалузит принадлежит к

пространственной группе $R\bar{3}m$. Обладает ромбической сингонией с параметрами решетки $a = 7,7980 \text{ \AA}$, $b = 7,9031 \text{ \AA}$, $c = 5,5566 \text{ \AA}$. Показатели преломления $n_\alpha = 1,629 - 1,640$, $n_\beta = 1,633 - 1,644$, $n_\gamma = 1,638 - 1,650$. Плотность 3145 кг/м^3 [18].

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика изготовления образцов

Для создания полых частиц оксида кремния готовили раствор смешиванием полистирольных шариков, этанола, дистиллированной воды, раствора аммиака и тетраэтоксисилана в пропорциях: 5:40:10:5:1. После этого раствор перемешивали в течение 2 ч при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Раствор трижды очищали смесью этанола и воды, а затем после каждой очистки отжимали при 3000 об/мин. На последнем этапе его сушили и подвергали трехступенчатой термообработке при температурах $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $500 \text{ }^\circ\text{C}$. В результате получилось легкое, пушистое, порошкообразное вещество. Для получения микрочастиц полистирола сферической формы в круглодонную колбу с тремя горлами емкостью 500 мл заливали 300 мл спирта, в который добавляли 30 мл стирола и 0,12 г поливинилпирролидона, этот раствор перемешивали со скоростью 300 об/мин при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Затем добавляли водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в соотношениях 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата. Далее смешивание происходило при температуре $75 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч до образования белого раствора. Затем раствор был два раза промыт 500 мл спирта, центрифугирован при 2000 об/мин два раза, после каждого этапа раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию.

Модифицирование полых частиц оксида кремния осуществляли при смешивании 3, 5 и 15 масс.% нанопорошков оксида алюминия в дистиллированной воде при наложении ультразвука в течении 3 ч. Затем раствор высушивали.

Для измерения спектров диффузного отражения порошок прессовали с помощью винтового пресса в стальную подложку (рисунок 4) чашеобразной формы (диаметр 17 мм, высота внешней образующей 4 мм, внутренней 2 мм), под давление 1 МПа, время выдержки 2 мин. Прессование порошков придает им механическую прочность, не позволяя им рассыпаться при длительном хранении в

вакуумной камере. Кроме того, прессование позволяет существенно удалить из порошка наличие атмосферных газов.



Рисунок 4 – Внешний вид образца для исследования в подложке

2.2.2 Метод растровой электронной микроскопии

Сканирующий электронный микроскоп – это тип электронного микроскопа, который используется для получения детальных изображений поверхности объекта, что позволяет ученым изучать его состав, структуру и другие свойства на очень высоком уровне детализации. По принципу взаимодействия электронного луча с исследуемым объектом. Основой сканирующего электронного микроскопа являются электронная пушка и электронный столбец, функция которых заключается в формировании на поверхности образца высокофокусированного электронного зонда средних энергий (200-500 кэВ). Прибор оснащен вакуумной системой, имеется столик, позволяющий перемещать образец как минимум в трех направлениях. При взаимодействии электронов с образцом возникает несколько типов сигналов, каждый из которых регистрируется специальным детектором. Изображения, создаваемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (вторичные электроны, отраженные электроны, рентгеновские изображения) [19].

Детекторы РЭМ позволяют отобрать и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия, и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом.

Исследование морфологии поверхности образцов проводились в Российско-Китайском центре инновационных разработок Хэйхэйского университета на растровом электронном микроскопе высокого разрешения марки JEOL JSM-T800, в режиме вторичных электронов.

2.2.3 Метод рентгеноструктурного анализа

В основе рентгеноструктурного анализа (рентгенодифракционного анализа) лежит физическое явление – дифракция. В этом сценарии дифракция определяется как возникновение интенсивного рассеяния волн, когда они сталкиваются с периодической решеткой рассеивателя под определенными углами падения и длинами волн. Самый простой пример этого явления происходит, когда свет рассеивается дифракционной решеткой. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, целью которого является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) соответствующих линий на рентгенограмме [20]. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются при выполнении условия Вульфа-Брэгга:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (2)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция, град.;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний d_{hkl} . В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики одного вещества.

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов

каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации [20].

Определение структуры и фазового состава образцов проводили в Российско-Китайском центре инновационных разработок Хэйхэйского университета на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab ($V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, $CuK\alpha$) методом Дебая-Шеррера.

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

Достижение точного воспроизведения факторов космоса является технически сложной задачей. Этот принцип применим к заряженным частицам (таким как электроны и протоны), электромагнитному излучению с короткими длинами волн и отсутствию материи (вакуума). При проведении экспериментов на земле не удастся точно воспроизвести условия космического пространства, но создастся симуляция с использованием элементов, имитирующих их воздействие. Все действующие установки делятся на установки для изучения свойств покрытий, в которых воспроизводятся определенные виды излучений, и на установки для испытаний покрытий с целью определения их работоспособности на определенных орбитах, в которых воспроизводятся все виды излучений, действующие на этих орбитах [21].

Одним из основных узлов имитатора является устройство для измерения коэффициента поглощения (a_s) и излучательной способности (ϵ) и их изменений под действием факторов космического пространства. Необходимость наличия данных узлов, позволяющих выполнять измерение a_s в вакуумной камере на месте облучения образцов, вызвана «отбеливанием» облучённых образцов при контакте с атмосферой. Учесть величину восстановления a_s практически невозможно, так как на неё влияет большое количество факторов (тип покрытия, вид и доза излучения, время пребывания образца в атмосфере или в остаточном вакууме), поэтому важно определять a_s или спектры отражения в вакууме [21].

Для измерения a_s и ϵ в вакууме применяют оптические и теплофизические методы. При оптических методах регистрируют спектры отражения в солнечном

диапазоне, по ним рассчитывают a_s . Для этого в вакуумные камеры имитаторов встраивают спектрофотометры, но также возможно измерение с помощью накладных фотометров, расположенных вне камеры имитатора и измеряющих интегрально через кварцевое окно [21].

Для порошков характерно диффузное отражение, то есть падающий на образец свет определённой длины волны не имеет угла отражения, равный углу падения, а отражение может происходить во всех направлениях от плоскости образца (рисунок 5), что вызвано неровностями на поверхности образца. Для собирания всех этих отражённых лучей служит собирающая сфера 3 [21].

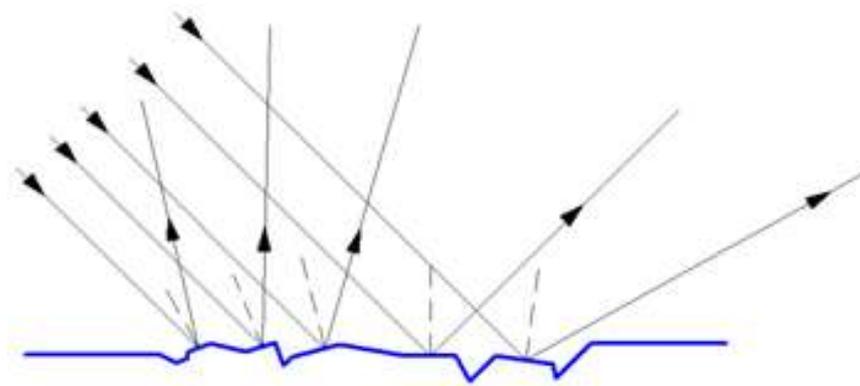


Рисунок 5 – Диффузное отражение от поверхности образца

Измерение спектров диффузного отражения производится с помощью имитатора «Спектр-1», расположенного в ТУСУР. Имитатор представляет собой высоковакуумный прибор, содержащий источник света, моделирующий спектр Солнца в диапазоне от 200 до 2500 нм, источники электронов, протонов, ионов водорода, а также систему инъекции газов и контроля их частичности. Схема имитатора представлена на рисунке 6, где (1) – образец, (2) – защитный экран, (3) – сфера, (4) – клиновидная линза, (5) – азотный экран, (6) – датчик РОМС-1, (7) – грузочный 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 [21].

Вакуумная камера установки изготовлена из нержавеющей стали, ее внутренняя поверхность подвергнута электрополировке. Разъемные соединения закреплены медными прокладками, а уплотнители кварцевых окон изготовлены из фторопласта. Камера имеет полезный объем 60 литров. Давление внутри камеры создается магниторазрядным диодным охлаждаемым насосом и составляет 5 мкПа. Вакуум в электронном тракте постоянно поддерживается за счет периодического включения сублимационного титанового насоса 13. Максимальный вакуум, достигаемый после нагрева до 500 К в течение 20 ч, составляет 10^{-7} Па. Для первичной откачки применяют цеолитовые насосы 22, способные подавать поток [21].

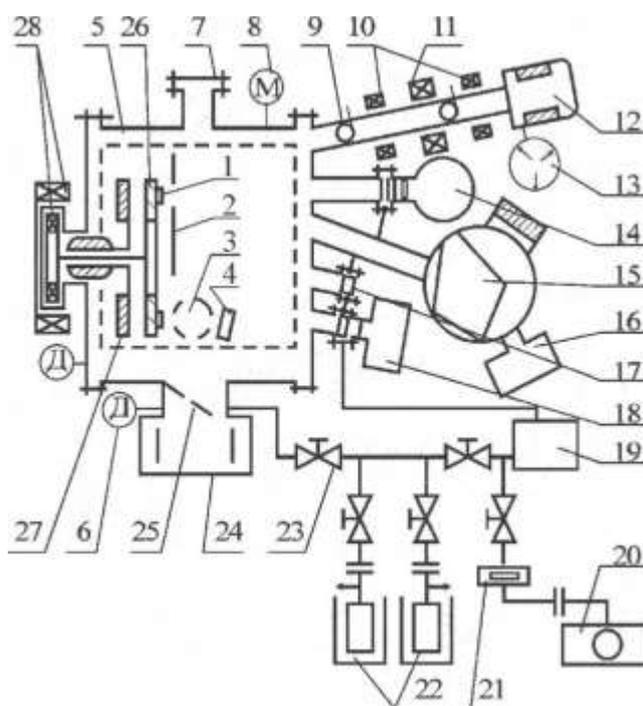


Рисунок 6 – Схема установки «Спектр-1» [21]

Для минимизации количества газов, адсорбированных на поверхности камеры, вокруг стола 26 расположен экран 5, охлаждаемый жидким азотом. Образцы, общее количество которых может быть до двадцати четырёх, диаметром

15 мм прижимаются обоймами к поверхности медного предметного столика (рисунок 7). Вращение столика вокруг оси от магнитного привода 28 позволяет поочередно 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 [21].



Рисунок 7 – Образцы, закреплённые на поворотном столике 26

Отражательную способность непрозрачных материалов измеряют абсолютным методом с использованием шарового фотометра. Схема измерений приведена на рисунке 8. Часть элементов оптической системы измерений в области длин волн от 200 до 2500 нм: источники света СВД-200 и КГМ-300, монохроматор МДР-3, фотоприёмники ФЭУ-39А 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 [21].

Для измерения спектров диффузного отражения ρ_λ используется схема, представленная на рисунке 8, 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, (O1) – входное отверстие, (O2) – измерительное отверстие сферы, (O3) – выходное отверстие сферы, (O4) – дополнительное отверстие сферы. Образец поворотом предметного столика сначала устанавливается напротив отверстия O₂ в сфере, а затем прижимным столиком-термостатом вводится в это отверстие, и поверхность образца совпадает с поверхностью сферы. Отверстие O₄ закрыто пробкой с такой же отражательной способностью, что и у сферы [21].

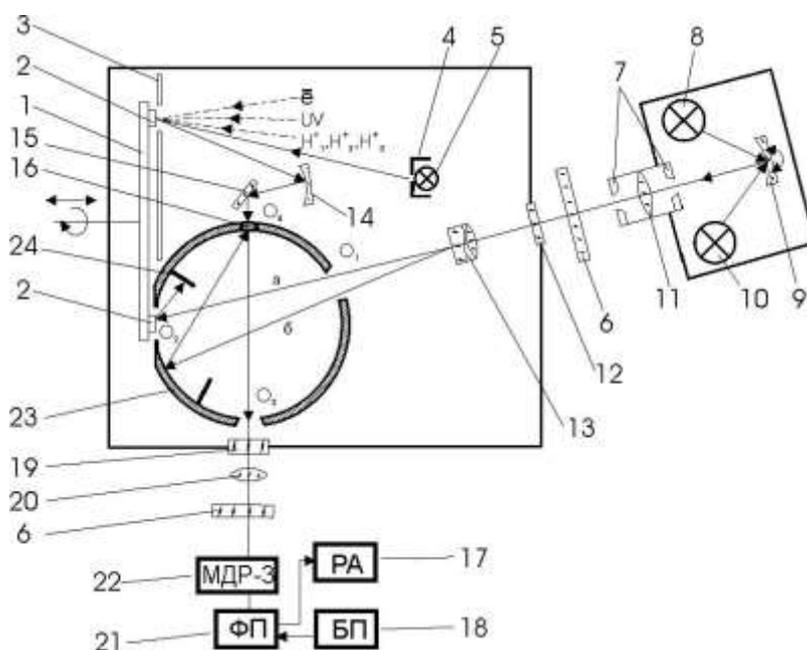


Рисунок 8 – Схема измерения спектров диффузного отражения

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 O₁, 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 [21].

Ток фотоприёмника, регистрирующего освещённость площадки за экраном, в данном случае выражение, представленное формулой [21]:

$$I_{\text{обр}} = c\Phi_1 = c \frac{\rho_{\text{обр}}\Phi_0}{4\pi R^2} \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i)S_i}{AR^2} \right] \frac{\rho}{1 - \rho'} \quad (3)$$

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 [21]:

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

Тогда выражение для коэффициента отражения образца [21]:

$$\rho_{\text{обр}} = \frac{I_{\text{обр}}}{I_{\text{сф}}} \frac{1}{\left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i)S_i}{AR^2} \right]} = K \frac{I_{\text{обр}}}{I_{\text{сф}}}. \quad (5)$$

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 [21].

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 [21].

2.2.5 Программный пакет Casino 3.2

Моделирование взаимодействия электронов с веществом можно реализовать в программном пакете Casino 3.2.

Casino представляет собой программу для выполнения расчётов электронных структур квантовым методом Монте-Карло. Программа способна вычислять приближительные решения уравнения Шрёдингера квантовой механики для реалистичных структур. Огромное преимущество Casino заключается в возможности проведения расчётов для структур, состоящих из сотен или тысяч атомов. Так же в программе можно выбрать форму, размеры, количество и взаимное расположение различных частиц, а также задать их химический состав [22].

Одной из основных функций Casino является расчёт и построение траектории электронов при их прохождении через вещество. Предварительно можно задать количество электронов и их энергию, а также место и угол падения пучка электронов. В случае необходимости можно включить генерацию вторичных электронов [22].

Взаимодействия электронов с веществом в описании Джо-Луо [23]:

$$S_{jl}(Z, E) = 785 \frac{Z\rho}{AE} \ln\left(\frac{1.166E}{d_1 Z} + d_2\right), \quad (6)$$

где S_{jl} – тормозные потери энергии частицы в единицу длины пробега в материале мишени, эВ/Å;

Z – порядковый номер элемента;

E – энергия, эВ;

ρ – плотность мишени;

A – атомная масса мишени;

d_1, d_2 – коэффициенты, специфичные для каждого химического элемента.

Сечение рассеяния электронов определяется формулой Мотта [24]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Mott} = \frac{\alpha^2}{4E^2 \sin^4 \theta/2} \cos^2 \theta/2, \quad (7)$$

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

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

электронов;

$\cos^2 \theta/2$ – отражение перекрытия волновых функций электрона в начальный и конечный моменты времени.

Удельные ионизационные потери энергии при прохождении заряженных частиц через вещество определяются формулой Бете-Блоха [25]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n_e Z^2 e^4}{m_e v^2} \left(\ln \frac{2m_e v^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \delta - U \right), \quad (8)$$

где E – кинетическая энергия частицы;

v – скорость частицы;

x – путь, пройденный заряженной частицей в веществе;

m_e – масса электрона;

I – средний ионизационный потенциал атомов поглощающего вещества ($I=13,5Z \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}$);

n_e – плотность электронов в среде;

e – заряд электрона;

Z – заряд частицы;

β – отношение скорости частицы к скорости света ($\beta = v/c$);

δ, U – члены, учитывающие эффект плотности и связанность К- и L-электронов.

Основные следствия формулы Бете-Блоха [24]:

1) потери не зависят от массы, квадратично зависят от заряда частицы и являются функцией её скорости;

2) эта универсальная формула для всех частиц в области малых скоростей $\beta \ll 1$ изменяется как $1/\beta^2$, т.е. по мере замедления нерелятивистской частицы её торможение резко усиливается;

3) зависимость dE/dx от свойств среды главным образом определяется отношением Z/A , близким к $1/2$ для большинства веществ;

4) влияние среднего потенциала ионизации I , стоящего «под логарифмом», мало;

5) удельные потери энергии прямо пропорциональны числу электронов вещества и квадрату заряда частицы, теряющей энергию на ионизацию и обратно пропорциональны квадрату скорости тяжелой частицы;

6) удельные потери энергии не зависят от массы m проходящей через вещество частицы (при условии $m \gg m_e$), но существенно зависят от скорости частицы;

7) удельные потери энергии линейно зависят от плотности атомных электронов n ;

8) ионизационные удельные потери энергии в двух веществах относятся друг к другу как порядковые номера этих веществ: $\left(\frac{dE}{dx}\right)_A : \left(\frac{dE}{dx}\right)_B = Z_A : Z_B$.

2.2.6 Программный пакет COMSOL Multiphysics

Система COMSOL Multiphysics представляет собой значительный шаг вперед в эволюции многофункциональных систем автоматизации проектирования, являясь последним поколением таких систем. Это мощная программа для моделирования и решения разнообразных научных и инженерных задач, позволяющая моделировать не только электромагнитные процессы в исследуемых и разрабатываемых объектах, но и моделировать сопутствующие процессы различной физической природы, например, тепловые процессы, деформацию, воздействие электронных лучей и т. д. Программа начинается с разделения пространства на более мелкие секции, известные как создание сетки, а затем использует различные числовые программы для обеспечения точности и контроля любых возможных ошибок. Вычисления, выполняемые COMSOL, можно разделить на более мелкие задачи, которые выполняются одновременно, и – инструмент, который можно использовать для этой цели. Модуль Electromagnetic Waves, Frequency Domain – это пакет, который позволяет COMSOL Multiphysics моделировать взаимодействие электромагнитных волн (ЭМВ) со средой с помощью специальных физических интерфейсов и функций (рисунок 9) [26].

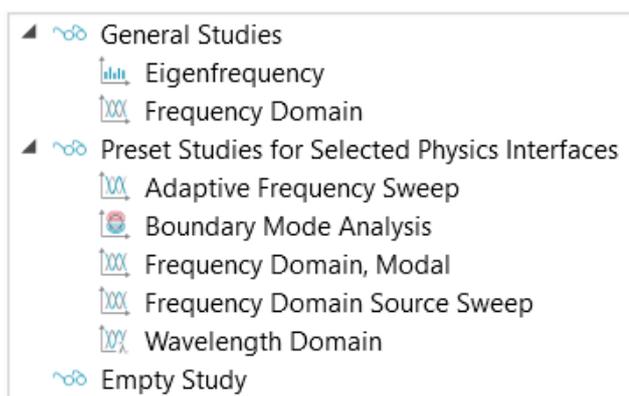


Рисунок 9 – Список исследований, которые возможно провести в модуле Electromagnetic Waves, Frequency Domain

Процесс моделирования состоит из нескольких шагов, которые (включая первый шаг), соответствуют ветвям дерева проекта Model Builder в интерфейсе COMSOL. Он включает следующее:

- 1) выбор соответствующего физического интерфейса или заранее определенных мультифизических связей с добавлением физического интерфейса;
- 2) введение параметров компонент и переменных в ветви Definitions;
- 3) черчение и импорт геометрических компонентов в ветви Geometry;
- 4) задание свойств материалов для геометрии в ветви Materials;
- 5) задание уравнений модели и граничных условий в ветвях физического интерфейса;
- 6) ветвь создания сетки разбиения Mesh branch;
- 7) установки на расчет и исследование в ветви решения Study;
- 8) анализ и визуализация результатов в ветви Results.

3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЧАСТИЦЫ

3.1 Моделирование рассеяния света на полых частицах SiO₂

Моделирование частиц проводилось в среде COMSOL Multiphysics 6.2. С помощью данной платформы можно анализировать как отдельные, так и взаимосвязанные физические процессы. Среда для разработки моделей позволяет пройти все этапы от построения геометрической модели, задания свойств материалов и описание физики задачи до решения и визуализации результатов моделирования [26].

Пакет COMSOL Multiphysics использует метод конечных элементов для решения лежащих в основе дифференциальных уравнений в частных производных. Следует отметить, что метод конечных элементов работает путем дискретизации областей моделирования на более мелкие и простые области, называемые элементами [26].

Метод состоит в том, чтобы разбить область решения дифференциальных уравнений (ДУ) на конечное число элементов (рисунок 10).

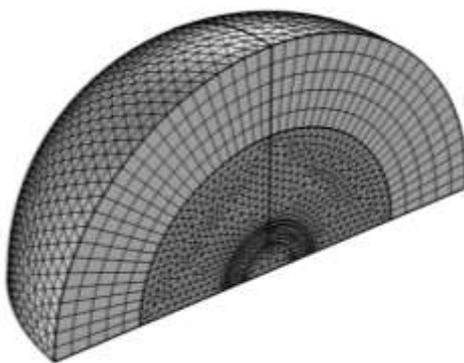


Рисунок 10 – Построение сетки методом конечных элементов

Симметрия задачи позволяет моделировать только четверть сферы. Также необходимо задать расчетный домен, то есть моделируется область воздуха вокруг сферы толщиной, равной половине длины волны падающего света в свободном пространстве. Область идеально согласованного слоя (PML) находится вне

воздушной области и действует как поглотитель рассеянного поля. РМЛ не должен находиться в ближнем поле рассеивателя, обычно достаточно разместить его на расстоянии половины длины волны.

Условия моделирования:

- 1) размеры частиц – 900 нм, 3 мкм, 9 мкм;
- 2) тип рассеяния – рассеяние Ми;
- 3) длины волн падающего света – от 250 до 1000 нм с шагом 10 нм;
- 4) толщина слоя сферы SiO_2 – 150 нм, 500 нм, 1500 нм;
- 5) материал полости – O_2 .

На рисунках 11–14 представлено распределение поглощенного излучения поллой частицы SiO_2 при различных длинах волн.

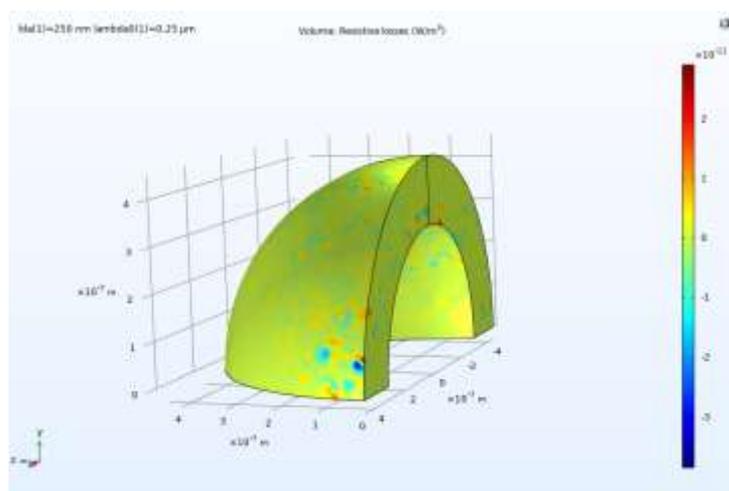


Рисунок 11 – Объемное распределение поглощенного излучения $\lambda=250$ нм

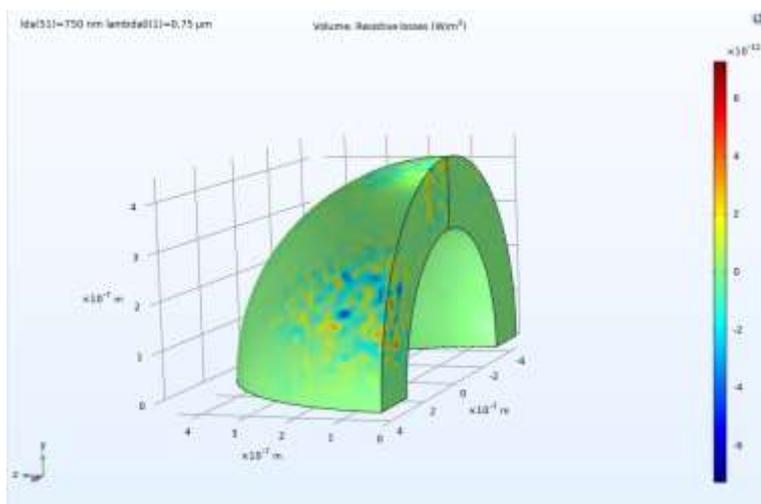


Рисунок 12 – Объемное распределение поглощенного излучения $\lambda=500$ нм

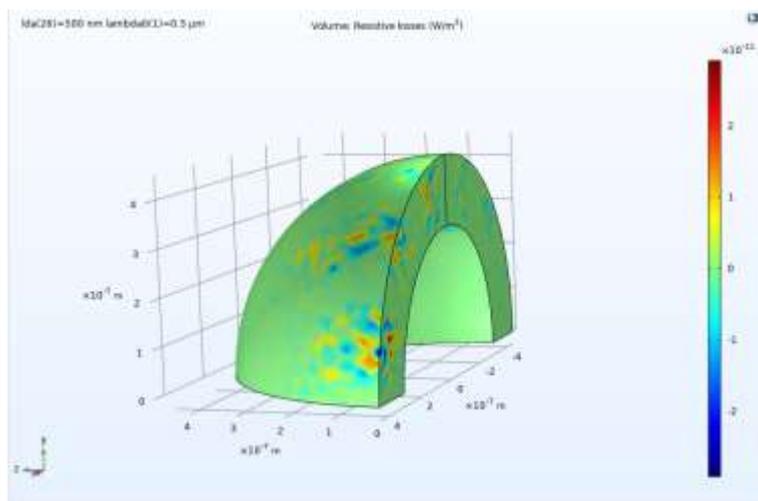


Рисунок 13 – Объемное распределение поглощенного излучения $\lambda=750$ нм

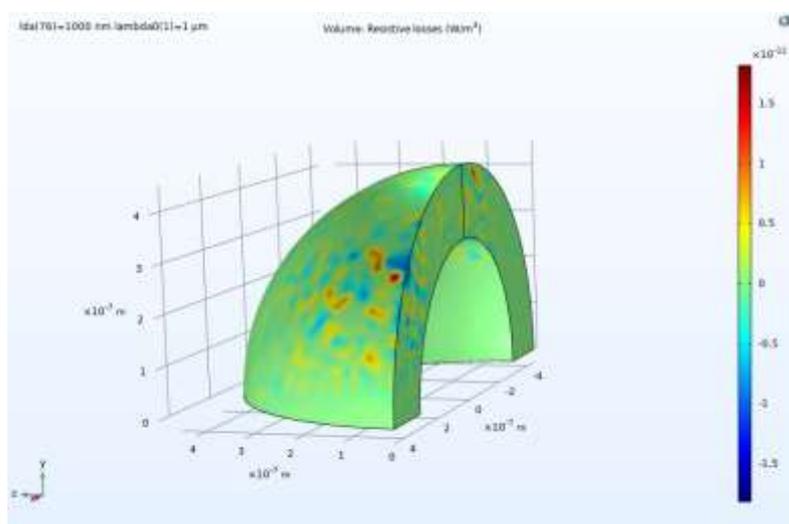


Рисунок 14 – Объемное распределение поглощенного излучения $\lambda=1000$ нм

По результатам моделирования, изображенных на рисунках 11–14, можно сказать о том, что с увеличением длины волны уменьшается поглощение излучения частицы. При $\lambda=250$ нм максимальное значение порядка $3 \cdot 10^{-11}$ Вт/м³, при $\lambda=700$ нм максимальное значение порядка $2 \cdot 10^{-12}$ Вт/м³.

На рисунке 15 представлено распределение направленности векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} после отражения излучения полый частицей SiO₂.

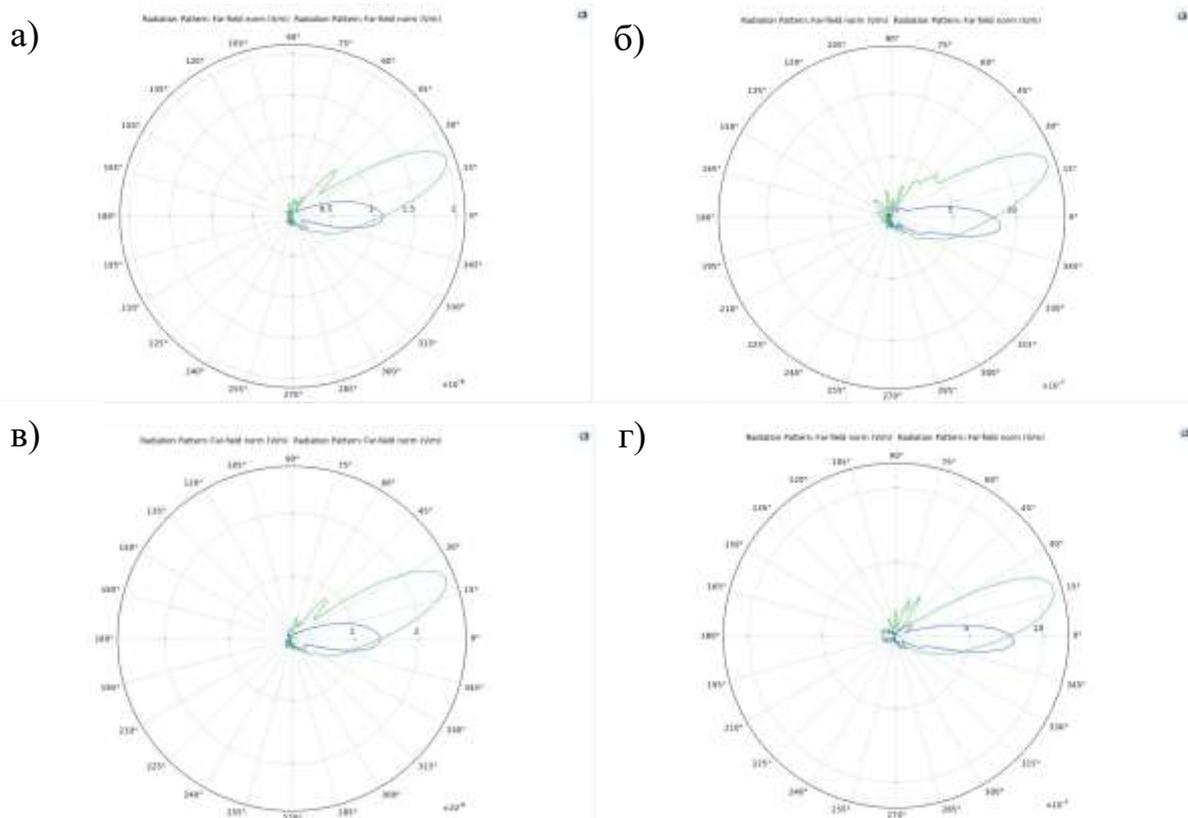


Рисунок 15 – Распределение направленности векторов E и H после отражения излучения поллой частицей SiO_2 при длине волны 250 (а), 500 (б), 750 (в), 1000 нм (г)

На рисунке 16 представлено Распределение поглощенного излучения по длинам волн поллой частицей SiO_2 .

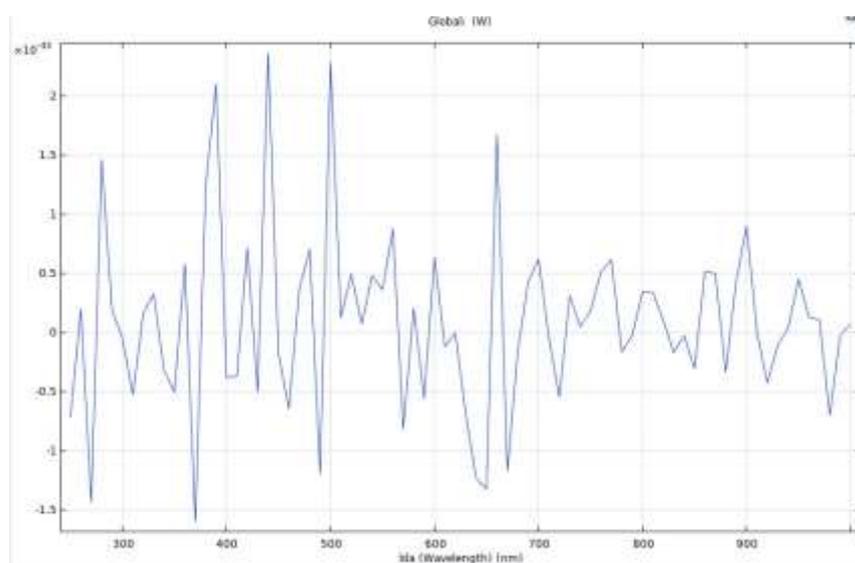


Рисунок 16 – Распределение поглощенного излучения по длинам волн поллой частицей SiO_2

Рисунок 16 показывает, что максимальная величина поглощенного излучения полый частицы SiO_2 размера 900 нм не превышает $2,369 \cdot 10^{-33}$ Ватт для излучения с длиной волны 440 нм, минимальное значение минус $1,603 \cdot 10^{-33}$ Ватт для излучения с длиной волны 370 нм.

По результатам моделирования в программном пакете COMSOL Multiphysics было установлено, что с увеличением длины волны падающего излучения происходит уменьшение поглощаемого частицей излучения. На основании этого можно сделать вывод о том, что с увеличением длины волны падающего излучения увеличивается рассеиваемая его часть частицей и уменьшается поглощаемая. С увеличением размеров частиц происходит уменьшение поглощаемой частицей энергии и увеличивается рассеиваемая часть.

3.2 Моделирование воздействия пучка электронов на полые частицы SiO_2 в программном пакете Casino

Моделирование воздействия электронов с полыми частицами SiO_2 размерами 900 нм, 3 мкм и 9 мкм проводилось с использованием программного пакета “Casino 3.2.” На рисунке 17 представлено воздействие пучка электронов с энергией 30 кэВ с полыми частицами SiO_2 .

Моделирование происходило при следующих заданных параметрах:

- 1) энергия электронного пучка – 30 кэВ;
- 2) диаметр электронного пучка – 1 нм;
- 3) возникновение вторичных электронов - нет;
- 4) размер сфер – 900 нм, 3 мкм, 9 мкм;
- 5) толщина внешней оболочки сферы – 150 нм, 500 нм, 1500 нм;
- 6) материал внешней оболочки – SiO_2 ;
- 7) общее число сфер – 20;
- 8) число бомбардирующих электронов – 10^3 ;
- 9) угол падения – 90° ;
- 10) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

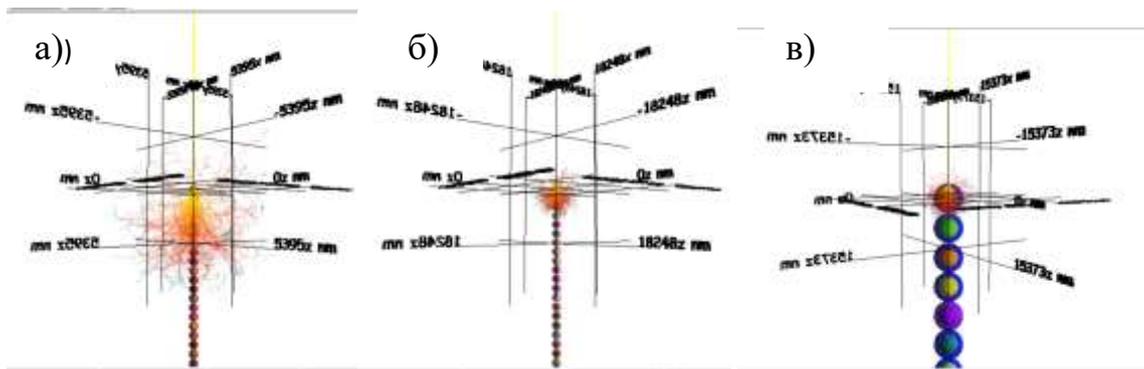


Рисунок 17 – Результат воздействия электронов энергии 30 кэВ на частицы структуры SiO₂ размеров 900 нм (а), 3 мкм (б) и 9 мкм (в)

На рисунке 17, а электроны достигают 11 – 12 слоёв, проходя на 9,5 – 10,5 мкм вглубь. На рисунке 17, б электроны проходят 3 – 4 слоя, что соответствует 9 – 12 мкм. На рисунке 17, в большая часть электронов не преодолевает первый слой, однако некоторая часть достигает глубины 12 мкм. Таким образом, глубина прохождения электронов одной энергии не зависит от размера частицы. Однако частицы размеров 900 нм и 3 мкм более предпочтительны, так как в них электроны уходят вглубь на большее число слоёв.

На рисунке 18 представлено воздействие пучка электронов с энергией 100 кэВ с полыми частицами SiO₂.

Моделирование происходило при следующих заданных параметрах:

- 1) энергия электронного пучка – 100 кэВ;
- 2) диаметр электронного пучка – 1 нм;
- 3) возникновение вторичных электронов - нет;
- 4) размер сфер – 900 нм, 3 мкм, 9 мкм;
- 5) толщина внешней оболочки сферы – 150 нм, 500 нм, 1500 нм;
- 6) материал внешней оболочки – SiO₂;
- 7) общее число сфер – 20;
- 8) число бомбардирующих электронов – 10³;
- 9) угол падения – 90°;
- 10) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

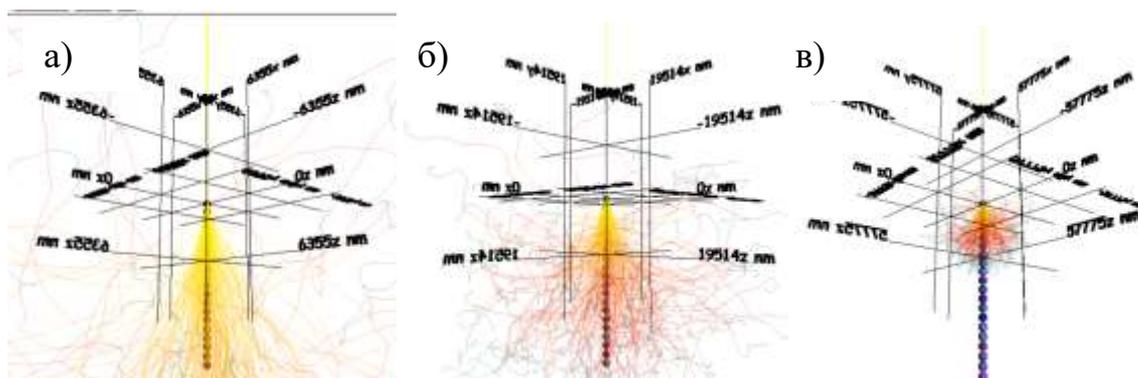


Рисунок 18 – Результат воздействия электронов энергии 100 кэВ на частицы структуры SiO₂ размеров 900 нм (а), 3 мкм (б) и 9 мкм (в)

На рисунке 18, а электроны проходят все 20 слоёв и проникают ещё глубже в объём материала, то есть проходят более 18 мкм. На рисунке 18, б электроны так же проходят все 20 слоёв, то есть уходят на глубину более 60 мкм. На рисунке 18, в большая часть электронов проходят 6 – 7 слоёв, что равняется 55 – 70 мкм, однако некоторые электроны достигают 10 слоя, что соответствует 90 мкм. Можно предположить, что глубина прохождения электронов в этом случае так же не зависит от размера частиц. Во всех случаях большая часть электронов проходит несколько слоёв в глубину.

Таким образом, моделирования воздействия электронов в программном пакете Casino 3.2 было установлено, что глубина прохождения электронов одной энергии не зависит от размера частиц. Таким образом, при облучении электроны проникают на примерно одинаковую глубину. В частицах этого слоя под действием электронов возникают дефекты. Дефекты создают центры поглощения на поверхности порошков, поглощают, а не отражают падающее излучение. Этим объясняется изменение коэффициента поглощения после облучения в эксперименте.

4 ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Исследования проводили на порошках на основе полых частиц SiO_2 . Из полученных изображений методом РЭМ (рисунок 19) установлено, что средний размер полых частиц составляет 0,7 – 2,0 мкм. Нанопорошки Al_2O_3 имеют средний размер 10 – 30 нм. Механизм осаждения наночастиц оксида алюминия на микросферах оксида кремния может быть объяснен следующим образом. Сначала, на поверхности микросферы образуется тонкая оксидная пленка, которая служит основой для адсорбции алюминиевых оксидных наночастиц. Затем, алюминий окисляется, при этом происходит диффузия образующихся катионов алюминия, что приводит к закреплению наночастиц оксида алюминия на поверхности микросферы.

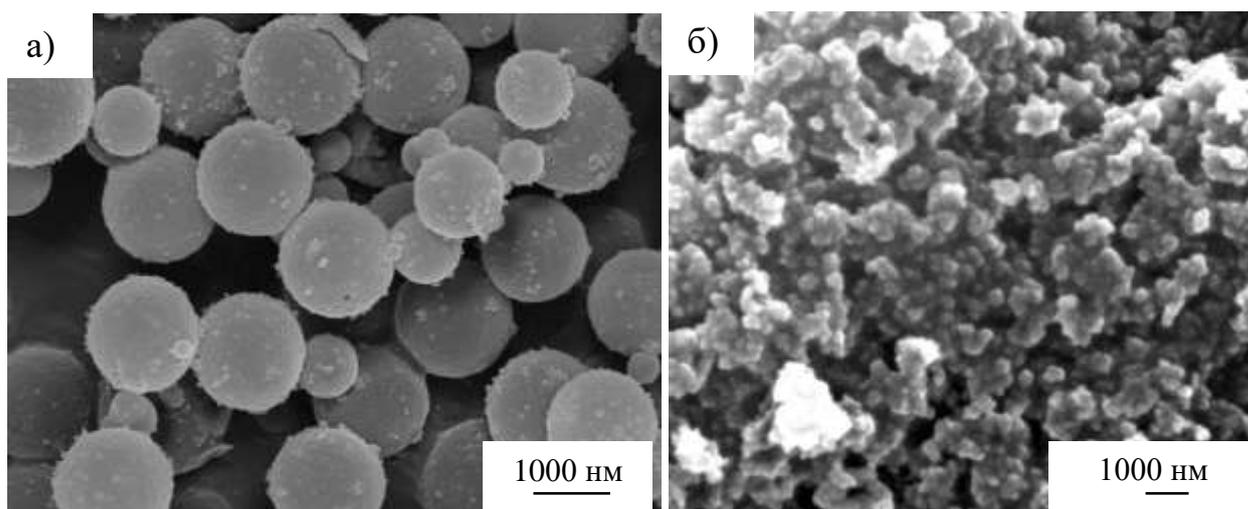


Рисунок 19 – Изображение РЭМ полых частиц SiO_2 и наночастиц Al_2O_3

Рентгенофазовый анализ (рисунок 20) показал, что нанопорошки Al_2O_3 обладают кубической симметрией с параметром ячейки $a = 7,88 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Объем элементарной ячейки для наночастиц Al_2O_3 составляет $489,30 \text{ \AA}^3$. Полые частицы SiO_2 имеет аморфную фазу, что обуславливает размытый пик вблизи 21° .

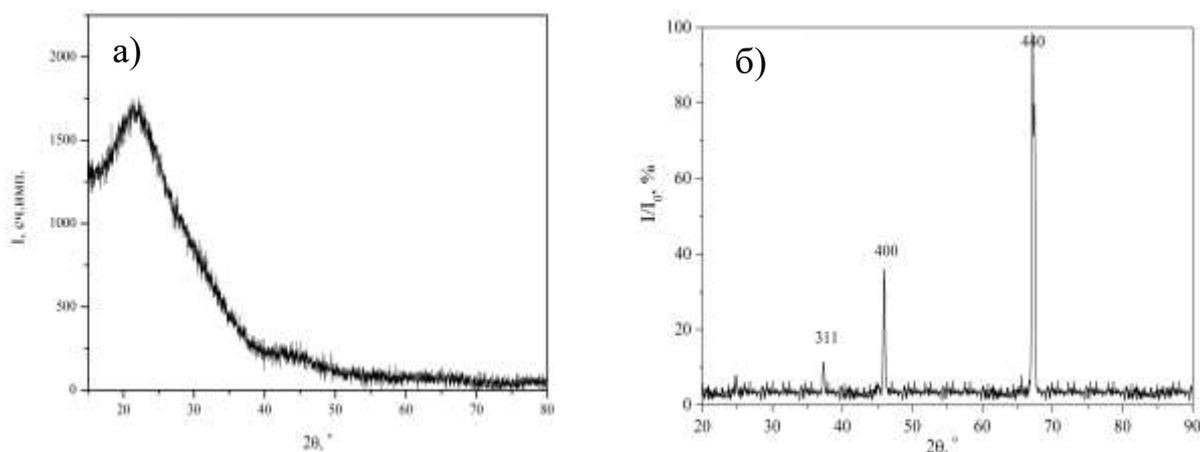


Рисунок 20 – Рентгенограмма полых частиц SiO_2 и наночастиц Al_2O_3

Из спектров диффузного отражения модифицированного и не модифицированного оксида кремния (рисунок 21) следует, что для обоих видов порошков в области до 500 нм наблюдается характерный «провал» – уменьшение коэффициента отражения до 62 %. В области свыше 500 нм коэффициент отражения превышает 90 %, а в ближней ИК-области он на 5 – 10 % меньше у модифицированных порошков. 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.

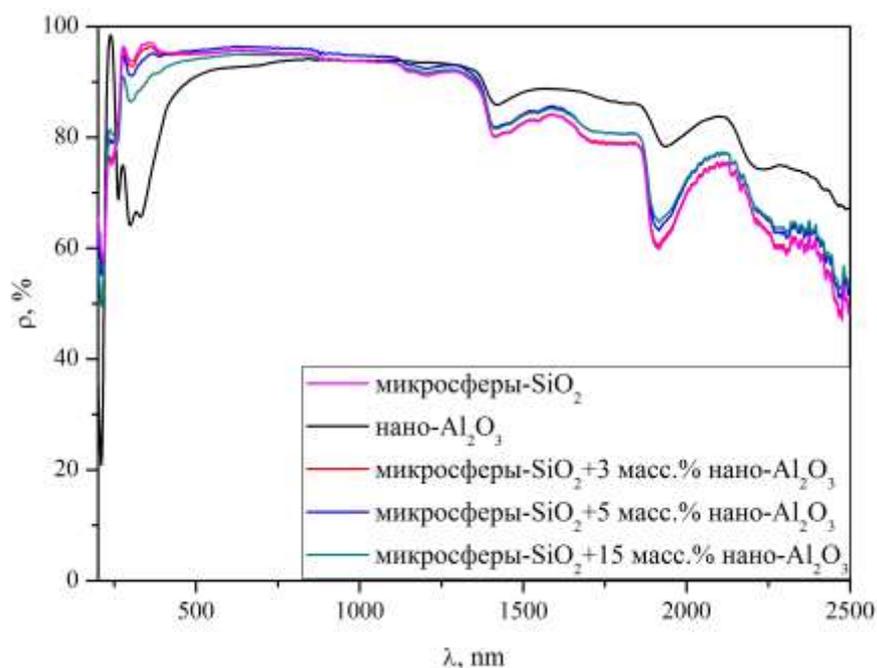


Рисунок 21 – Спектры диффузного отражения порошков полых микрочастиц SiO_2 , модифицированного нанопорошками Al_2O_3

На рисунке 22 видно, что спектры диффузного отражения порошков полых микрочастиц оксида кремния, модифицированных нанопорошками Al_2O_3 после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в области до 500 нм коэффициент отражения уменьшается до 38 %. При этом область, где коэффициент поглощения превышает 90 %, сдвигается на 750 нм, в то же время заканчивается она так же в ближней ИК-области. Значения в области максимума коэффициента поглощения после облучения на 3 – 5 % ниже по сравнению с необлученными порошками.

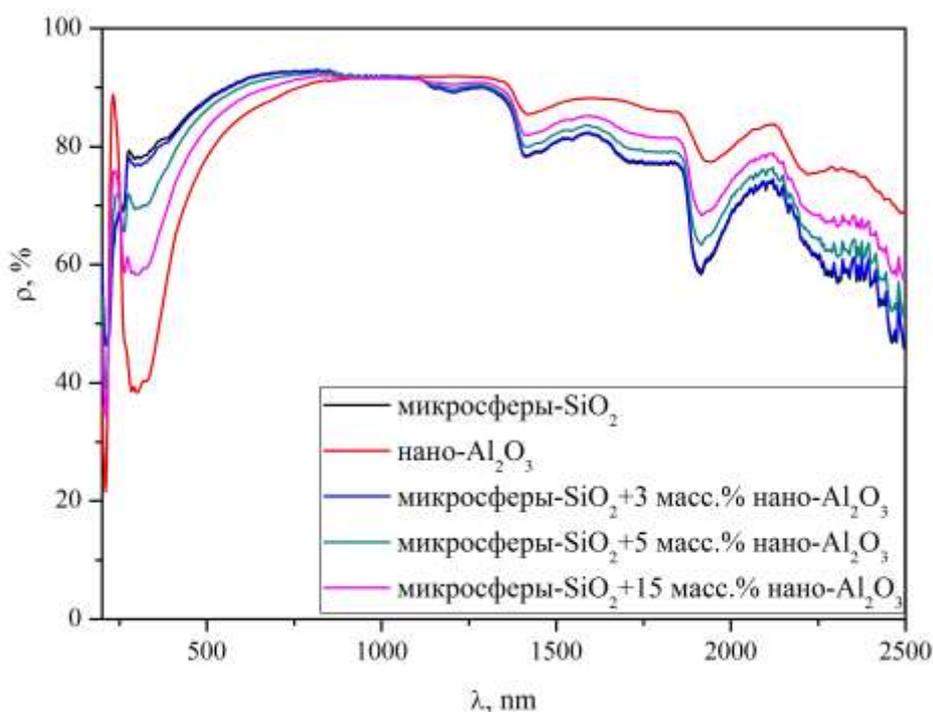


Рисунок 22 – Спектры диффузного отражения порошков полых микрочастиц SiO_2 , модифицированных нанопорошками Al_2O_3 после облучения

На рисунке 23 представлен разностный спектр диффузного отражения порошков полых микрочастиц оксида кремния, модифицированных нанопорошками Al_2O_3 после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Он получен путём вычитания спектра диффузного отражения облучённого образца из спектра необлучённого образца. В области от 3 до 5 эВ наблюдается наибольшая разность между спектрами. В этой области отчетливо видны пики при 4,4 и 3,7 эВ.

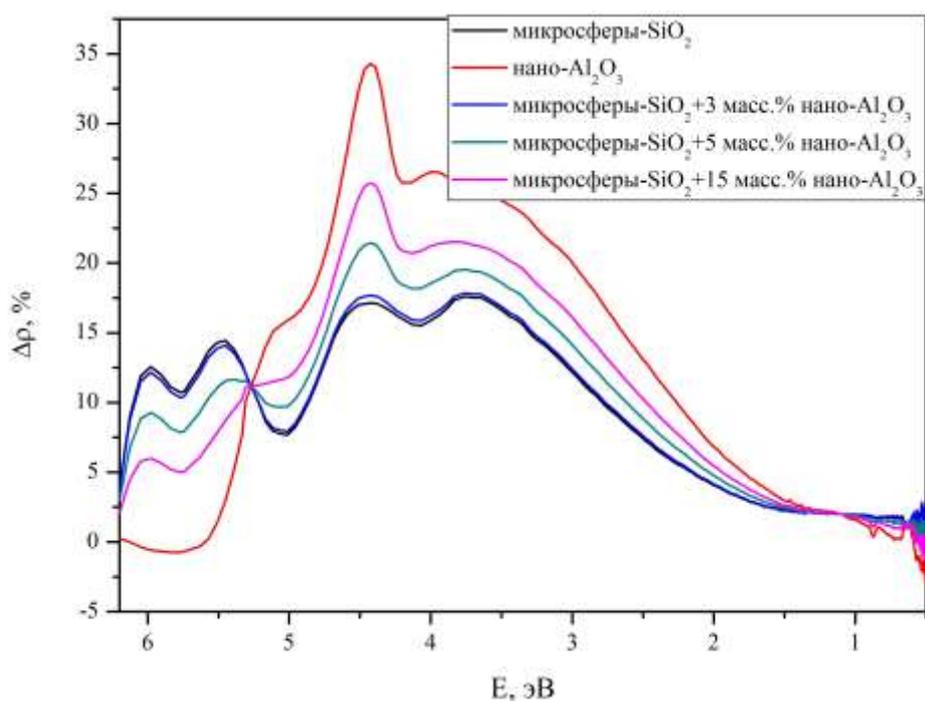


Рисунок 23 – Разностный спектр диффузного отражения порошков полых микро-частиц SiO_2 , модифицированных нанопорошками Al_2O_3 после облучения

На рисунке 24 представлено изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения порошков полых микро-частиц оксида кремния, модифицированных нанопорошками Al_2O_3 после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

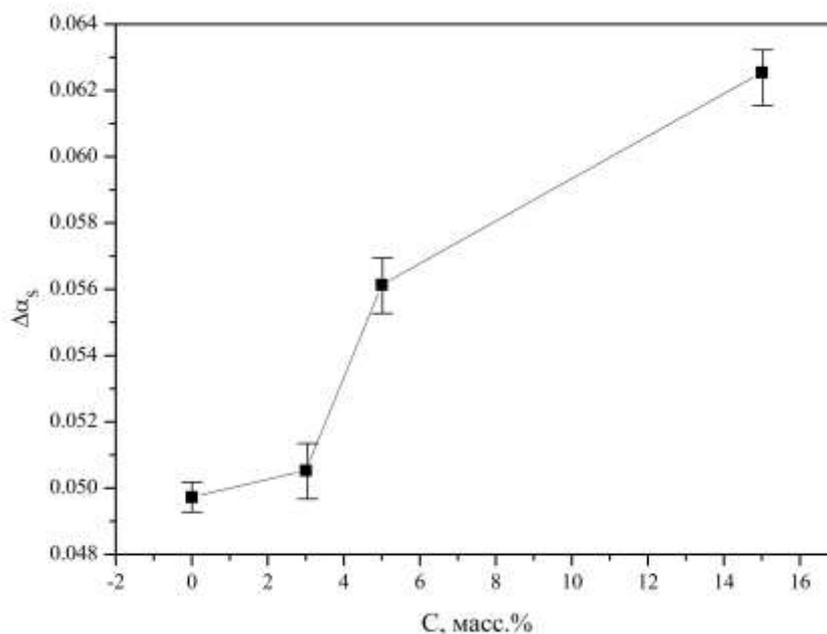
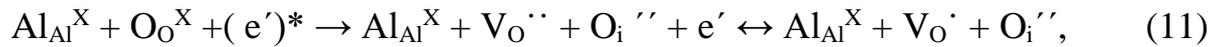


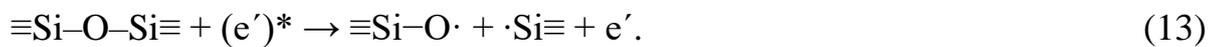
Рисунок 24 – Зависимость $\Delta\alpha_s$ от концентрации нанопорошка Al_2O_3

Из полученной зависимости (рисунок 24) следует, что введение модифицирующих добавок приводит к ухудшению радиационной стойкости полых частиц оксида кремния. Причиной такого эффекта может быть наличие границы раздела между Al_2O_3 и SiO_2 , где могут образовываться дефекты, которые увеличивают чувствительность материала к радиационному воздействию. Кроме того, наночастицы Al_2O_3 могут изменять локальную электронную структуру SiO_2 , что делает её более восприимчивой к радиационному повреждению.

При облучении ускоренными электронами в наночастицах оксида алюминия могут происходить следующие реакции:



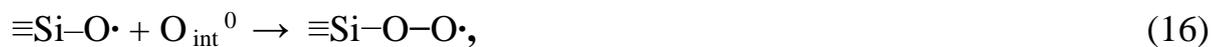
Разрушение мостиковых кислородных связей при взаимодействии с ускоренными электронами с образованием дефектов на не мостиковых атомах кислорода и кремния с неспаренными электронами:



В ходе реакции может происходить спонтанное образование электронно-дырочных пар:



Образование перекисных радикалов и дефектов на не мостиковом атоме кислорода:



Оксид алюминия может действовать как катализатор для радиационно-индуцированных химических реакций, которые могут ускорять деградацию SiO с образованием молекулярного кислорода и его уход в вакуумный объем:



Вероятны процессы фотоионизации с разрушением кремний-кремниевой связи:



Отличительной особенностью аморфного оксида кремния является наличие гибкой связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, обуславливающей неупорядоченную структуру стекла. В такой структуре высока вероятность рекомбинации образованных дефектов и релаксации продуктов реакции на поверхность поликристаллов. Различие в тепловом расширении между Al_2O_3 и SiO_2 может приводить к тепловым напряжениям при радиационном нагреве, что усиливает деградацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выпускной работы проведён анализ закономерности изменения оптических свойств при облучении электронами полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия, с применением метода спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

По результатам моделирования в программном пакете COMSOL Multiphysics было установлено, что с увеличением размеров частиц происходит уменьшение поглощаемой частицей энергии, что приводит к увеличению коэффициента отражения и рассеяния.

На основе моделирования в программном пакете Casino было установлено, что глубина прохождения электронов одной энергии не зависит от размера частиц. При этом с увеличением размеров частиц уменьшается число слоёв, которые проходят электроны.

Проведено исследование влияния облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на оптические свойства полых частиц оксида кремния, модифицированных наночастицами оксида алюминия с концентрацией от 3 до 15 масс.% с применением метода спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра до и после облучения.

Установлено, что модифицирование наночастицами оксида алюминия полых частиц оксида кремния приводит к ухудшению их радиационной стойкости в условиях воздействия электронов с энергией 30 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Деградация оптических свойств обусловлена образованием центров окраски в видимой области спектра поглощения в диапазоне от 5 до 3 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Юрина, В. Ю. Оптические свойства и радиационная стойкость микро-, наночастиц и микросфер Al_2O_3 [Электронный ресурс]/ В. Ю. Юрина, В. В. Нешиченко, Л. Чундун // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 3. – С. 46-52. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rnuypg&ysclid=lww2aw6mgd886140792> – 24.05.2024.

2 Гамза, Д. К. Радиационная стойкость полых частиц диоксида титана, обработанных УФ-облучением [Электронный ресурс]/ Д. К. Гамза, В. В. Нешиченко // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. – 2022. – № 97. – С. 35-40. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48616069&ysclid=lww2ckxy3o864325433> – 24.05.2024.

3 Iurina, V. I. Color centers induced by proton exposure in aluminum oxide hollow particles [Электронный ресурс]/ V. I. Iurina, V. V. Neshchimenko, M. M. Mikhailov, C. Li // AIP Conference Proceedings : Proceedings of the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures: electronic collection, Tomsk, 01–05 октября 2018 года. Vol. 2051. – Tomsk: AIP Publishing LLC, 2018. – P. 020108. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38661189&pff=1> – 24.05.2024.

4 Нешиченко, В. В. Деградация оптических свойств микро- и нанопорошков оксида цинка при облучении протонами и электронами [Электронный ресурс]/ В. В. Нешиченко, Л. Чундун, М. М. Михайлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 1. – С. 88-91. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=pntezx&ysclid=lww3ag4efq531960354> – 30.05.2024.

5 Neshchimenko, V. V. Optical radiation stability of ZnO hollow particles [Электронный ресурс]/ V. Neshchimenko, C. Li, M. Mikhailov, J. Lv // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10, No. 47. – P. 22335-22347. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38640869&ysclid=lww3cb5mlu302238314> – 30.05.2024.

6 Нецименко, В. В. Особенности деградации оптических свойств полых частиц TiO_2 , ZnO , SiO_2 при воздействии ионизирующих излучений [Электронный ресурс]/ В. В. Нецименко, М. М. Михайлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 36-43. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41169212> – 14.05.2024.

7 Михайлов, М. М. Повышение радиационной стойкости порошков TiO_2 модифицированием наночастицами SiO_2 [Электронный ресурс]/ М. М. Михайлов, Г. Е. Ремнев, Т. А. Утебеков [и др.] // Перспективные материалы. – 2012. – № 6. – С. 17-22. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18288260> – 14.05.2024.

8 Михайлов, М. М. Прогнозирование оптической деградации кремнийорганического лака, модифицированного наночастицами SiO_2 / М. М. Михайлов, С. А. Юрьев, И. С. Ващенко, А. С. Бахтаулова [Электронный ресурс]// Электронные средства и системы управления. Материалы докладов Международной научно-практической конференции. – 2019. – № 1-1. – С. 79-82. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42551059> – 01.06.2024.

9 Yanagishita, T. Preparation of multilayered porous alumina hollow spheres by anodization of Al particles [Электронный ресурс]/ Yanagishita, T., Sato, R., Kondo, T., & Masuda, H. // Electrochemistry Communications – 2020 – Vol. 120, 106848. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/365572082_Preparation_of_multilayered_porous_alumina_hollow_spheres_by_anodization_of_Al_particles – 01.06.2024.

10 Дудин, А. Н. Деградация оптических свойств двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 при облучении протонами [Электронный ресурс]/ А. Н. Дудин, В. В. Нецименко, Ч. Ли // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 4. – С. 70-76. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=jhpnji&ysclid=lww4ihvm2j960017134> – 01.06.2024.

11 Peintinger, M. Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides [Электронный ресурс]/ М. F. Peintinger, M. J. Kratz, T. Bredow// Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – №

2(32) – P. 13143–13158. Режим доступа: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ta/c4ta02663b> – 20.12.2023.

12 Перевалов, Т. В. Электронная структура объема и дефектов в альфа- Al_2O_3 [Электронный ресурс]/ Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2009. – № 79. – С. 164-172. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/elektronnaya-struktura-obema-i-defektov-v-alfa-al2o3?ysclid=lqf508wujb684159433> – 20.12.2023.

13 Тянтова, Е. Н. Химия алюминия в окружающей среде [Электронный ресурс]/ Е. Н. Тянтова, С. Б. Бурухин, Б. И. Сынзыныс, Г. В. Козьмин // Агрохимия. – 2005. – № 2. – С. 87-93. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9140453&ysclid=lqf533lh9505693576> – 20.12.2023.

14 Некрашевич, С. С. Электронная структура оксида кремния (О б з о р) [Электронный ресурс]/ С. С. Некрашевич, В. А. Гриценко // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – № 2. – С. 209-223. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310839&ysclid=lqf837уарb286357450> – 20.12.2023.

15 Atif, R. Solution Blow Spinning of Polyvinylidene Fluoride Based Fibers for Energy Harvesting Applications: A Review [Электронный ресурс]/ R. Atif, [and other]// Polymers. – 2020. – № 12. – P. 1304. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310839&ysclid=lqf54vsq7054660869> – 20.12.2023.

16 Емлин, Р. В. Анизотропия электрического пробоя в кристаллическом кварце [Электронный ресурс]/ Р. В. Емлин, С. В. Барахвостов, В. Д. Куликов // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – № 7. – С. 150-153. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/9755> – 20.12.2023.

17 Sukumar, R. Defects, Diffusion and Dopants in Sillimanite [Электронный ресурс]/ R Sukumar, P. Iyngaran, N. Kuganathan, A. Chroneos// Minerals. – 2020. – № 10. – P. 857. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/365552412_Defects_Diffusion_and_Dopants_in_Sillimanite – 20.12.2023.

18 Dubreuil, P. Andalusite: a promising material for manufacturing high-quality refractories [Электронный ресурс]/ P. Dubreuil, V.M. Sobolev // Refract. Ind. Ceram. – 1999. — № 40 (6). — P. 152—158. Режим доступа: <https://www.sci-hub.ru/10.1007/BF02762295?ysclid=lqf78y6wiw824424093> – 20.12.2023.

19 Кемкин, И. И. Растровая электронная микроскопия и рентгено- спектральный микроанализ в геологии: возможности и примеры применения [Электронный ресурс]/ И. И. Кемкин // Геология на окраине континента, Владивосток, 14–19 сентября 2019 года. – Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2019. – С. 89-90. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41143488&ysclid=lww52ngnzn446151334> – 01.06.2024.

20 Лабораторный практикум «Современный элементный и фазовый анализ материалов» по дисциплине "Материаловедение" [Электронный ресурс] /Владим. гос. ун-т; Сост. В.А. Кечин., И.В. Беляев, А.В. Киреев Владимир, 2014. – 52 с. Режим доступа: https://op.vlsu.ru/fileadmin/Programmy/Bacalavr_academ/22.03.01/Metod_doc/Metody_issledovaniy_materialov_i_professov_lab.rab_MU_22.03.01-szhatyi.pdf – 01.06.2024.

21 Нещименко, В. В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе [Текст]: дис. доктора физ.-мат. наук 01.04.07 / В.В. Нещименко; ФГБОУ ВО ТУСУР. – Томск. – 2016. – 273 с.

22 Richard Needs, Mike Towler, Neil Drummond, Pablo López Ríos CASINO User's Guide [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://casinoqmc.net/casino_manual_dir/casino_manual.pdf – 10.05.2024.

23 Malerba, L. Primary Radiation Damage in Materials: Review of Current Understanding and Proposed New Standard Displacement Damage Model to Incorporate in Cascade Defect Production Efficiency and Mixing Effects. [Электронный ресурс]/ L. Malerba [and other]. OECD Publishing. – Paris. – 86 p. Режим доступа: https://www.oecd-neo.org/jcms/pl_19620/primary-radiation-damage-in-materials – 20.12.2023.

24 Mott, N. F.; Massey, H.S.W. (1965). The theory of atomic collisions (3rd ed.) [Электронный ресурс]. Oxford: Clarendon Press. Режим доступа: <https://archive.org/details/in.ernet.dli.2015.3748/page/n5/mode/1up> – 20.12.2023.

25 Мухин, К.Н. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. Т. 3. Физика элементарных частиц: учебник [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: Лань. – 2008. – 432 с. Режим доступа: <https://fenzin.org/book/672738?ysclid=lqf8i6akeo716695557> – 20.12.2023.

26 COMSOL Multiphysics Programming Reference Manual [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ProgrammingReferenceManual.pdf – 10.05.2024.