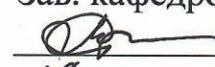


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

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: Деградация оптических свойств полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния при воздействии ионизирующих излучений

Исполнитель
студент группы 911-об

 23.06.23
(подпись, дата)

А.А. Воронина

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 Вороной Анастасии Александровны

1. Тема выпускной квалификационной работы: Деградация оптических свойств полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния при воздействии ионизирующих излучений

(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: разностные спектры диффузного отражения сплошной, полый и полый модифицированной кремнием микрочастицами диоксида титана, облученных при разных режимах; пакеты прикладных программ COMSOL и CASINO

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих к разработке вопросов): проанализировать структуру и оптические свойства полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния; построить модель рассеяния света на полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния; оценить глубину пробега электронов в полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния; исследовать влияние облучения электронами на изменение оптических свойств полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния.

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 63 с., 28 рисунков, 48 источников.

ДИОКСИД ТИТАНА, ДИОКСИД КРЕМНИЯ, КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, МИКРОЧАСТИЦЫ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, CASINO, COMSOL MULTIPHYSICS

Целью бакалаврской работы является анализ спектров диффузного отражения полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния при облучении электронами.

В ходе бакалаврской работы были рассмотрены порошки, состоящие из сплошных частиц TiO_2 , полых микрочастиц TiO_2 и полых микрочастиц TiO_2 с осажденными наночастицами SiO_2 . Порошки были исследованы растровой электронной микроскопией, рентгеноструктурным анализом, спектроскопией диффузного отражения и моделированием в средах COMSOL Multiphysics и Casino. Моделирование оптических свойств в COMSOL Multiphysics показало, что максимальная поглощенная мощность у полых микрочастиц TiO_2 с осажденными наночастицами SiO_2 , больше на 20 пВт/м^3 , чем у сплошных микрочастиц TiO_2 . Моделирование глубины пробега электронов в Casino показало, что осаждение на поверхности полый микросферы TiO_2 слоя SiO_2 уменьшает глубину пробега электронов на 570 нм по сравнению с немодифицированными полыми микросферами TiO_2 и на 80 нм по сравнению со сплошными микрочастицами TiO_2 . Экспериментальные исследования показали, что интегральный коэффициент поглощения солнечного излучений полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 меньше, чем у сплошных микрочастиц TiO_2 на 28% . Исходя из анализа значений $\Delta\alpha_s$ деградация оптических свойств для полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 при воздействии электронов с энергией 30 кэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ меньше, чем у сплошных микрочастиц TiO_2 в $2,7$ раза.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Структура и оптические свойства диоксида титана	7
1.2 Структура и оптические свойства диоксида кремния	14
1.3 Рассеяние света в наноструктурированных материалах	18
2 Объекты и методы исследования	22
2.1 Синтез полых частиц диоксида титана	22
2.2 Методика измерения спектров диффузного отражения	22
2.3 Метод растровой электронной микроскопии	34
2.4 Метод рентгенофазового анализа	36
3 Анализ результатов	38
3.1 Моделирование оптические свойства полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния	38
3.2 Моделирование воздействия электронов на полые частицы диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния	46
3.3 Структура и оптические свойства полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния	51
Заключение	58
Библиографический список	59

ВВЕДЕНИЕ

Исследование радиационной стойкости наноструктур в последнее время представляет особый интерес в связи с тем, что для данных систем наблюдается эффект повышенной радиационной стойкости и что использование новых наноматериалов и приборов на их основе, специально спроектированных для эксплуатации в экстремальных условиях, предполагает ряд очевидных преимуществ не только для космических приложений и атомной промышленности, но и для многих других областей современной индустрии и технологии будущего.

Обращая внимание на космическую промышленность, можно выделить проблему деградации терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов. В системе пассивного терморегулирования используются в основном лакокрасочные покрытия, что актуализирует исследования, направленные на повышение радиационной стойкости самих покрытий и их пигментов.

Целью данной работы является анализ спектров диффузного отражения полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния при облучении электронами. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- 1) проанализировать структуру и оптические свойства полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния;
- 2) построить модель рассеяния света на полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния;
- 3) оценить глубину пробега электронов в полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния;
- 4) исследовать влияние облучения электронами на изменение оптических свойств полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура и оптические свойства диоксида титана

Оксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе встречаются такие кристаллы, как анатаз, рутил (тетрагональная сингония) и брукит (ромбическая сингония). Искусственно получены ещё две модификации высокого давления — ромбическая IV и гексагональная V.

Основой кристаллической структуры этих полиморфных модификаций являются октаэдры TiO_6 (рисунок 1 (а)). Октаэдры расположены таким образом, что могут иметь общие вершины или ребра. В анатазе (рисунок 1 (б)) на один октаэдр приходится 4 общих ребра, в рутиле – 2. Это и является причиной различия их характеристик.

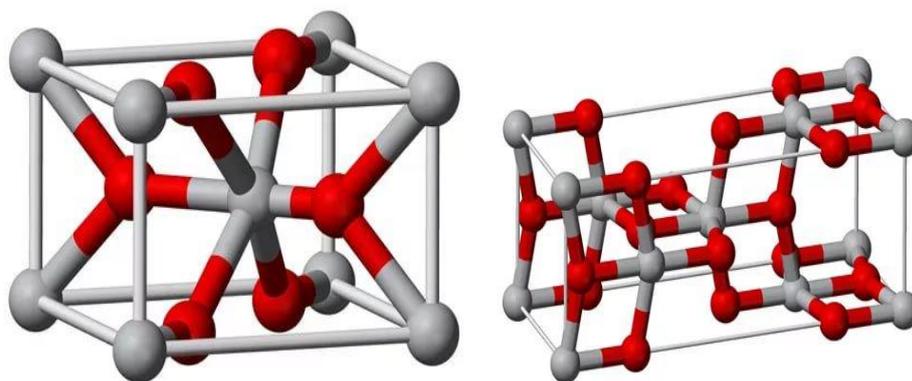


Рисунок 1 – Кристаллическая структура TiO_2 : рутил (а) и анатаз (б) [1]

Диоксид титана со структурой брукита принадлежит к ромбической кристаллической системе. В бруките каждый октаэдр имеет общие ребра с двумя соседними, при этом они имеют меньшую длину по сравнению с остальными. Элементарная ячейка состоит из 8 единиц TiO_2 и формируется из октаэдров TiO_6 . Брукит имеет более сложное строение элементарной ячейки, больший объем, является наименее плотным из 3 рассмотренных форм, а также зачастую он встречается как примесная фаза, поэтому реже исследуется относительно более стабильных и менее трудоемко синтезируемых анатаза и рутила [1].

По вышеизложенным причинам, в данной работе рассматриваются только

две модификации – рутил и анатаз. Вследствие большей величины запрещенной зоны (рисунок 2), диоксид титана с модификацией рутил представляет больший интерес при создании цветосенсибилизированного фотоэлемента, но при этом более трудоемок в синтезе.

При термической обработке анатаз и брукит переходят в рутил при температурах от 400 °С до 1000 °С и приблизительно 750 °С, соответственно.

Чистый диоксид титана – бесцветные кристаллы (желтеют при нагревании). Для технических целей применяется в раздробленном состоянии, представляя собой белый порошок. Не растворяется в воде и разбавленных минеральных кислотах (за исключением плавиковой).

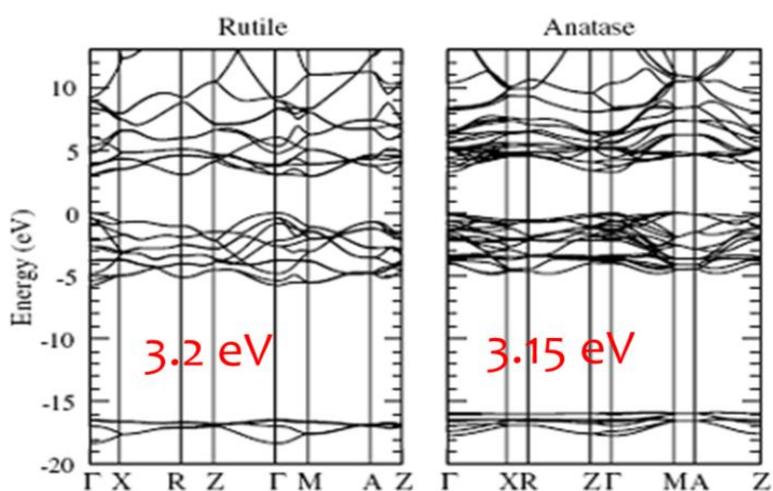


Рисунок 2 – Зонная структура рутила и анатаза [2]

Вследствие более плотной упаковки ионов в кристалле рутила увеличивается их взаимное притяжение, снижается фотохимическая активность, увеличиваются твёрдость (абразивность), показатель преломления (2,55 – у анатаза и 2,7 – у рутила), диэлектрическая постоянная [2].

Если говорить об электронных свойствах диоксида титана, то стоит отметить, что определяющим фактором является наличие частично восстановленного титана (Ti^{3+}), уровень которого расположен на расстоянии от 0,2 до 0,8 эВ ниже зоны проводимости и выступает в качестве доноров [3]. Проводимости нелегированного анатаза и рутила находятся в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-7} см, но при формировании Ti^{3+} , она увеличивается до 10 см для анатаза и до 0,01 см для рутила.

При нанотрубчатом строении TiO_2 его проводимость имеет большое значение, поскольку она определяет эффективность, с которой электроны могут быть переданы по длине нанотрубок. Таким образом, электронные свойства TiO_2 в основном определяются кристаллической структурой и наличием Ti^{3+} .

Гидратированный диоксид $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от условий получения может содержать переменные количества связанных с титаном гидроксогрупп, структурную воду, кислотные остатки и адсорбированные катионы. Полученный на холоде свежесажженный $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяется в разбавленных минеральных и сильных органических кислотах, но почти не растворяется в растворах щелочей [4].

Для оксидов MO_2 равновесие дефектов при стехиометрических условиях можно представить антифренкелевским разупорядочением, и при условии полной ионизации дефектов уравнение дефектообразования представляется в виде



Применив к данной реакции закон действующих масс, получаем (при $[\text{O}_0^x] = \text{const}$):

$$K_1 = [\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{O}_i''] \quad (2)$$

Образование электронных дефектов можно представить как процесс (3). Соответственно константа равновесия данной реакции запишется как

$$K_2 = [e'][h^\bullet] = np \quad (3)$$

При парциальных давлениях кислорода больших, чем давление кислорода, соответствующее стехиометрическому составу, кислород из газовой фазы встраивается в решетку оксида. Этот избыточный кислород занимает междоузельные позиции, другими словами, оксид становится металлодефицитным, и

$[O_i^{\prime\prime}] > [V_O^{\bullet\bullet}]$. Электронейтральность кристаллической решетки обеспечивается образованием дырок:



Константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K_3 = [O_i^{\prime\prime}]p^2pO_2^{-1/2}. \quad (5)$$

При парциальных давлениях кислорода меньших, чем давление кислорода, соответствующее стехиометрическому составу, кислород из регулярной позиции переходит в газовую фазу, образуя вакансию кислорода. Следовательно, оксид MO_2 становится кислорододефицитным, т. е. $[V_O^{\bullet\bullet}] > [O_i^{\prime\prime}]$. Положительный заряд $V_O^{\bullet\bullet}$ компенсируется образованием соответствующего числа электронов. Данный процесс может быть представлен следующей квазихимической реакцией (6). Константа равновесия имеет вид

$$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2pO_2^{1/2}. \quad (6)$$

Полное условие электронейтральности можно записать как

$$2[O_i^{\prime\prime}] + n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p. \quad (7)$$

Рассмотрим кристалл, находящийся в равновесии с кислородом при достаточно высоких парциальных давлениях кислорода. Повышение давления, в соответствии с квазихимическими представлениями, приведет к повышению концентрации междоузельного кислорода и дырок. Поскольку эти дефекты будут доминирующими ($[O_i^{\prime\prime}], p \gg [V_O^{\bullet\bullet}], n$), то условие электронейтральности будет аппроксимироваться следующим равенством:

$$2[O_i''] = p. \quad (8)$$

Для этого частного случая найдем вид функциональных зависимостей концентрации дефектов от парциального давления кислорода ($T = \text{const}$), решив систему уравнений. Зависимости будут иметь следующий вид:

$$[O_i''] = (K_3/4)^{1/3} p O_2^{1/6}, \quad (9)$$

$$p = (2K_3)^{1/3} p O_2^{1/6}, \quad (10)$$

$$p = K_4 K_1^{-1/2} (K_3/4)^{1/3} p O_2^{-1/6} = K' p O_2^{-1/6}, \quad (11)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = K_4 K_2^{-2} (2K_3)^{2/3} p O_2^{-1/6}. \quad (12)$$

При некоторых средних давлениях кислорода, когда состав оксида близок к стехиометрическому и концентрации атомных дефектов соизмеримы, очевидно, что условие аппроксимации будет следующим:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i'']. \quad (13)$$

Поскольку концентрация этих дефектов не зависит от давления кислорода, тогда $[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i''] = K_1^{1/2} = \text{const}$.

Решение системы уравнений для других дефектов следующее:

$$p = K_3^{1/2} [O_i'']^{-1/2} p O_2^{1/4} = K_3' p O_2^{1/4}, \quad (14)$$

$$n = K_4^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p O_2^{1/4} = K_4' p O_2^{-1/4}. \quad (15)$$

Для области низких давлений кислорода, в соответствии с уравнением

электронейтральности, доминировать будут вакансии кислорода и электроны, т. е. $[V_O^{\bullet\bullet}], n \gg [O_i^{\prime\prime}], p$. соответственно условие аппроксимации следующее: $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$.

Концентрации дефектов зависят от парциального давления кислорода следующим образом:

$$n, [V_O^{\bullet\bullet}] \approx pO_2^{-1/6}, \quad (16)$$

$$p, [O_i^{\prime\prime}] \approx pO_2^{1/6}. \quad (17)$$

Функциональная зависимость концентрации дефектов оксида от парциального давления кислорода pO_2 в двойных логарифмических координатах $\lg[def] = f(\lg pO_2)$ ($[def]$ – долевая концентрация дефектов) для каждой из рассмотренных областей будет представляться прямой с наклоном, равным $(d\lg[def])/(d\lg pO_2)$. Для построения графика всю область парциальных давлений кислорода условно можно разделить на три участка:

1) в области низких pO_2 кислородные вакансии и электроны являются доминирующими дефектами, и их концентрации уменьшаются с увеличением pO_2 ;

2) в области средних pO_2 атомные дефекты доминируют, и их концентрации не зависят от pO_2 ;

3) в области высоких pO_2 междуузельный кислород и дырки являются доминирующими дефектами, и их концентрации увеличиваются с увеличением pO_2 [16].

На рисунке 3 схематично представлены зависимости концентрации дефектов TiO_2 от давления кислорода в газовой фазе.

Анализ дефектной структуры – это непростая и важная задача, решение которой позволяет объяснить изменение свойств материала при варьировании таких параметров, как температура и парциальное давление неметалла. Изотермические зависимости проводимости σ от парциального давления кислорода используются часто не только для аттестации материала, но и для выбора модели дефектообразования по анализу наклона экспериментальных кривых $\lg \sigma = f(pO_2)$, так как ха-

рактёрный вид данных зависимостей будет определяться конкретным типом и зарядом дефекта [4].

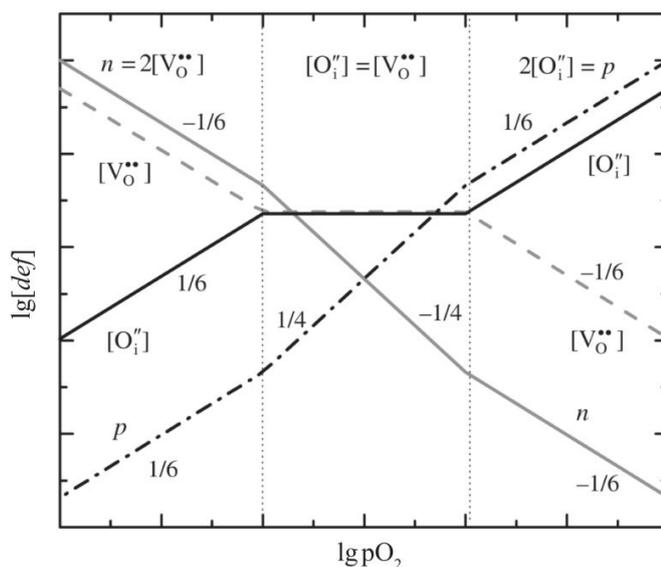


Рисунок 3 – Зависимости концентраций дефектов от парциального давления кислорода в TiO_2 [4]

Если учесть результаты известных работ [5 – 12] по исследованию оптических свойств диоксида титана, то получим однозначный ответ, что поглощение в УФ области определяется дефектами катионной подрешетки, в ближней ИК области – дефектами анионной подрешетки: Ti_i^{\cdot} – 3,08 эВ, $\text{Ti}_i^{\cdot\cdot}$ – 2,48 эВ, $\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot}$ – 2,22 или от 1,47 до 1,56 эВ, $\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ – 1,71 эВ, V_O^{\cdot} – 2,53 или 1,78 эВ, $\text{V}_O^{\cdot\cdot}$ – 2,11 или 1,18 эВ, V_O^{X} – 0,877 эВ, O_i^{\cdot} – 2,69 эВ, $\text{O}_i^{\cdot\cdot}$ – 1,95 эВ, $\text{V}_{\text{Ti}}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ – 1,71 или 1,44 эВ, $\text{V}_{\text{Ti}}^{\cdot\cdot\cdot}$ – 1,15 или 0,82 эВ. Проведенный анализ природы полос поглощения соответствует диоксиду титана с решеткой рутила. В спектрах поглощения анатаза эти полосы могут быть смещены в область больших энергий по сравнению с рутилом, в соответствие с большим значением ширины запрещенной зоны: E_g рутила – 3,05 эВ, E_g анатаза – от 3,4 до 3,6 эВ. Таким образом, полученные в ходе разложения полосы в УФ и видимой области интерпретировались как 3,1 эВ – Ti_i^{\cdot} , 2,86 эВ – $\text{Ti}_i^{\cdot\cdot}$, 2,69 эВ – O_i^{\cdot} , 2,53 эВ – V_O^{\cdot} , 2,22 эВ – $\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot}$, 2,11 эВ – $\text{V}_O^{\cdot\cdot}$, 1,95 эВ – $\text{O}_i^{\cdot\cdot}$, 1,71 эВ – $\text{Ti}_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, 1,44 эВ – $\text{V}_{\text{Ti}}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, 1,15 эВ – $\text{V}_{\text{Ti}}^{\cdot\cdot\cdot}$, 0,87 эВ – V_O^{X} .

Поскольку наночастицы обладают большей удельной поверхностью, то концентрация собственных дефектов решетки на поверхности у них выше, чем в

микророшках, то в них будет большая концентрация междоузельных атомов титана (Ti_i^X), ионизация которых при облучении приводит к образованию ионов титана. Аналогичная ситуация и с вакансиями титана. Поэтому появляются полосы поглощения как атомов и ионов титана, так и вакансий титана в различных зарядовом состоянии. Эти полосы расположены в УФ и видимой областях спектра и образуют суммарную полосу при 3 эВ. Её интенсивность с ростом флюенса заряженных частиц должна увеличиваться, что и регистрируется экспериментально.

1.2 Структура и оптические свойства диоксида кремния

Структурной основой всех кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 является кремний-кислородный тетраэдр SiO_4 . Модификации SiO_2 отличаются характером расположения кремнекислородных тетраэдров SiO_4 в пространстве. На рисунке 4 представлена атомарная единица всех кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 – кремний-кислородный тетраэдр.

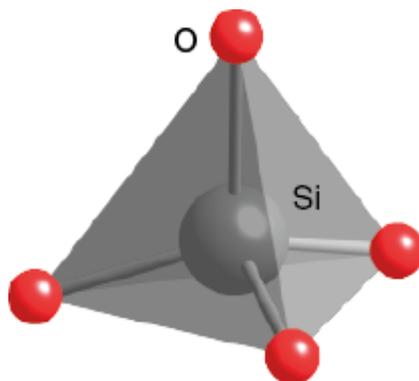


Рисунок 4 – Кремний-кислородный тетраэдр – элементарная единица всех кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 [13]

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

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

1) кварц – существует две основные полиморфные кристаллические модификации: α -кварц относится к гексагональной сингонии, стабилен в диапазоне от

870 °С до 573 °С при давлении 1 атм.; β -кварц относится к тригональной сингонии, стабилен ниже 573 °С [13];

2) тридимит – относится к триклинной сингонии, образуется при нагревании α -кварца выше 870 °С, метастабилен в диапазоне температур от 870 °С до 1470 °С [13];

3) кристобалит – низкотемпературный тетрагональный α -кристобалит, устойчив при температурах ниже 200 °С относится к тетрагональной сингонии. Высокотемпературная модификация кристобалита - кубо-гексооктаэдрический β -кристобалит. Становится метастабильным при охлаждении до 268 °С, модифицируясь в низкотемпературную модификацию - тетрагонально-трапецеэдрический α -кристобалит. Является высокотемпературной полиморфной модификацией кварца, образовавшейся при нагревании тридимита выше 1470 °С [14].

Следует отметить, что при высоких давлениях образуются: китит (от 80 до 130 МПа, от 400 °С до 500 °С), коэсит (от 1,5 до 4 ГПа, от 300 °С до 1700 °С), стишовит (от 16 до 18 ГПа, от 1200 °С до 1400 °С). На рисунке 5 представлена диаграмма состояний диоксида кремния. На уровне решетки различные модификации отличаются углом сочленения тетраэдров.

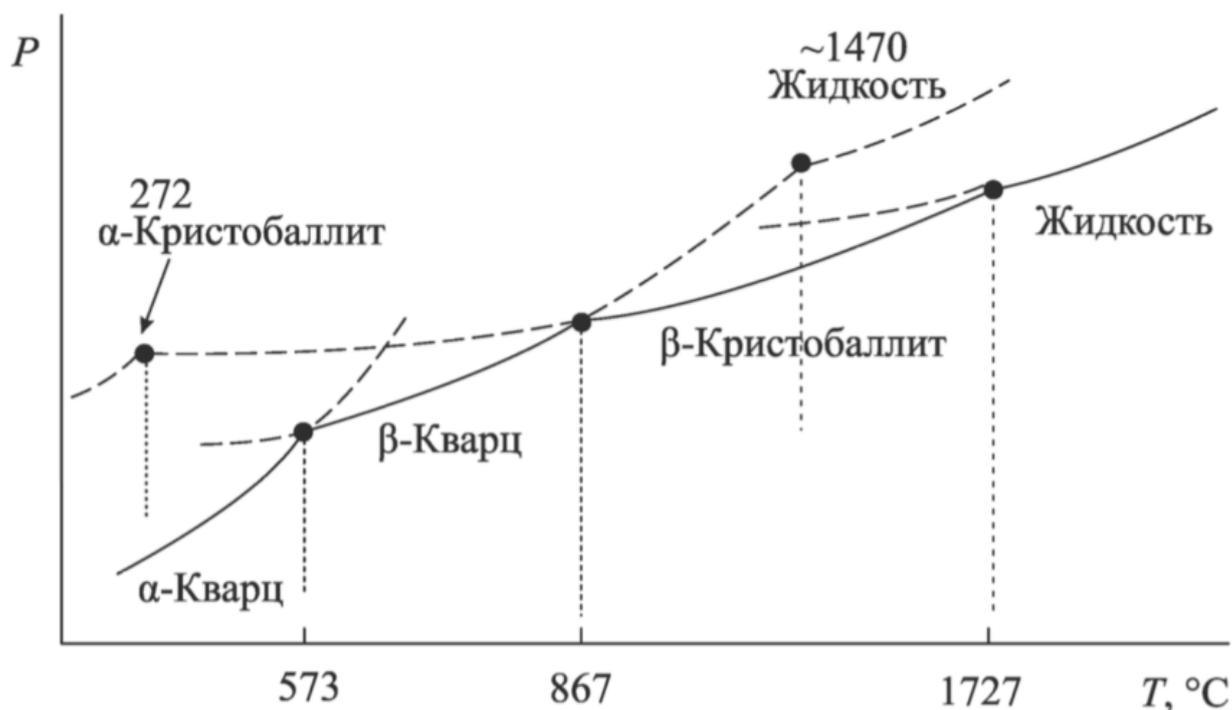


Рисунок 5 – Диаграмма состояния диоксида кремния [14]

Согласно известным данным, основными и надежно идентифицированными точечными дефектами в диоксиде кремния являются кислородные вакансии, так называемые E'_1 центры. E'_1 центры возникают в окислах при прогревах в высоком вакууме, облучении высокоэнергичными частицами (нейтроны, электроны, ионы, γ -лучи) [15].

Диоксид кремния является широкозонным диэлектриком, ширина запрещенной зоны меняется от 6,3 до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации. SiO_2 относится к группе кислотных стеклообразующих оксидов, то есть склонен к образованию переохлажденного расплава – стекла. Имеет атомную кристаллическую решетку. Кварц водонерастворим, химически стоек, устойчив к действию многих кислот, обладает малым тепловым расширением ($\alpha_1=8 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_3 = 13,4 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$). Диоксид кремния хороший изолятор, его удельное сопротивление при комнатной температуре от 10^{14} до 10^{15} Ом·см. Большая доля ковалентности связей и каркасное строение обеспечивают большую твердость кварца (7 по шкале Мооса) и отсутствие спайности. "Рыхлость" строения каркаса обуславливает малую плотность минерала ($2,65$ г/см 3). Характер связей выражается также в хорошей прозрачности кристаллов SiO_2 и невысоком показателе.

На рисунке 6 представлены спектры оптического пропускания монослоев SiO_2 -сфер диаметром D от 0,6 до 1,4 мкм, измеренные с помощью микроспектрального метода. Спектры сдвинуты по вертикали для удобства их анализа и отвечают диаметрам сфер 1,40, 1,12, 1,05, 0,96, 0,86, 0,80, 0,70 и 0,60 мкм снизу-вверх соответственно. Уменьшение прозрачности образцов с увеличением энергии фотона связано с релеевским (упругим) рассеянием света на сферах. В пределе больших длин волн λ , сечение рассеяния света на частице размером D мало и пропорционально $(D/\lambda)^4$. Потери на рассеяние становятся существенными в том случае, когда размер частицы оказывается сравним с длиной волны. Поэтому с уменьшением диаметра сфер «край пропускания», обусловленный рассеянием, естественно, смещается в фиолетовую сторону.

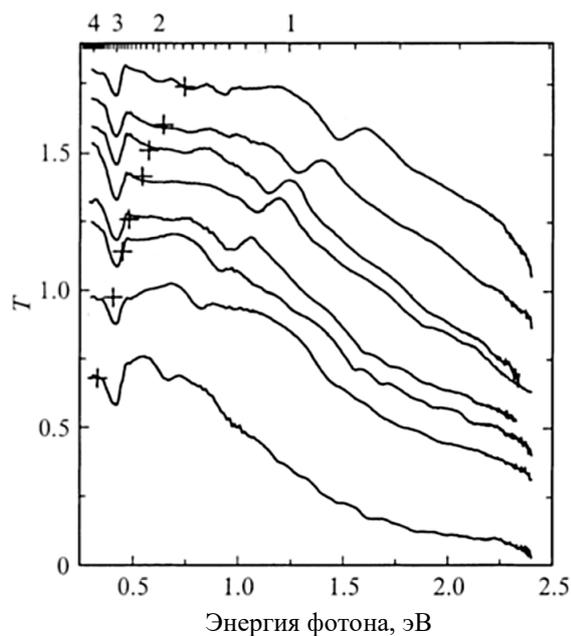


Рисунок 6 – Спектры оптического пропускания наносфер SiO_2 [16]

Во всех спектрах оптического пропускания наносфер SiO_2 на рисунке 6, видна линия поглощения 0,42 эВ ($\approx 3400 \text{ см}^{-1}$), которая не меняет своего спектрального положения при варьировании диаметра сфер. Эта линия имеет примесную природу.

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

Природа полос поглощения точечных дефектов SiO_2 известна для следующих значений энергии фотона (эВ): 7,6 – Si-Si связь [17; 18]; 6,3, 6,02 и 4,7 – поверхностные центры E'_{s1} , E'_{s2} и E'_{s3} , соответственно, которые локализованы на атомах трехкоординированного кремния с неспаренным электроном ($\equiv\text{Si}\cdot$) [19 – 23]; от 5,75 до 5,85 – E'_γ , положительно заряженная асимметричная кислородная вакансия [24 – 25]; 5,65 – силановые группы ($=\text{Si}=\text{O}$) [26]; 5,6 – E'_δ , дырка, захваченная кислородной вакансией [27 – 29]; 5,4 – E'_β , водород, захваченный кислородной вакансией или пероксидные радикалы ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$) [27 – 29]; от 5,05 до 5,16 – поло-

са V_2 , кислородные вакансии или двойные вакансии, или декоординированный кремний [30 – 33]; вблизи 4,8 – междузельный озон O_{3int} , немостиковый кислород с захваченной дыркой ($\equiv Si-O\bullet$) или пероксидные радикалы ($\equiv Si-O-O\bullet$) [34]; 3,8 – междузельный хлор (Cl_{2int}) или перекись кремния $\equiv Si-O-O-Si\equiv$ [35]; 3,7 – декоординированный Ge [36]; 3,15 – декоординированный Si [37]; 3,0 – поверхностные дефекты, обусловленные диоксисилановыми группами ($\equiv Si-O$) $_2Si(O_2)$ [38 – 39]; 2,9 и 2,75 – Al^{3+} , заместивший Si^{4+} с образованием AlO_4^{4-} [38 – 39]; вблизи 2 эВ – немостиковый кислород с захваченной дыркой ($\equiv Si-O\bullet$) [33]; 1,97 – пероксидные радикалы ($\equiv Si-O-O\bullet$) [33]; 1,62 и 0,975 – междузельный кислород O_{2int} [33].

Представленная на рисунке 7 энергия образования дефектов в диоксиде кремния (кварц) относительно уровня Ферми была рассмотрена различными авторами [40 – 42].

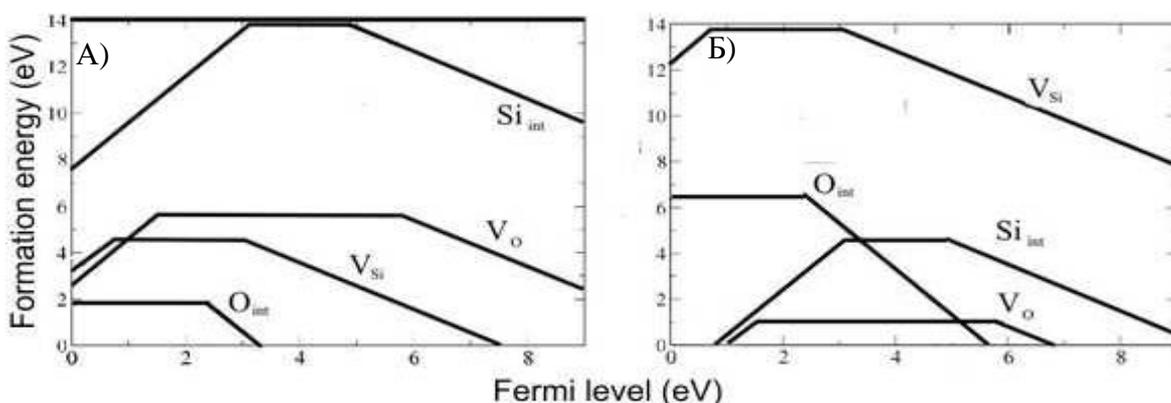


Рисунок 7 – Энергия образования дефектов в диоксиде кремния (кварц) относительно уровня Ферми в условиях избытка Si (А) и О (Б) [41]

1.3 Рассеяние света в наноструктурированных материалах

Классическая теория оптических характеристик для объемных тел была разработана Г.А. Лоренцем. Можно рассмотреть простейший случай, когда взаимодействием между атомами или молекулами можно пренебречь (разреженные среды, например, газы) и считать, что электромагнитное поле, действующее на отдельный атом, совпадает со средним полем волны, при этом достаточно учесть действие поля волны на изолированный атом, который упрощенно и модельно рассматривается как гармонический осциллятор (упруго связанные электроны). Все электроны в атоме можно разделить на внешние (оптические) и электроны

внутренних оболочек. Для разных длин волн разные электроны дают вклад в рассеяние. В оптическом диапазоне вклад дают только внешние электроны. В классической теории рассеяния оптический электрон (внешней оболочки атома) рассматривается как затухающий гармонический осциллятор, характеризуемый определенной собственной частотой и постоянной затухания [43].

Экспериментальные исследования выявили ряд особенностей оптических свойств наночастиц по сравнению с макроскопическим телом [44]. Теория рассеяния света поглощающими свет частицами была разработана Г. Ми в 1908 г. Уравнение для расчета интенсивности рассеянного света I_s по теории Ми имеет следующий вид:

$$I_s = (\lambda^2 / 8\pi^2) [f(a, m, n_1/n_0, \cos \alpha)]^2 I_0, \quad (18)$$

где I_s – интенсивность рассеянного света, лм;

λ – длина волны, нм;

$a = 2\pi \cdot d/\lambda$ – константа;

d – диаметр частицы, нм;

$m = n_1 \cdot [1 - iK(\lambda)]$ – комплексный показатель преломления;

$K(\lambda)$ – коэффициент поглощения;

n_1 – показатель преломления частиц;

n_0 – показатель преломления среды;

α – угол отражения света, рад;

I_0 – интенсивность падающего света, лм.

Таким образом, по теории Ми интенсивность рассеянного света для данной длины волны и данного размера частиц определяется не только соотношением показателей преломления частиц и среды, но и коэффициентом поглощения.

Согласно теории Ми, зависимость светорассеяния от размеров частиц выражается кривой с максимумом, который наблюдается для частиц с размерами от $0,25\lambda$ до $0,33\lambda$. На рисунке 8 приведена общая зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц дисперсной фазы.

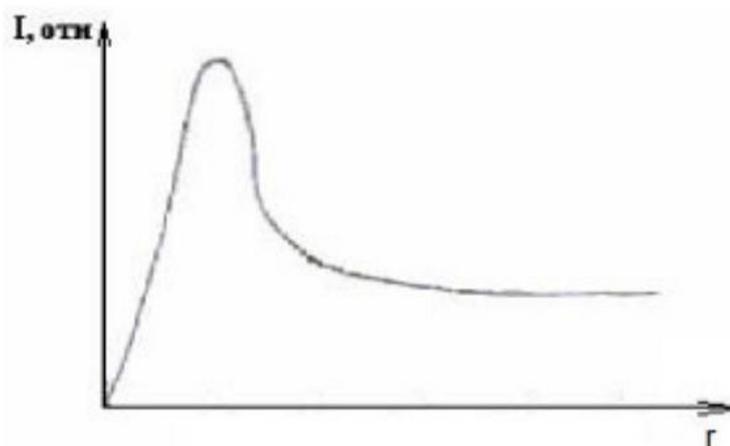


Рисунок 8 – Общая зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц дисперсной фазы [45]

Ограниченность теории Ми обуславливается анизодиаметричностью дисперсных частиц и высоким содержанием дисперсной фазы в системе, при котором несколько частиц могут проявлять себя оптически как одна [45].

Рассмотрим модельный эксперимент. Пусть дисперсная система помещена на пути пучка электромагнитного излучения с начальной интенсивностью I_i . В приемник, расположенный за частицей, попадает излучение с интенсивностью I_r . При освещении дисперсной системы монохроматическим лучом для нее являются характерными два оптических явления: рассеяние света дисперсными частицами и поглощение (абсорбция) света частицами.

Наиболее характерным оптическим явлением является рассеяние. Оно обусловлено двумя оптическими явлениями: отражение света от дисперсных частиц и преломление (дифракция) света на частицах.

Механизм рассеяния света зависит от соотношения между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света. Если радиус частиц дисперсной фазы больше длины падающего света, то наблюдается отражение. Отражение света обуславливает визуально наблюдаемую “мутность” дисперсных систем. Если радиус частиц дисперсной фазы меньше длины падающего света, то падающий свет может менять свое направление от 0° до 90° . Рассеяние света, обусловленное дифракцией на дисперсных частицах, называется опалесценцией.

Оптическая плотность – мера поглощения света прозрачными объектами или отражения света непрозрачными объектами. Её величина определяется по формуле (19) как десятичный логарифм отношения потока излучения падающего на объект, к потоку излучения прошедшего через него (отразившегося), т.е. это есть логарифм от величины, обратной к коэффициенту пропускания (отражения):

$$A = -\lg T = \lg(I_t/I_i), \quad (19)$$

где A – оптическая плотность;

I_i – поток излучения, падающего на объект, лм;

I_t – поток излучения, прошедшего через образец, лм.

Совокупность измеренных значений I_t/I_i в некотором диапазоне длин волн для однородного слоя вещества называется спектром пропускания, поглощения или экстинкции. Экстинкция – это затухание электромагнитной волны при её прохождении через среду, обусловленное поглощением или рассеянием. В общем случае экстинкция зависит от химического состава материала, его размера, формы, ориентации по отношению к падающему лучу, окружающей среды, а в случае дисперсной среды – от числа частиц.

Как показывает практика, если измерить спектры пропускания однородного вещества, а затем раздробить последнее на множество малых частиц, то спектр пропускания дискретной среды будет иметь мало сходства со спектром пропускания исходного объемного материала. Химический состав вещества в обоих случаях остается одинаковым, меняется только дисперсность. Но это приводит к тому, что макроскопические оптические свойства, например, рассеяние и поглощение, заметно отличаются в зависимости от того, в каком дисперсном состоянии находится материал.

Влияние размера частиц на фильтрацию УФ излучения можно рассматривать на основе теории рассеяния Ми. При этом предполагается, что наночастицы оксидов металлов представляют собой правильные сферы.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Синтез полых частиц диоксида титана

В полые частицы диоксида титана получают следующим методом: в 100 мл дистиллированной воды добавляют 5 мл тетрабутоксид титана (ТВОТ) и 25 мл 98-процентного этанола. Раствор мешают на магнитной мешалке в тефлоновом стакане в течение 10 минут. Получают мутно-белый раствор, куда добавляют 5 г NH_4HCO_3 гидрокарбоната аммония. Тефлоновый стакан плотно закрывают и помещают в автоклав. Далее автоклав помещают в сушильный шкаф и нагревают при температуре от 60 °С до 100 °С (в зависимости от предполагаемой формы частиц) в течение пяти часов. После образцы остужают при комнатной температуре. Несколько раз промывают этанолом и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 80 °С в атмосфере воздуха до полного испарения жидкости. Получают частицы диоксида титана в виде белого порошка.

Полые частицы диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния были получены перемешиванием в течение 3 часов порошка-пигмента с нанопорошками в магнитной мешалке в дистиллированной воде. Затем смесь высушивали при температуре 250 °С, перетирали и прогревали в течение 3 часов на воздухе.

2.2 Методика измерения спектров диффузного отражения

Если частицы имеют хаотическую ориентацию, то свет будет отражаться в разных направлениях. Это явление называется диффузным (объемным) отражением, которое также включает в себя дифракцию и поглощение света. Идеальное диффузное отражение подчиняется закону косинуса Ламберта, который указывает, что направленное излучение на единицу поверхности и единичный телесный угол пропорциональны косинусу угла падения и косинусу угла наблюдения. Если размеры частиц приблизительно равны длине световой волны, то вклады от отражения, преломления и дифракции примерно равны. Это называется рассеянием. Однако при плотной упаковке кристаллических порошков и пигментных смесей преобладает многократное рассеяние, которое не подчиняется законам оптики из-

за неизотропности пространства. Однако при большом числе частиц свет отражается изотропно и законы оптики снова работают. Закон косинуса Ламберта для многократного рассеивания мелкими частицами подтверждает этот факт.

Теория Кубелки и Мунк предполагает, что плоскопараллельный слой толщиной X , способного как отражать так и поглощать излучение в направлении x с диффузным монохроматического потока излучения I (рисунок 9).

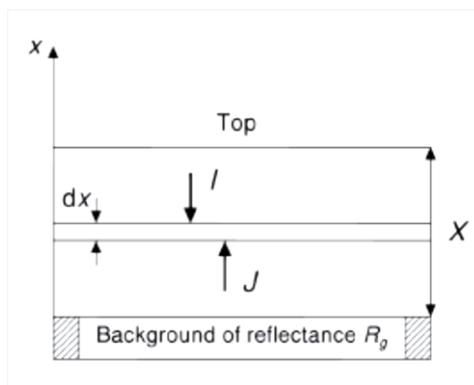


Рисунок 9 – Схема поперечного сечения слоя порошка [43]

Слой очень обширен относительно X и может быть разделен на бесконечно малой толщиной слои dx . Разбросанный поток излучения в отрицательных и положительных x направлениях определяется I и J , соответственно. Если, проходя через dx , вниз поток I уменьшается на величину $KIdx$ путем поглощения, и увеличивается на сумму, $SIdx$ рассеянием, и аналогичные рассуждения сделано для восходящего потока J , то следующие дифференциальные уравнения могут быть получены:

$$\frac{-dI}{dx} = -(K + S)I + SJ, \quad (20)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI, \quad (21)$$

где K и S - коэффициенты поглощения и рассеивания образца.

Кубелки были получены явные гиперболические решения этого уравнения. Самое общее решение:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth bSX)}{a - R_g + b \coth bSX}, \quad (22)$$

где R - коэффициент отражения слоя по фону коэффициента отражения R_g ,

$\coth bSX$ - гиперболический котангенс bSX ;

X - толщина слоя;

$$a = 1 + K/S;$$

$$b = (a^2 - 1)^{0.5}.$$

Обычно, многие измерения проводятся на слоях, достаточно толстых, чтобы гарантировать, что дальнейшее увеличение толщины не изменит коэффициент отражения. При этих условиях коэффициент отражения дан R_∞ и уравнение (22) дает:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty), \quad (23)$$

где $F(R_\infty)$ обычно называют функцией *Кубелки - Мунк* ($K-M$).

Нужно отметить, что коэффициент отражения в любой длине волны - функция отношения K/S вместо абсолютных величин K и S . В результате эти две абсолютные величины не могут быть получены из уравнения (23).

Как отмечено, “типичный” спектр поглощения, построенный из измерений коэффициента отражения (т.е. кривые $F(R_\infty)$), должен отразить истинный спектр поглощения, только если коэффициент рассеивания независим от длины волны. Это имеет место только, когда средний размер гранулы больше относительно длины волны. Иначе, коэффициент рассеивания обычно уменьшается с увеличением длины волны. Чрезвычайно крупные гранулы представляют другие проблемы (неоднородность смеси и значительное регулярное отражение), которые значительно уменьшают различия между максимумами и минимумами в кривых спектральной поглощательной способности. Поэтому мелкозернистые (от 0,1 до 1 мкм) образцы предпочтительны, даже при том, что уменьшение коэффициента рассеивания с увеличением длины волны приводит к выравниванию типичных цветных кривых к

УФ-области и “красное смещение” максимумов в цветной кривой.

Диффузный коэффициент отражения - это термин, используемый для обозначения отражения, полученного от простейшего двухпоточкового (пучкового) решения уравнения переноса излучения. Он не имеет физического смысла и определяется предположением о падении излучения на плоскость $z=0$, разделяющую пустое полупространство и нижнее полупространство, заполненное частицами. Для расчетов используются допущения о том, что падающие лучи не проникают в среду и верхняя граница покрыта невидимой мембраной, а рассеиваемый свет равномерно распределяется во всех направлениях. Однако, возникает проблема определения светимости в среде и рассеянного сияния, выходящего из плоскости $z=0$ вверх в полупространстве. В пучковом приближении телесный угол полностью занят вверх и вниз текущими полушариями.

Полученные зависимости между альбедо однократного рассеивания частиц, комплексным показателем преломления, размером гранулы и рассеивающим параметром для описания рассеивающих центров в несовершенных гранулах. Для случая альбедо объемного однократного рассеивания изотропных рассеивателей, он разработал аналитические приближения для различных случаев отражения (измеренных по отношению к белому стандарту). Для диффузионного коэффициента отражения выражение было:

$$\bar{W} = \frac{4R}{(1+R)^2}. \quad (24)$$

Из-за того, что диффузному коэффициенту отражения не хватает физического смысла, это уравнение используется только для быстрой полуколичественной оценки \bar{W} . Существуют различные типы коэффициента отражения с точки зрения спектрофотометрических измерений, которые зависят от степени коллимации источника света и детектора, обычные атрибуты используются, будучи направленными, коническими или полусферическими. Как сигнализирует Хапке (1993 г.), все измеренные коэффициенты отражения являются биконическими, потому что ни идеальная коллимация, ни идеальная диффузность не может быть

достигнута на практике. В частном случае полусферической направленной отражательной способности (где объект освещается сильно коллимированным источником и общее (полное) количество рассеянного света, рассеивающегося в восходящем (верхнем) полушарии \bar{W} задается:

$$\bar{W} = \frac{R^2(4 \cos^2 i - 1) + R(4 \cos i + 2)}{(1 + 2R \cos i)^2}, \quad (25)$$

где i – угол падения.

Когда $i=0$, уравнение (25) сводится к

$$\bar{W} = \frac{3R^2 + 6R}{(1 + 2R)^2}. \quad (26)$$

Уравнения (25) и (26) были успешно использованы для оценки коэффициентов поглощения минералов и для количественного анализа.

Коэффициенты поглощения и рассеяния смеси есть простые аддитивные функции соответствующих коэффициентов компонентов смеси, взвешенных в соответствии с их пропорциями. Следовательно, функцию K - M для смеси можно записать в виде:

$$F(R_M) = \frac{(1 - R_M)^2}{2R_M} = \left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i}, \quad (27)$$

где M - индекс относящийся к смеси;

R_M - это R_∞ для смеси;

C_i - является массовой долей компонента i с коэффициентом поглощения K_i и коэффициентом рассеивания S_i .

Уравнение (27), часто используемое в количественном анализе, может быть дополнительно упрощено для смесей, содержащих большой избыток разбавителя, такой, что коэффициент рассеивания полностью диктуется разбавителем:

$$F(R_M) = \frac{1}{S} \sum C_i K_i. \quad (28)$$

Уравнение (27) также может быть использовано для определения значений K и S для одно- или мультиминерального образца, K_p и S_p . Для этого образец смешивают с переменными количествами соответствующего белого стандарту, ST, чей коэффициент отражения установлен равным 1 (т.е. $K_{st} = 0$ в соответствии с формулой (23)). Уравнение (27) для любой смеси таким образом становится:

$$F(R_M) = \frac{(1-R_M)^2}{2R_M} = \frac{C_p K_p + C_{st} K_{st}}{C_p S_p + C_{st} S_{st}} = \frac{C_p K_p}{C_p S_p + C_{st} S_{st}}, \quad (29)$$

которое может быть выражено как

$$\frac{2R_M}{(1-R_M)^2} = \frac{S_p}{K_p} + \frac{C_{st} S_{st}}{C_p K_p}. \quad (30)$$

Путем построения левой части уравнения (26) против C_{st}/C_p для различных смесей, наклон линии регрессии дает S_{st}/K_p и перехват S_p/K_p . Для простоты принимают значение $S_{st}=1$, в результате чего получаются не абсолютные, а относительные значения S_p . Таким образом, уравнение (30) дает K_p и S_p на любой длине волны. Ни один альтернативный анализ не страдает от некоторых недостатков K - M подхода, основанного на альбедо объемного однократного рассеивания. Значение этой переменной для мультиминеральной поверхности, \bar{W}_M , дается уравнением:

$$\bar{W}_M = \frac{\sum C_i w_i / \rho_i d_i}{\sum C_i / \rho_i d_i}, \quad (31)$$

где i обозначает i -й компонент;

C_i – массовая доля;

ρ_i – плотность минерала;

d_i – средний диаметр гранулы;

w_i – альbedo однократного рассеивания i -го компонента.

Измерения диффузного отражения, как правило, сделаны с помощью УФ-видимого спектрофотометра, оснащенного дополнительно диффузным отражением (интеграции сферы), способного собирать отраженный поток. В настоящее время многие высокопроизводительные, научно-исследовательские спектрофотометры могут быть оснащены интегрирующим модулем сфера/детектора, который обычно заменяет ячейки носителя.

Интегрирующая сфера является по существу полый сферой, внутри покрыта белым материалом диффузного отражения, близким к 1. Сфера имеет отверстия, через которые луч лучистой энергии могут проникать и порты для установки образцов и стандартов и введением соответствующих детекторов. Коммерчески доступные сферы в диапазоне от 50 до 250 мм в диаметре и внутренне покрыты очень диффундирующего политетрафторэтилена или сульфат бария (BaSO_4). Их производительность возрастает с увеличением диаметра и уменьшением частью порта. Как правило, не более 5 % поверхности сферы должна быть занято отверстиями.

Как обсуждалось выше, K - M и других форм диффузионного отражения являются строго математическим ухищрением не имеющие прямого физического смысла. Однако на практике измерения отражательной способности выполняются при определенных геометрических условий. Например, при определенных полусферическо-направленных условиях коэффициента отражения, иллюстрированных на рисунке 9, коэффициент отражения измерен, освещая образец с разбросанным светом (произведенный лучом падающего света, подающий на место поверхности сферы), угол между нормалью к поверхности образца и оси просмотра луча не превышает 10° . Большинство коммерческих спектрофотометров измеряют направлено-полусферический коэффициент отражения, в результате чего образец освещенный лучом, ось которого не отходит более чем на 10° от нормали к образцу и отраженное излучение собранное сферой идет к детектору (рисунок 10).

Некоторые инструменты имеют цилиндрическую (кольцевую) интеграцию поверхности, где измерения сделаны под 45/0 или 0/45 условиями, которые похо-

дят на разность/0 или 0/разностей условий, иллюстрированных на рисунке 10, но с осветительным или лучом просмотра в $(45 \pm 5)^\circ$ к нормальному к образцу. Интеграция сферы обычно содержат небольшие перегородки, размещенные между образцом и областью сферы, которая освещена или осмотрена. Эти перегородки предотвращают непосредственно отраженный свет от наложения на освещенный образец или на площади поверхности, что в настоящее время рассматривается.

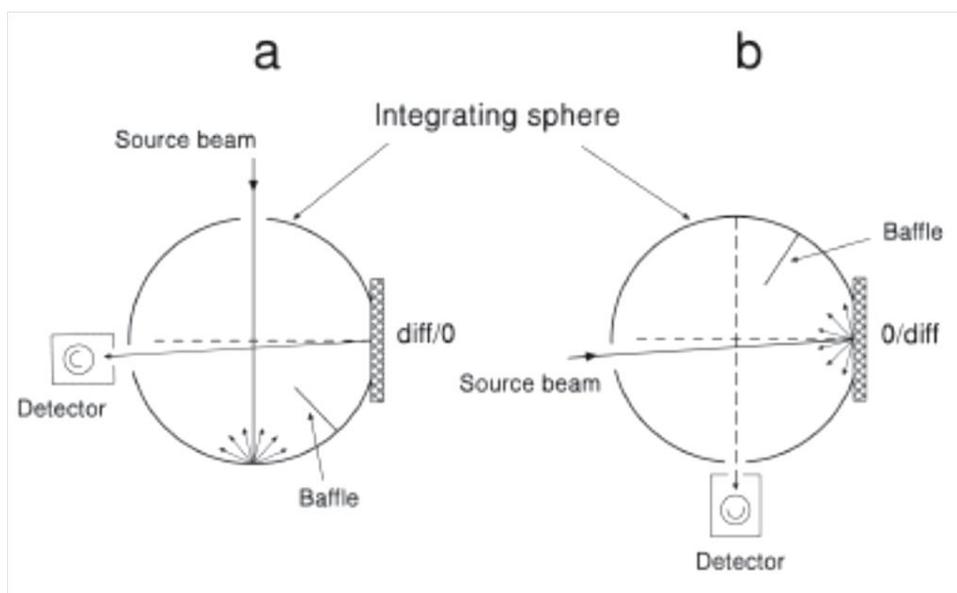
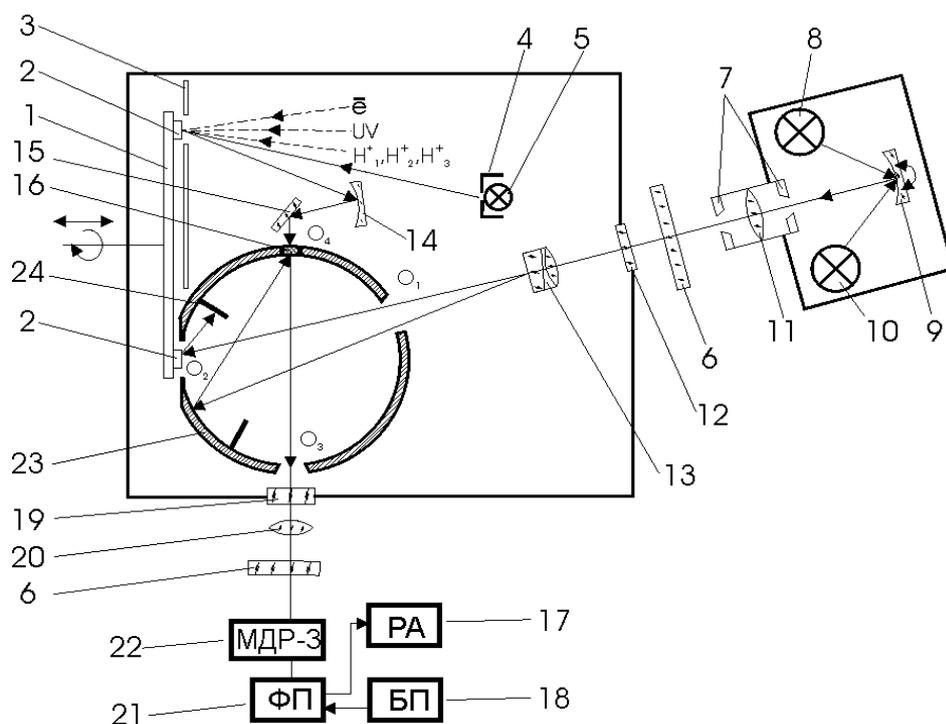


Рисунок 10 – Схематические диаграммы где (a) разность/0, и (b) 0/разностей стандарт, направленный на объекты в интегрирующей сфере [43]

Регистрация спектров диффузного отражения осуществлялась в ТУСУР на установке «Спектр-1» абсолютным методом регистрации спектров диффузного отражения и в ХПУ на спектрометре Lambda 950 американской фирмы Perkin Elmer с шагом 5 нм в области от 200 до 2500 нм (рисунок 11).

Абсолютный метод регистрации спектров диффузного отражения 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 клиновой линзы. В положении (a), когда световой поток падает на образец, в освещённости площадки ΔB не участвует первично отражённый от образца пучок (участок ΔB находится в тени экрана). Освещённость создаётся лишь вторичным и последующими многократными отражениями от поверхности сферы.



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.

Рисунок 11 – Схема измерения спектров диффузного отражения на установки «Спектр-1» [43]

Для измерения спектра диффузного отражения образец поворотом предметного столика сначала устанавливается напротив отверстия O_2 в сфере, а затем прижимным столиком-термостатом вводится в это отверстие. Направляющие конуса, входящие в соответствующие углубления на предметном столике, служат для точной установки образца, при которой его поверхность совпадает с поверхностью сферы. Отверстие O_4 при этом закрывается пробкой, отражательная способность которой такая же, как и у сферы.

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, фотоприёмник ФЭУ-39А, ФЭУ-62, ФЭУ-83, ФЭУ-106 и фотосопротивление ФСВ-16АН расположены вне вакуумной камеры. Клиновидная линза, интегрирующая сфера и другие волн от 0,2 до 2,2 мкм: источники света СВД-200 и КГМ-300 монохроматор МДР-3, фотоприёмник ФЭУ-39А, ФЭУ-62, ФЭУ-83, ФЭУ-106 и фотосопротивление ФСВ-16АН расположены вне вакуумной камеры. Клиновидная линза, интегрирующая сфера и другие элементы оптической системы встроены внутрь вакуумной камеры. Сфера диаметром 13 см изготовлена из чистого алюминия, её внутренняя поверхность обработана и обладает высокой отражательной способностью и индикатрисой рассеяния, близкой к ламбертовской.

Ток фотоприёмника, регистрирующего освещённость площадки ΔB в этом случае равен:

$$I_{обр} = k \cdot \Phi_1 = k \cdot \frac{\rho_{обр} \cdot \Phi_0}{4\pi \cdot \partial^2} \cdot \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i) \cdot S_i}{A \cdot \partial^2} \right] \cdot \frac{\rho}{1 - \rho'} \quad (32)$$

Когда световой поток переводится в положение “б”, освещённость участка ΔB создаётся как первичным, так и последующими отражёнными лучами. В этом случае ток фотоприёмника определяется соотношением:

$$I_{сф} = k \cdot \Phi_2 = k \cdot \frac{\Phi_0}{4\pi \cdot \partial^2} \cdot \frac{\rho}{1 - \rho'} \quad (33)$$

где k – коэффициент пропорциональности;

ρ – коэффициент отражения поверхности сферы;

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

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

S_i – площадь i -го отверстия;

A – угол площадки;

$\rho' = \rho (S - S_{\text{отв}}) / S$ – приведённый коэффициент отражения сферы;

∂ – радиус сферы;

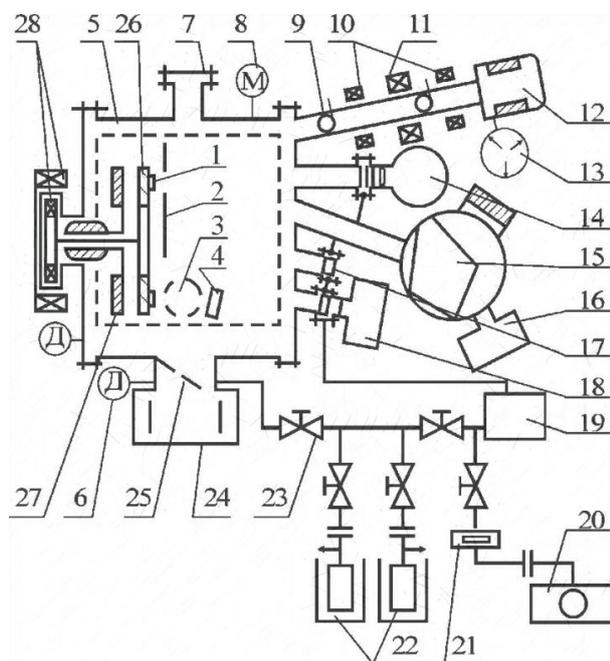
Φ_0 – входящий в сферу световой поток.

Коэффициент k учитывает потери света при прохождении через отверстие в сфере и составляет от 0,2 % до 0,3 % абс. в области длин волн от 0,2 до 1,1 мкм и 2 % в области от 1,1 до 2,2 мкм.

Установка «Спектр-1» имитирует высокий вакуум, температуру, электромагнитное излучение Солнца, потоки электронов с энергией от 5 до 150 кэВ и протонов с энергией до 120 кэВ. На рисунке 12 представлена схема установки со спектрофотометром высоковакуумного исполнения, содержащей в качестве источника электромагнитного излучения ксеноновую дуговую лампу ДКСР-3000, спектр излучения которой близок к солнечному, источники электронов и протонов, а также систему напуска газов и контроля их парциального давления.

Вакуумная камера установки изготовлена из нержавеющей стали, внутренняя поверхность камеры обработана электрополировкой. Уплотнения выполнены в виде зуба и канавки, между которыми расположена медная прокладка. Уплотнения кварцевых окон выполнены из фторопласта, надёжность герметичности уплотнений обеспечивается системой «охранного вакуума». Полезный объём камеры 60 л. Рабочее давление в камере 10^{-5} Па создаётся магниторазрядным диодным охлаждаемым насосом. Для снижения коэффициента возврата молекул газов, десорбирующих с поверхности образцов при терморadiационном воздействии, вокруг столика имеется охлаждаемый жидким азотом экран, имитирующий холодное, «чёрное» космическое пространство. Образцы исследуемых порошков прижимаются обоймами к поверхности медного предметного столика. В пяти обоймах размещаются 20 образцов диаметром 15 мм. Вращение столика вокруг оси от магнитного привода позволяет поочерёдно исследовать образцы без нарушения вакуума. Для поддержания температуры образцов в интервале от 80 до 470 К служит прижимной столик-термостат, представляющий собой плоское медное кольцо с каналом для жидкого теплоносителя и электрическим нагревателем. Температу-

ра измеряется медно-константановой термопарой, зачеканенными в подложки образцов.



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; 25 – поворотная диафрагма; 26 – поворотный столик; 27 – нижний столик- термостат; 28 – магнитный привод.

Рисунок 12 – Схема установки, имитирующей факторы космического пространства «Спектр-1» [43]

Источником ускоренных электронов служит электронная пушка с катодом из LaB_6 . Регулируемое от 0 до 150 кэВ напряжение подается с роторного электростатического генератора. Для формирования и транспортировки пучка электронов служат электромагнитные отклоняющие 10 и фокусирующая 11 катушки. Для визуального контроля пучка в электронопроводе имеются люми-

несцирующие флажки 9. Плотность тока электронов на мишени, регулируемая накалом катода и фокусировкой пучка, составляет от 10^{-9} до $2 \cdot 10^{-5}$ А·см⁻². Источником ионов водорода (H^+ , H^{2+} , H^{3+}) является разряд Пеннинга при давлении от 10^{-1} до 10 Па и напряжении от 150 до 400 В. Ускоряющее напряжение (до 15 кэВ) подается на катод пушки. Пучок ионов водорода через отверстие в извлекающем электроде вводится в камеру отклонения. Пучок ионов фокусируется краевыми полями полюсных наконечников электромагнита масс-сепаратора. Плотность тока протонов на мишени составляет от $5 \cdot 10^{-11}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ А·см⁻², для ионов H^{2+} и H^{3+} она в ≈ 3 раза больше.

Значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (α_s) рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96). Определение его производится из соотношения Кирхгофа:

$$\alpha_s + \rho_s + \tau_s = 1. \quad (34)$$

Поскольку исследуемые порошки являются непрозрачными материалами, то есть интегральный коэффициент пропускания τ_s равен нулю, то между α_s и интегральным коэффициентом отражения ρ_s существует однозначная связь:

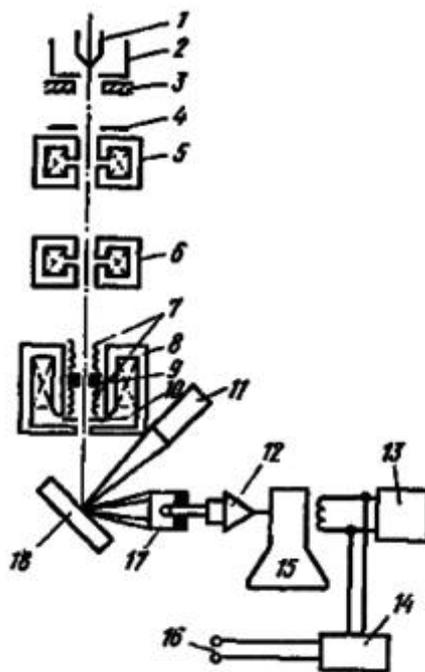
$$\alpha_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda}. \quad (35)$$

На практике интегральный коэффициент отражения ρ_s рассчитывается суммированием значений ρ_λ во всем спектральном диапазоне, ρ_λ – спектральная отражательная способность: $\Delta\lambda_i = (\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1})/2$, S_λ – спектр излучения Солнца.

2.3 Метод растровой электронной микроскопии

Этот метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром от 5 до 10 нм) пуч-

ком электронов - так называемым электронным зондом. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или разворачивается в растр - совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности. Принципиальная схема РЭМа представлена на рисунке 13.



1 – катод; 2 – фокусирующий электрод; 3 – анод; 4 – ограничивающая диафрагма; 5 – первая конденсорная линза; 6 – вторая конденсорная линза; 7 – отклоняющие катушки; 8 – стигматор; 9 – конечная (объективная) линза; 10 – диафрагма, ограничивающая размер пучка; 11 – детектор рентгеновского излучения; 12 – усилитель фотоумножителя; 13 – генераторы развертки; 14 – управление увеличением; 15 – ЭЛТ; 16 – к отклоняющим катушкам; 17 – детектор вторичных электронов; 18 – образец

Рисунок 13 – Принципиальная схема растрового электронного микроскопа [44]

В каждой точке облучаемой поверхности происходит взаимодействие электронов пучка с веществом, в результате чего возникает ряд эффектов.

Электроны, испускаемые веществом, улавливаются специальными датчиками и после усиления используются для управления яркостью электронно-лучевой трубки, на экране которой формируется изображение. При этом каж-

дой точке на поверхности образца соответствует определенная точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость каждой точки на экране определяется интенсивностью сигнала из соответствующей точки образца.

Подготовка образцов для исследования с помощью РЭМ не вызывает трудностей. Основное требование к образцу – соответствие его размеров размерам камеры для образцов в приборе. Порошки и наночастицы наносятся на зеркального качества поверхности (стекло, пластик, слюда и др.) в виде взвеси в воде или органическом растворителе. После высыхания жидкости образец может быть использован в микроскопе. Порошки с более крупными частицами могут наноситься на проводящий углеродный скотч.

2.4 Метод рентгенофазового анализа

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе создаваемой ими дифракционной картины. Под фазой понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком. Для получения дифрактограмм используются дифрактометры, принципиальная схема которого изображена на рисунке 14.

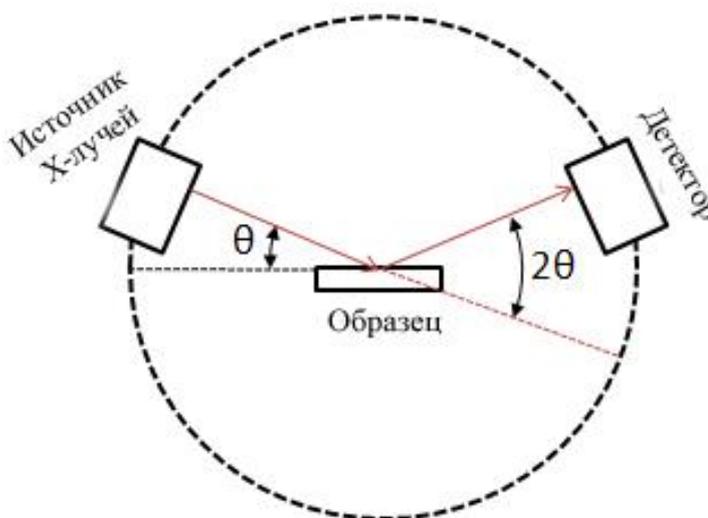


Рисунок 14 – Схема дифрактометра [45]

В основе РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей. В данном случае под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периоди-

ческой решётке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. В качестве рассеивателя рентгеновского излучения в рентгенофазовом анализе выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условия Вульфа-Брэгга.

Из источника луч попадает на образец, отражаясь, он фиксируется детектором. В результате чего получают зависимость интенсивности рассеянного (I) излучения от угла рассеяния (2θ).

Дифрактометр Philips X'Pert в основном используются для изучения малоуглового рассеяния жесткого рентгеновского излучения. Этот метод является одним из наиболее развитых и востребованных на практике способов неразрушающего контроля внутреннего строения кристаллов и поликристаллических веществ, многослойных структур, микрошероховатости поверхностей и др. физических объектов. Малая длина волны, сравнимая с межатомными расстояниями, обуславливает чувствительность метода к атомному строению материалов. Несмотря на низкую рассеивающую способность атомами излучения в этом спектральном диапазоне, интерференция рентгеновских лучей в большинстве случаев приводит к резонансному увеличению интенсивности рассеянного (отраженного) излучения, тем самым, обеспечивая исследователей надежной информацией о структурных и иных свойствах изучаемых объектов. Кроме того, из-за низкого поглощения и рассеяния излучения в воздухе, большинство экспериментов проводится на воздухе (без использования вакуумного оборудования), что существенно уменьшает время подготовки и проведения эксперимента.

Установка позволяет производить исследования кристаллических материалов и искусственных многослойных систем методом дифракции рентгеновских лучей, в том числе — малоугловой. Источником рентгеновского излучения с длиной волны 0,154 нм служит рентгеновская трубка (напряжение 60 кВ, ток 60 мА). Спектральная и угловая монохроматизация зондового пучка осуществляется с помощью четырехкристального асимметричного монохроматора Ge (220). Образец устанавливается на стол с шестью степенями свободы, что позволяет изучать локально по всей поверхности как плоские, так и изогнутые образцы.

3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Моделирование оптические свойства полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния

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

Условия моделирования рассеяния света на сплошной частице TiO_2 :

- 1) размеры частиц – 1000 нм;
- 2) длины волн падающего света – от 500 до 800 нм.

Условия моделирования рассеяния света на полый частице TiO_2 :

- 1) размеры частиц – 1000 нм;

- 2) длины волн падающего света – от 500 до 800 нм;
- 3) толщина слоя сферы TiO_2 – 120 нм;
- 4) материал полости – O_2 .

Условия моделирования рассеяния света на полый частице TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 :

- 1) размеры частиц TiO_2 – 1000 нм;
- 2) размеры частиц SiO_2 – 20 нм;
- 3) длины волн падающего света – от 500 до 800 нм;
- 4) толщина слоя сферы TiO_2 – 120 нм;
- 5) материал полости сферы TiO_2 – O_2 .

На рисунке 15 приведено сравнительное изображение объёмного распределения поглощенного излучения сплошной микрочастицей TiO_2 , полый частицей TiO_2 и полый микрочастицей TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 соответственно. Как видно, максимальная поглощенная мощность не превышает 100 пВт/м^3 . На данном рисунке можно увидеть, что у сплошной микрочастицы диоксида титана, по сравнению с другими частицами, максимальная поглощенная мощность меньше на 20 пВт/м^3 , то есть она имеет наименьшую способность поглощать излучение в видимом диапазоне.

На рисунке 16 приведено сравнительное изображение распределения направленности векторов E и H после отражения излучения сплошной микрочастицей TiO_2 , полый частицей TiO_2 и полый микрочастицей TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 соответственно. Исходя из данного рисунка, можно говорить о том, что характер индикатрис рассеяния для первых двух микрочастиц соответствует рассеянию Ми. На полярной диаграмме рассеяния света полый микрочастицей диоксида титана видно, что значение интенсивности не рассеянного излучения в несколько раз больше, чем значение интенсивности на полярной диаграмме рассеяния света сплошной микрочастицей диоксида титана.

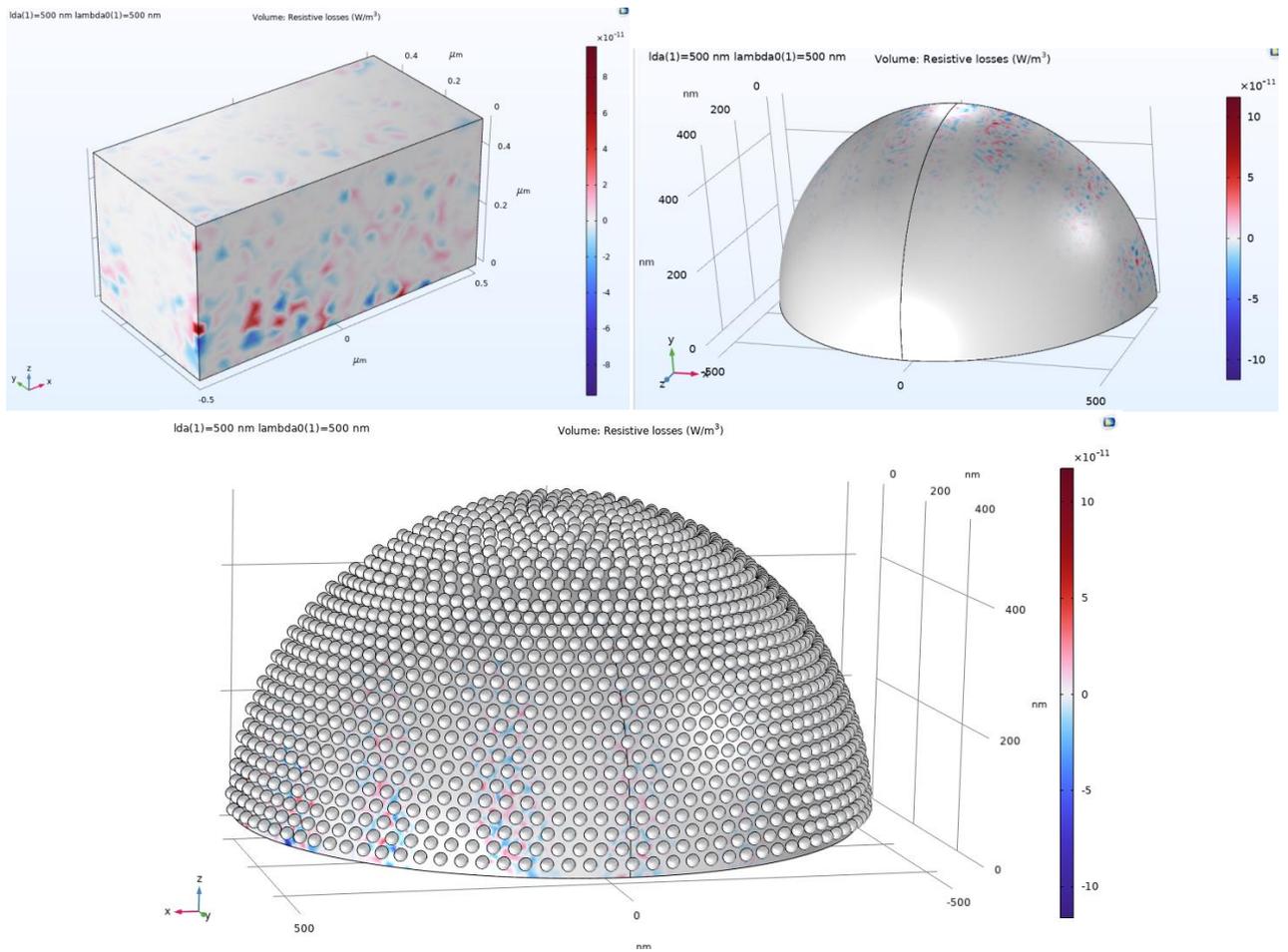


Рисунок 15 – Объемное распределение поглощенного излучения сплошной микрочастицей TiO_2 , полый частицей TiO_2 и полый микрочастицей TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 соответственно

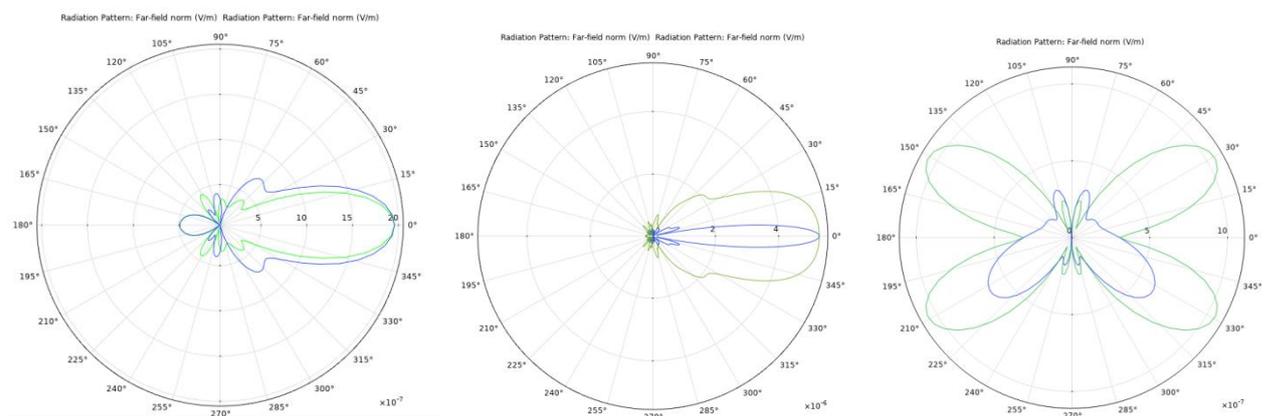


Рисунок 16 – Распределение направленности векторов E и H после отражения излучения сплошной микрочастицей TiO_2 , полый частицей TiO_2 и полый микрочастицей TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 соответственно

Индикатриса рассеяния полой микрочастицей диоксида титана с осаждёнными частицами диоксида кремния имеет вид соответствующий молекулярному рассеянию Рэлея. У данной индикатрисы левая и правая части симметричны, что и указывает на рэлеевское рассеяние. Отсутствие максимумов интенсивности в первоначальном направлении излучения (отметка 0°) говорит о том, что молекула имеет высокую степень непрозрачности.

На рисунке 17 приведены зависимости действительной и мнимой части показателя преломления от длины волны для сплошной микрочастицы TiO_2 , полой частицы TiO_2 и полой микрочастицы TiO_2 с осаждёнными на поверхности наночастицами SiO_2 .

Как видно из рисунка 17, мнимая часть показателя преломления очень близка к нулю, что свидетельствует о том, что практически всё излучение рассеивается, а не поглощается. Величина действительной части показателя преломления имеет большее значение у сплошной микрочастицы диоксида титана (от 3, при длине волны $\lambda=500$ нм, до 2,79, при $\lambda=800$ нм). Наименьшее значение показателя преломления имеет микрочастица диоксида титана с осаждёнными наночастицами диоксида кремния (от 1,77, при длине волны $\lambda=500$ нм, до 1,63, при $\lambda=800$ нм). У полой микрочастицы диоксида титана показатель преломления имеет значения от 2,21, при длине волны $\lambda=500$ нм, до 2,02, при $\lambda=800$ нм.

На рисунке 18 показаны зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости от длины волны для сплошной частицы TiO_2 , полой частицы TiO_2 и полой частицы TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 .

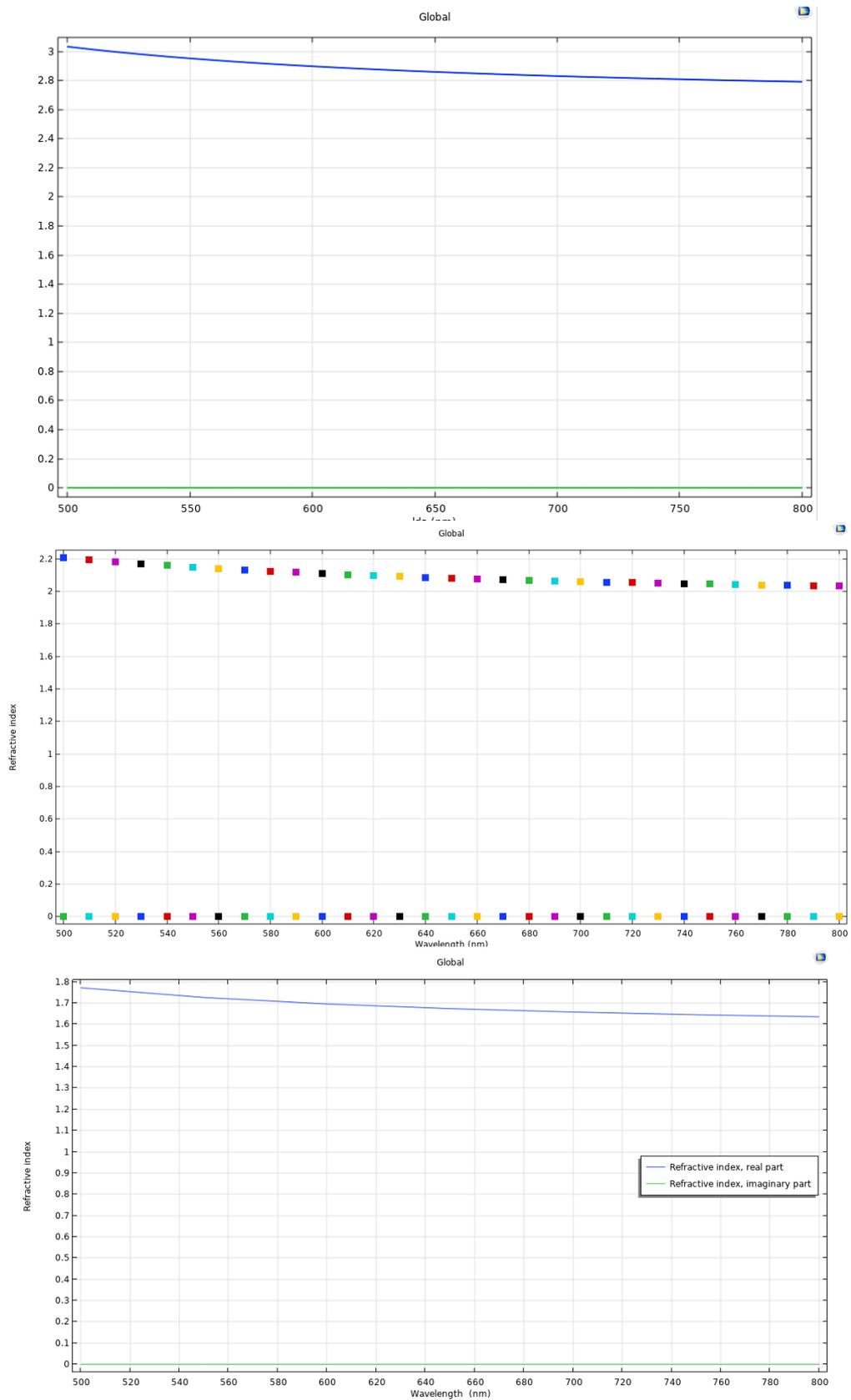


Рисунок 17 – Зависимости действительной и мнимой части показателя преломления от длины волны для сплошной микрочастицы TiO_2 , полый частицы TiO_2 и полый микрочастицы TiO_2 с осаджёнными частицами SiO_2 соответственно

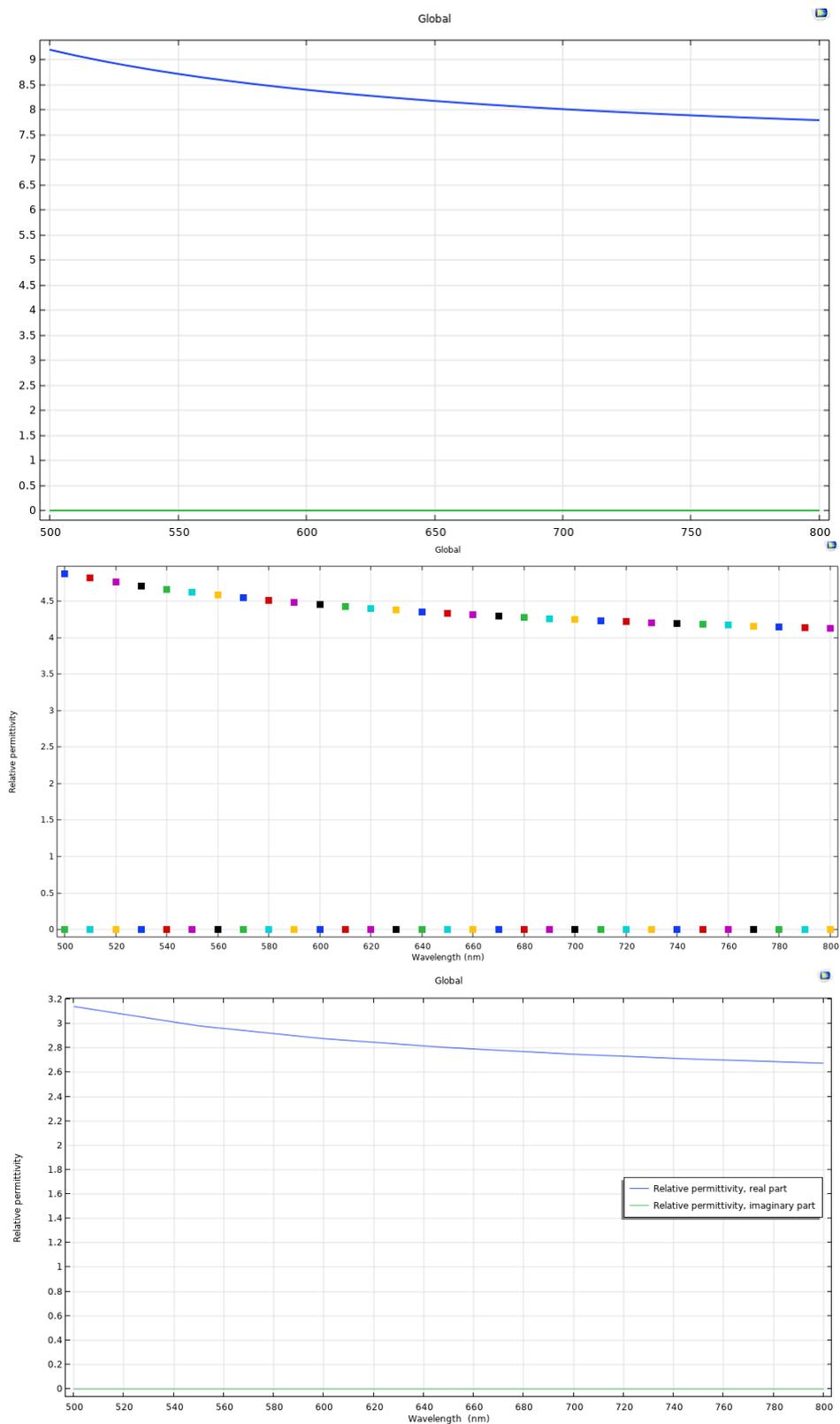


Рисунок 18 – Зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости от длины волны для сплошной микрочастицы TiO_2 , полый микрочастицы TiO_2 и полый микрочастицы TiO_2 с осадёнными на поверхности наночастицами SiO_2 соответственно

Из рисунка 18 следует, что мнимая часть диэлектрической проницаемости во всех трех образцах равна нулю, что говорит о ярко выраженных диэлектрических свойствах рассеивающего объекта. Большее значение действительной части фиксируется при рассеивании сплошной микрочастицей диоксида титана – от 9,25, при длине волны $\lambda=500$ нм, до 7,57, при $\lambda=800$ нм. Наименьшую величину диэлектрической проницаемости имеет микрочастица диоксида титана с осаждёнными наночастицами диоксида кремния (от 3,11, при длине волны $\lambda=500$ нм, до 2,69, при $\lambda=800$ нм). Диэлектрическая проницаемость полой микрочастицы диоксида титана принимает значения от 4,59, при длине волны $\lambda=500$ нм, до 4,20, при $\lambda=800$ нм.

На рисунке 19 представлено сравнительное изображение распределения мощности поглощенного излучения по длинам волн сплошной микрочастицей TiO_2 , полой частицей TiO_2 и полой микрочастицей TiO_2 с осаждёнными частицами SiO_2 соответственно. Как видно, максимальная величина мощности поглощенного излучения сплошной микрочастицей диоксида титана не превышает $2,6 \cdot 10^{-32}$ Вт для излучения с длиной волны 630 нм. Мощность поглощённого полой микрочастицей диоксида титана излучения принимает значения до $0,44 \cdot 10^{-32}$ Вт для излучения с длиной волны 780 нм. Микрочастица диоксида титана с осаждёнными на поверхности наночастицами диоксида кремния, в сравнении с рассмотренными выше частицами, поглощает излучение мощностью до $0,12 \cdot 10^{-32}$ Вт, при значении длины волны $\lambda=800$ нм.

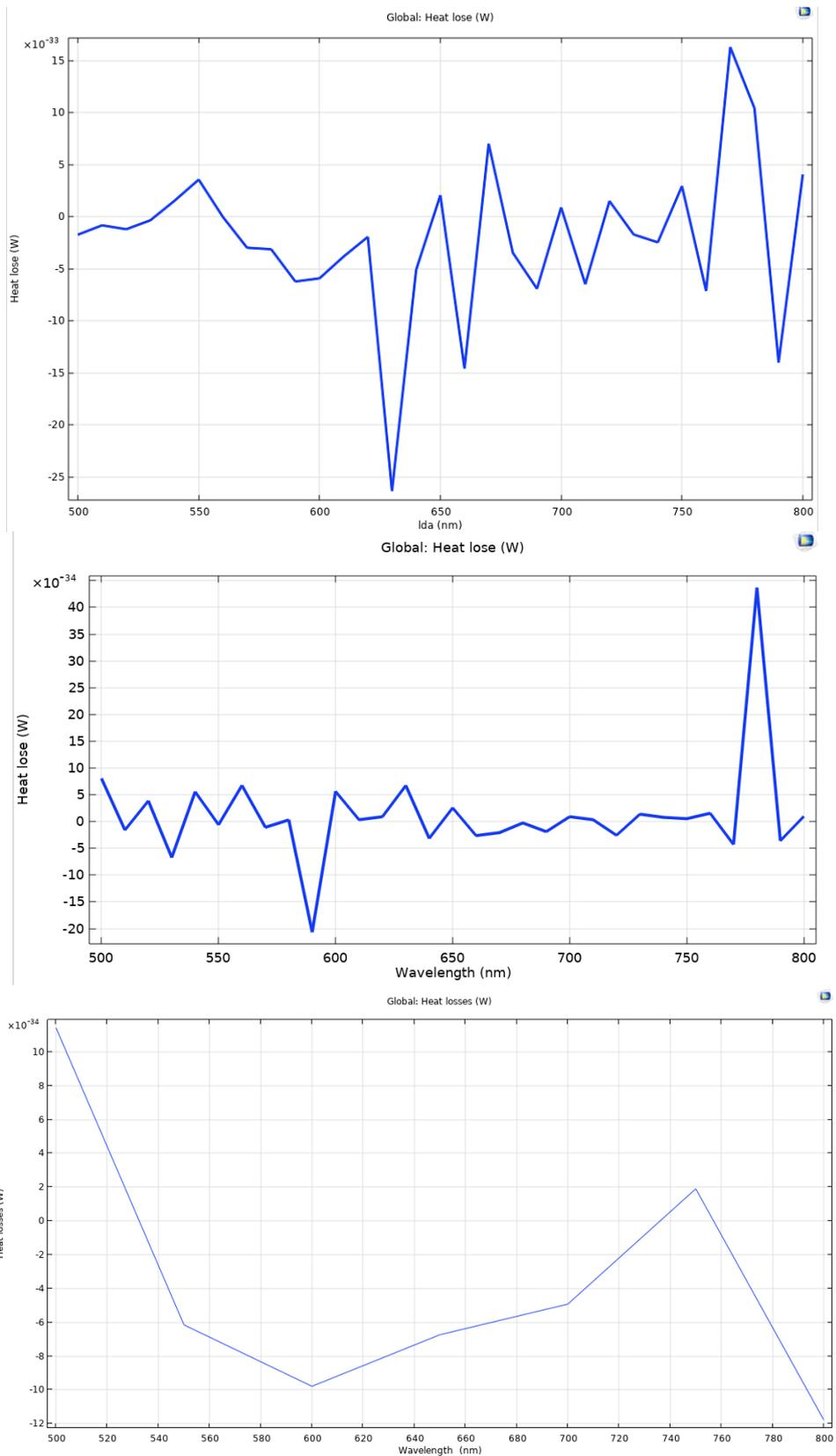


Рисунок 19 – Распределение поглощенного излучения по длинам волн сплошной микрочастицей TiO_2 , полый частицей TiO_2 и полый микрочастицей TiO_2 с осажденными частицами SiO_2 соответственно

3.2 Моделирование воздействия электронов на полые частицы диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния

Для проведения моделирования было использовано программное средство, «Casino» v.3.2. Название программы представляет собой аббревиатуру, «monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOlids», что переводится как, «Моделирование траектории движения электрона в твердых телах, методом Монте Карло». Метод Монте Карло, а вернее группа методов, которые позволяют моделировать случайные величины и процессы, численно интегрировать и решать интегральные уравнения второго рода [46].

Для расчета ионизационных потерь используется модель Джо-Луо [47]:

$$S_{ji}(Z, E) = 785 \frac{Z\rho}{AE} \ln \left(\frac{1.166E}{d_1 Z} + d_2 \right), \quad (36)$$

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

Z – порядковый номер элемента;

E – энергия в электрон вольтах;

ρ – плотность мишени;

A – атомная масса мишени;

d_1, d_2 – коэффициенты специфичные для каждого элемента.

Для расчета сечения рассеяния используется формула Мотта [48]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Mott} = \frac{\alpha^2}{4E^2 \sin^4 \theta / 2} \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (37)$$

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

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

$\cos^2 \frac{\theta}{2}$ – отражает перекрытие волновых функций электрона в начальный

и конечный моменты времени.

Моделирование происходило при следующих параметрах:

- 1) энергия электронного пучка – 30 кэВ;
- 2) диаметр электронного пучка – 1 нм;
- 3) возникновение вторичных электронов – нет;
- 4) размер сфер, составляющих кластер – 1000 нм;
- 5) толщина слоя TiO_2 – 120 нм;
- 6) толщина слоя SiO_2 – 20 нм;
- 7) материал полости – O_2 ;
- 8) материал оболочки TiO_2 , TiO_2/O_2 и $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{SiO}_2$;
- 9) число бомбардирующих электронов – 1000;
- 10) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

С помощью программного обеспечения Casino можно получить информацию о траектории электронов, а также примерное значение энергии в каждой точке траектории. Рассмотрим, как изменяется траектория движения частицы, а также её энергия на протяжении пути. На рисунке 20 представлены траектории движения электронов после взаимодействия с мишенью в виде сплошной микрочастицы TiO_2 , полый микрочастицы TiO_2 и полый микрочастицы TiO_2 с осажденным слоем SiO_2 .

На рисунке можно визуально оценить на какую глубину могут проникать электроны. Для более точной оценки на рисунке 21 представлена зависимость количества электронов от глубины их проникновения в материал. Для сплошной микрочастицы TiO_2 наблюдается пик на глубине $5,63 \cdot 10^3$ нм, у полый микрочастицы TiO_2 пик соответствует глубине $6,12 \cdot 10^3$ нм, полая микрочастица TiO_2 , модифицированная SiO_2 имеет пик на глубине $5,55 \cdot 10^3$ нм.

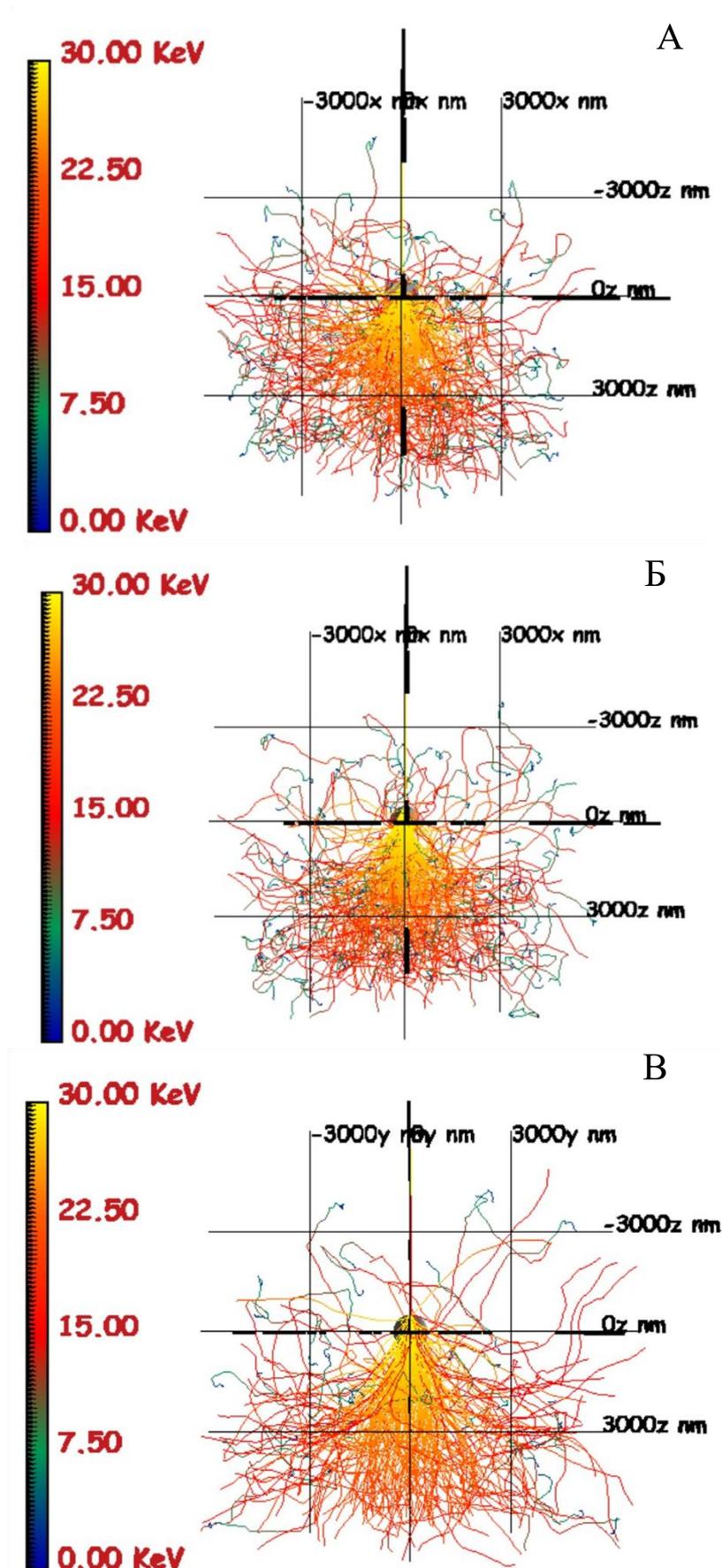


Рисунок 20 – Траектории электронов после попадания в сплошную частицу TiO_2 (А), полу частицу TiO_2 (Б) и полу частицу TiO_2 с осаждѣнным слоем SiO_2 (В)

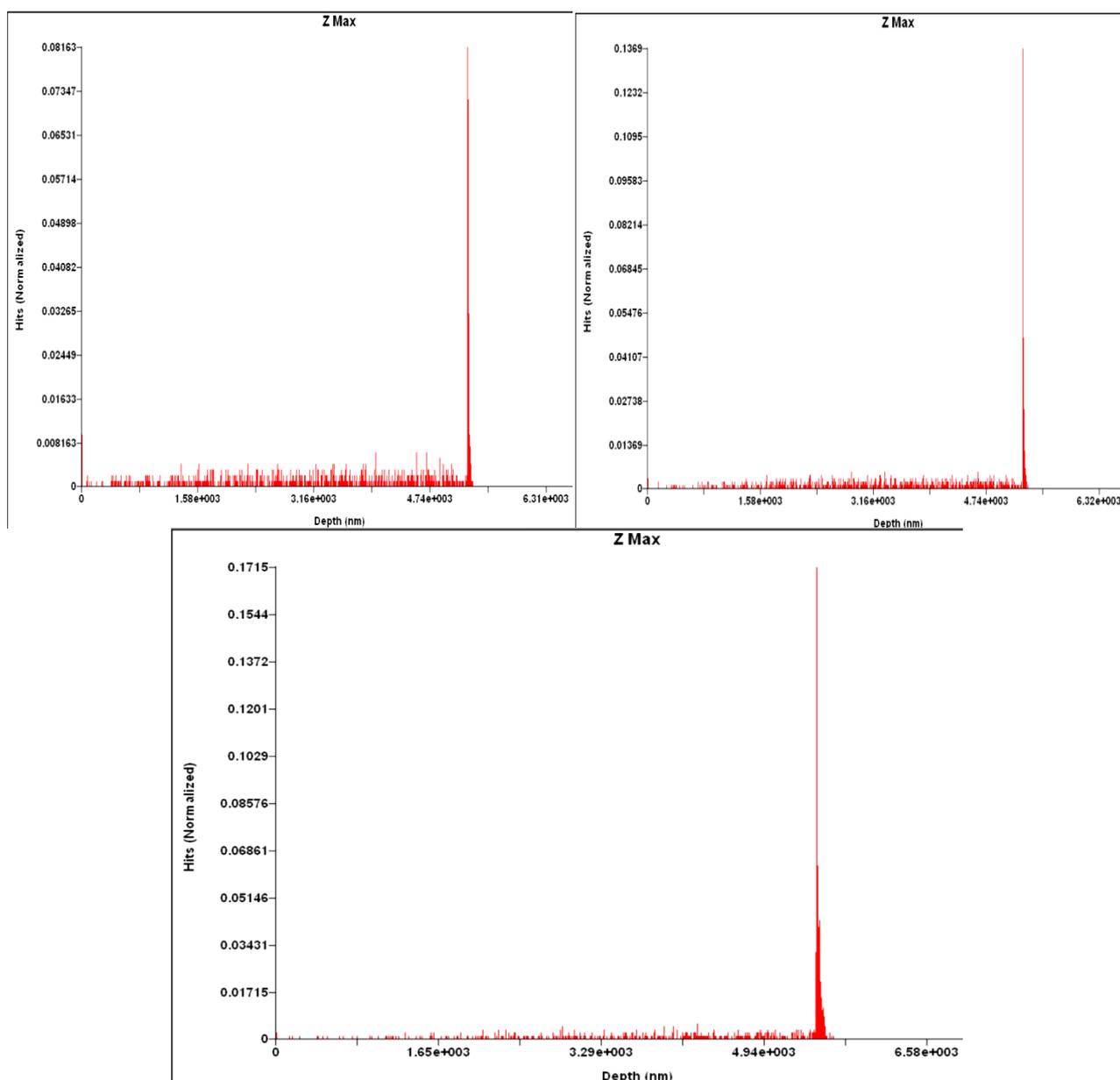


Рисунок 21 – Глубина проникновения электронов в порошки, состоящие из микрочастиц сплошного TiO_2 ; микрочастиц полого TiO_2 ; микрочастиц полого TiO_2 , модифицированных SiO_2

На рисунке 22 представлено распределение энергии пучка электронов после взаимодействия со сплошной микрочастицей TiO_2 , полой микрочастицей TiO_2 , полой микрочастицей TiO_2 модифицированной SiO_2 . Из рисунка следует, что потеря энергии в модифицированных образцах в зависимости от глубины проникновения больше по сравнению со сплошными микрочастицами. Для всех рисунков характерно, что потеря энергии на начальном этапе выше, чем на глубине материала.

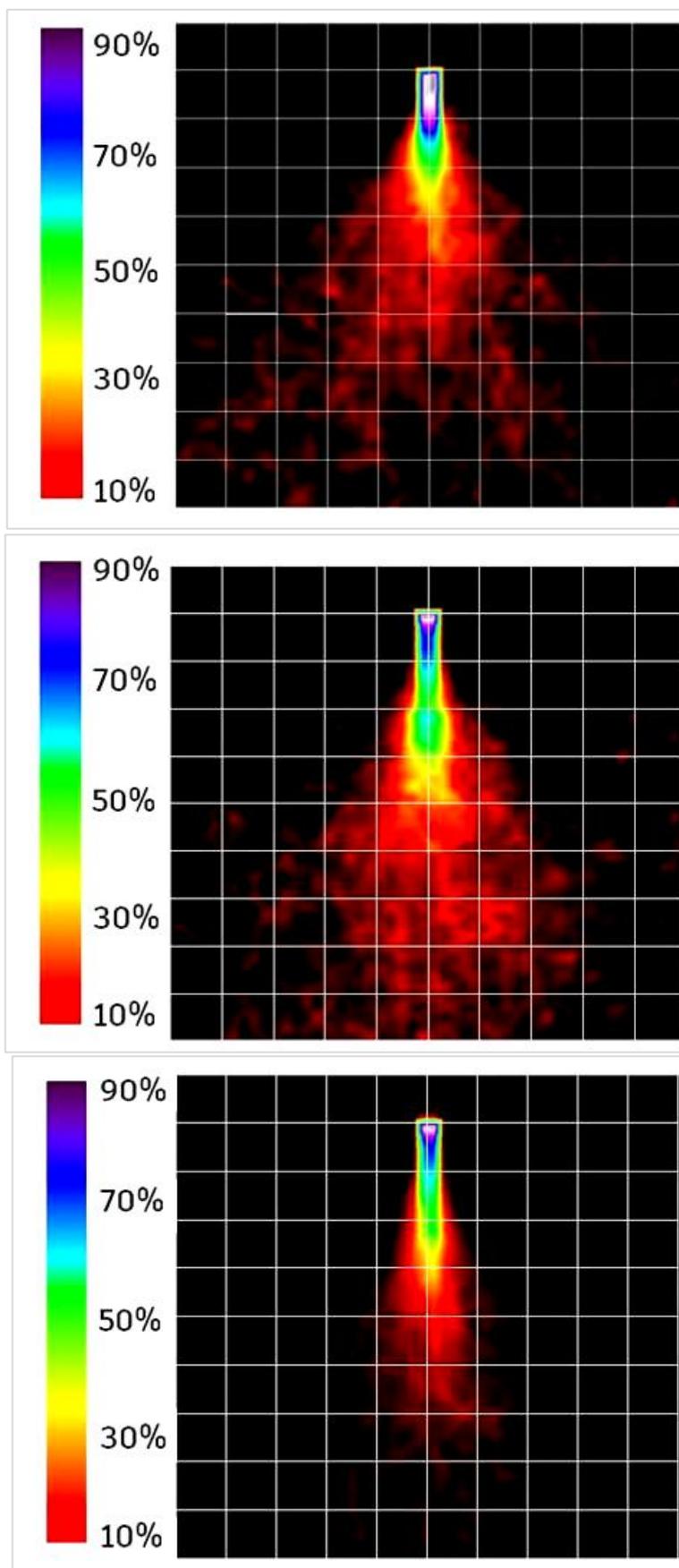


Рисунок 22 – Распределение энергии пучка электронов после взаимодействия со сплошной микрочастицей TiO_2 , полый микрочастицей TiO_2 , полый микрочастицей TiO_2 с осажденным слоем SiO_2

3.3 Структура и оптические свойства полых частиц диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния

Из полученных на растровом электронном микроскопе микрофотографий (рисунок 23) установлено, что характерный размер сплошных микрочастиц – от 600 до 1000 нм. Синтезированные полые частицы имеют сферическую форму размером от 500 до 2000 нм. Выход частиц сферической формы составляет порядка 90 %, остальные частицы либо скреплены между собой, либо являются обломками сфер.

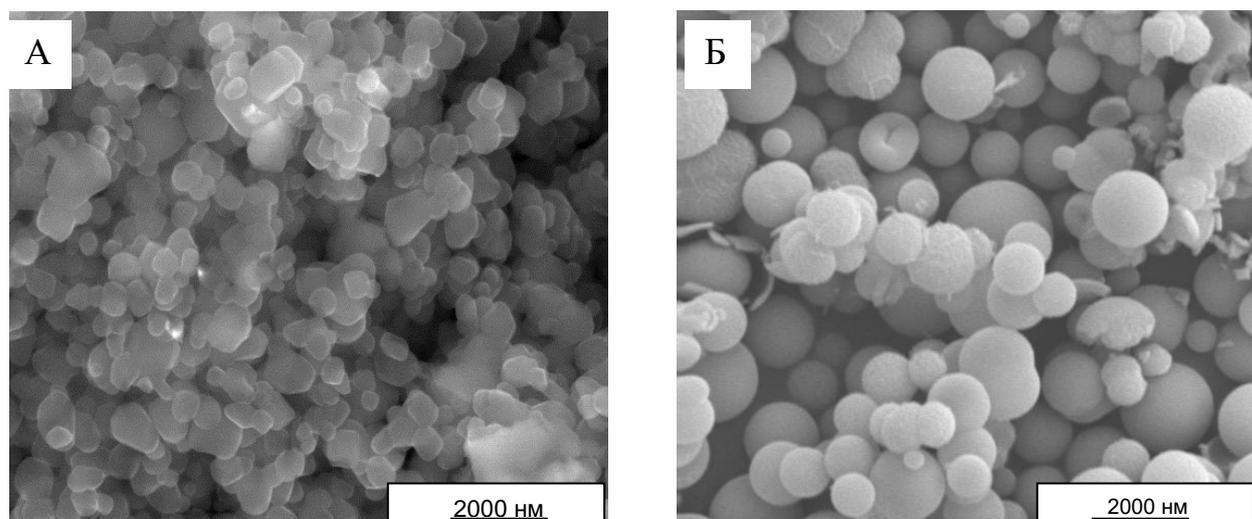


Рисунок 23 – Изображение РЭМ сплошных (А) и полых (Б) микрочастиц диоксида титана

Размер наночастиц SiO_2 составляет от 10 до 40 нм (рисунок 24 (А)). Осаждение наночастиц диоксида кремния на поверхности полых частиц TiO_2 приводит к распределению наночастиц по поверхности сферы, при этом в некоторых местах образуются скопления частиц с форме островковых кластеров (рисунок 24 (Б)).

Для исследований были использованы нанопорошки SiO_2 аморфной фазы (рисунок 25), что обуславливает размытый пик вблизи 21° . Используемые сплошные микрпорошки TiO_2 обладали структурой анатаз $I41/amd$ с параметрами $a = (3,799 \pm 0,002) \text{ \AA}$ и $c = (9,756 \pm 0,003) \text{ \AA}$ для микрочастиц. Для полых частиц TiO_2 характерны пики относящиеся к структуре анатаз диоксида титана, параметры элементарной ячейки изменяются: $a = 3,942 \text{ \AA}$ и $c = 10,829 \text{ \AA}$. Расчет осуществляли по шести рефлексам (200), (105), (211), (204), (116), (220).

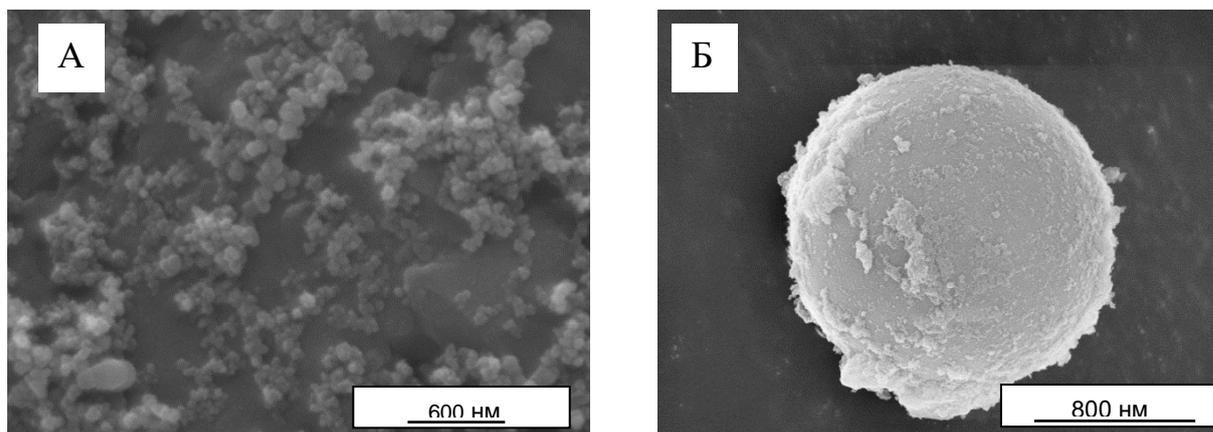


Рисунок 24 – Изображение РЭМ полых частицы диоксида титана с осажденными на поверхности наночастицами диоксида кремния (А) и наночастицы диоксида кремния (Б)

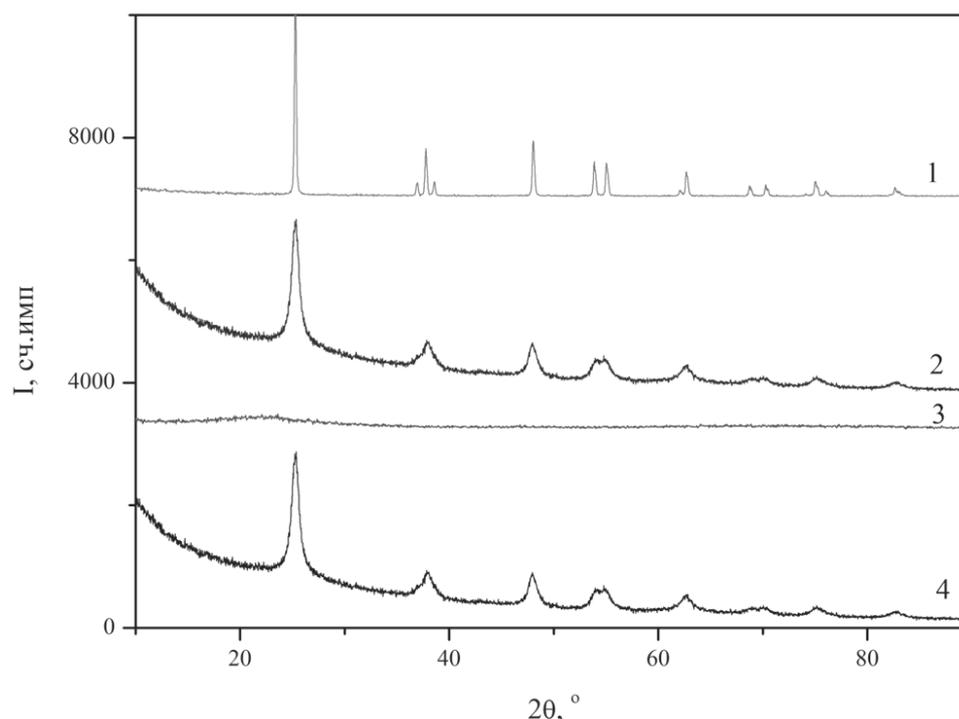


Рисунок 25 – Рентгенограммы сплошных микрочастиц TiO_2 (1), полых микро-частиц TiO_2 (2), сплошных наночастиц SiO_2 (3), полых микро-частицы TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 (4)

Из спектров диффузного отражения (рисунок 26) следует, что край основного поглощения сплошных и полых частиц диоксида титана близко совпадает. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная в точке пересечения касательной к линии резкого увеличения коэффициента отражения в УФ-области, соот-

ветствует 3,48 эВ для микропорошка и 3,54 эВ для полых частиц TiO_2 . Отличие значений E_g обусловлено отличием постоянных a и c кристаллических решеток этих порошков. Величины E_g несколько больше известных значений ширины запрещенной зоны диоксида титана с решеткой анатаза.

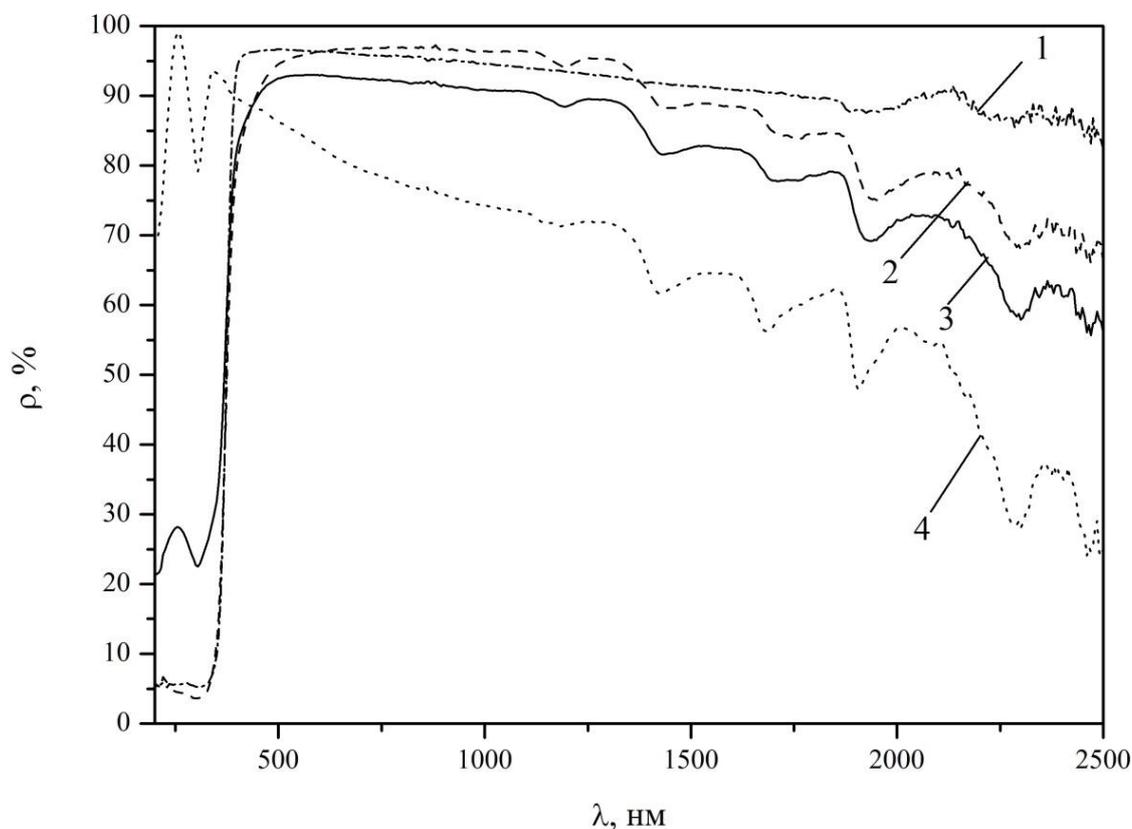


Рисунок 26 – Спектры диффузного отражения сплошных микрочастиц TiO_2 (1), полых микрочастиц TiO_2 (2), полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 (3), сплошные наночастицы SiO_2 (4)

В длинноволновой области (от 500 до 1750 нм) отражательная способность полых частиц больше по сравнению со сплошными частицами. В области от 1450 до 2500 нм картина обратная: отражательная способность полых частиц меньше по сравнению со сплошными частицами.

Всю область от 200 до 2500 нм можно разделить на три участка. Первый участок в области примерно до 500 нм характеризуется меньшим значением коэффициента отражения полых частиц, второй участок в области от 500 до 1750 нм – большими значениями и третий в области $\lambda \geq 1750$ нм – меньшими значениями по сравнению со сплошными частицами.

Меньшие значения коэффициента отражения на первом участке спектра можно объяснить большей концентрацией дефектов кристаллической решетки в поверхностном слое сфер по сравнению со сплошными частицами. В этой части спектра разница определяется дефектами катионных подрешеток, отличием их концентрации и, соответственно, интенсивности полос поглощения. Большее значение коэффициента отражения на втором участке спектра ρ_E микросфер может определяться большим рассеянием света частицами меньших размеров. Поглощение в третьей части спектров обусловлено свободными электронами и хемосорбированными газами. Переходы свободных электронов между непрерывным спектром уровней в зоне проводимости определяет степенную зависимость коэффициента поглощения от длины волны. Такую зависимость ранее регистрировали на различных полупроводниковых соединениях, она отчетливо проявляется в разностных спектрах диффузного отражения порошков. Другой составляющей в третьей части спектров ρ_E являются полосы хемосорбированных газов при 1425, 1722, 1937 и 2300 нм, регистрируемые ранее в спектрах поглощения различных растворов и порошков оксидов.

В спектрах диффузного отражения нанопорошков TiO_2 в области до 500 нм регистрируются два характерных «провала» – уменьшение коэффициента отражения до 70 % и 80 % (рисунок 26). В области свыше 500 нм коэффициент отражения нанопорошков постепенно убывает и в ближней ИК-области составляет 30 %. Для микропорошков он во всем интервале равен от 80 % до 85 %.

Расчет значений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучений показал, что для сплошных микрочастиц TiO_2 $\alpha_s = 0,104$, для полых микрочастиц TiO_2 $\alpha_s = 0,119$, для полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 $\alpha_s = 0,144$, сплошные наночастицы SiO_2 $\alpha_s = 0,221$.

Исходные и модифицированные полые микропорошки диоксида титана облучали электронами флюенсом $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}$ энергией $E = 30 \text{ кэВ}$ при плотности потока $\varphi = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Из полученных спектров диффузного отражения видно, что коэффициент отражения для полых частиц больше, чем у модифицированных во всем спектральном диапазоне (рисунок 27). Коэффициент диффузного отраже-

ния для сплошных микрочастиц TiO_2 и наночастиц SiO_2 уменьшился до 70 % в видимой области спектра. Расчет значений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучений после облучения электронами показал, что для сплошных микрочастиц TiO_2 $\alpha_S = 0,219$, для полых микрочастиц TiO_2 $\alpha_S = 0,149$, для полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 $\alpha_S = 0,186$, сплошные наночастицы SiO_2 $\alpha_S = 0,344$.

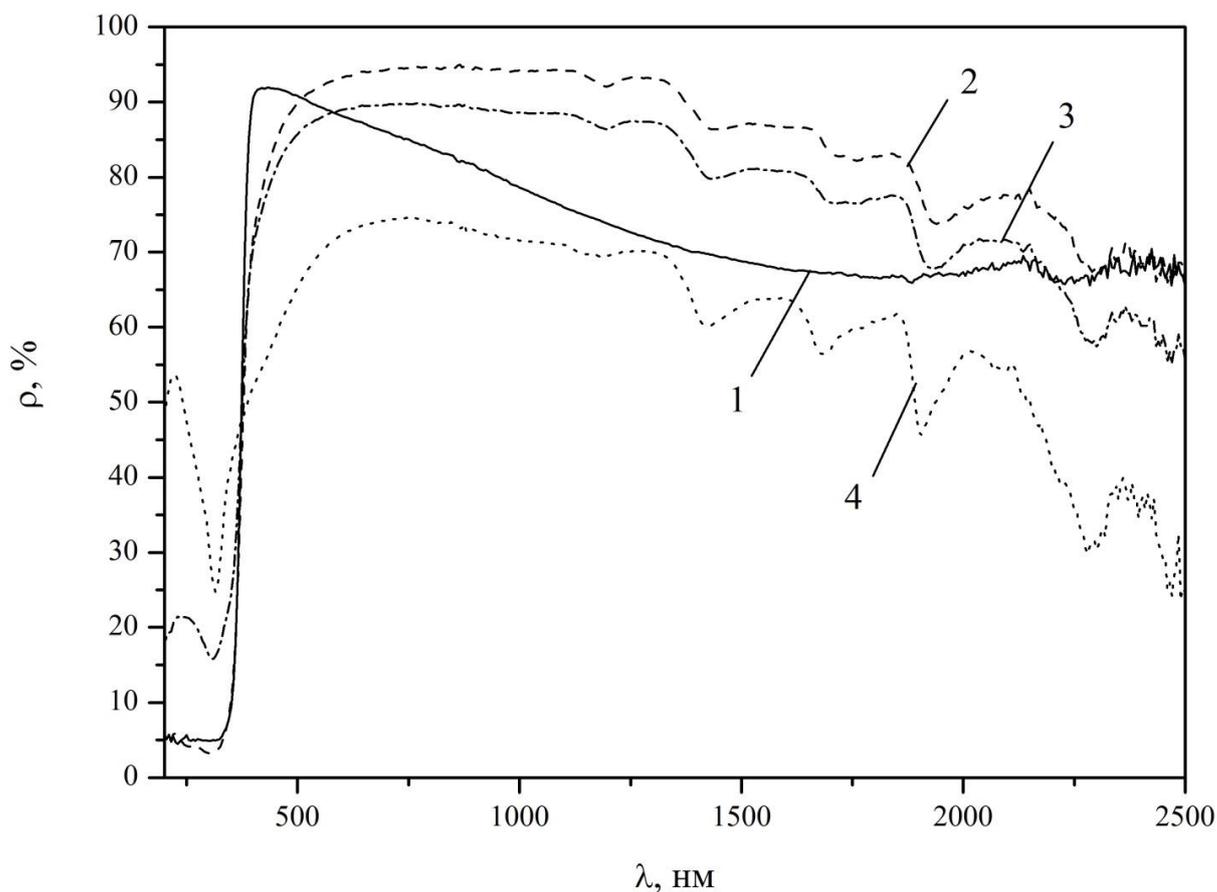


Рисунок 27 – Спектры диффузного отражения сплошных микрочастиц TiO_2 (1), полых микрочастиц TiO_2 (2), полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 (3), сплошные наночастицы SiO_2 (4) после воздействия электронов $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией $E = 30 \text{ кэВ}$

Анализ изменений спектров диффузного отражения после облучения электронами с энергией 30 кэВ показал, что наибольшей радиационной стойкостью обладают полые частицы, тогда как наименьшей стойкостью - сплошные частицы (рисунок 28). Преимущественно разница обусловлена большей концентрацией дефектов $V_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet\bullet}$, $V_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}$ и V_{O}^{\times} , а также формированием дефектов $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet}$ и $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, кото-

рые приводят к образованию полосы поглощения вблизи 2,97 эВ в разностных спектрах диффузного отражения.

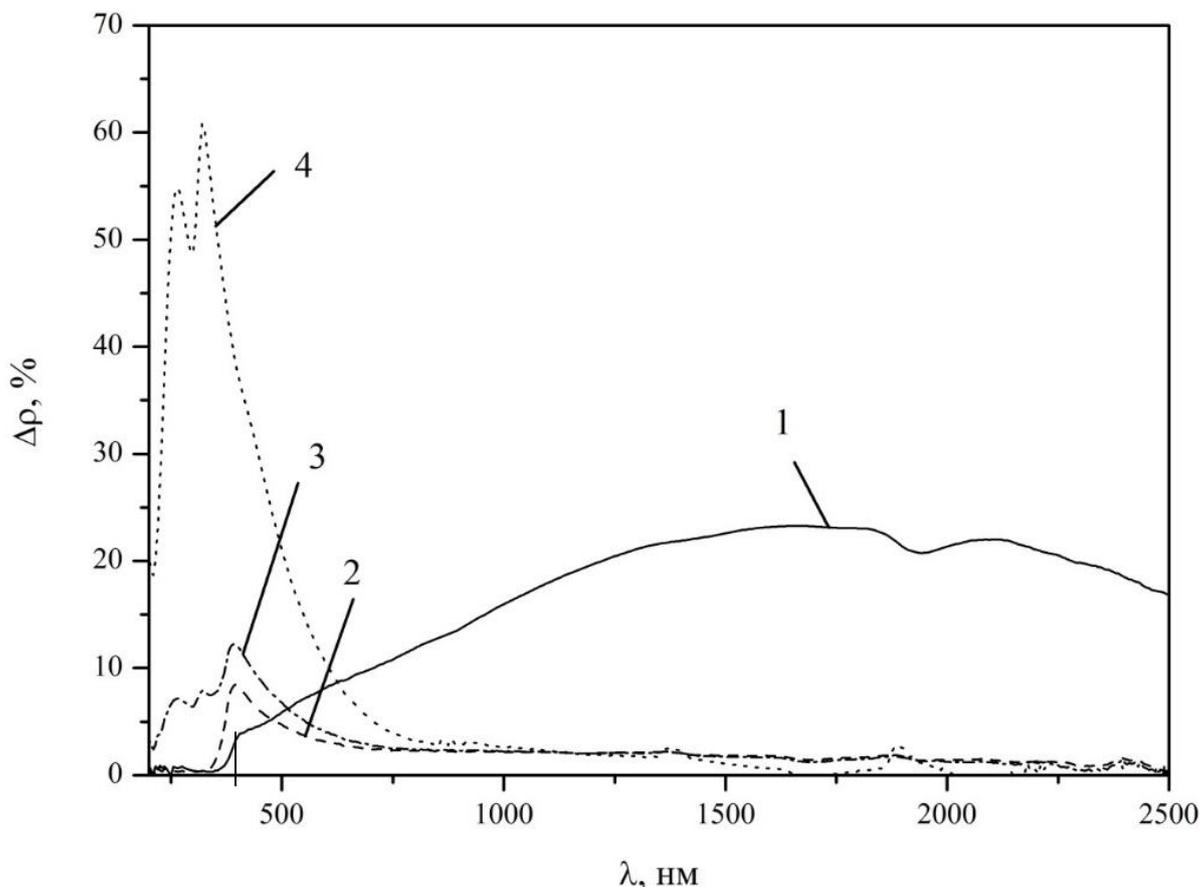
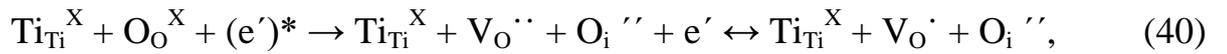
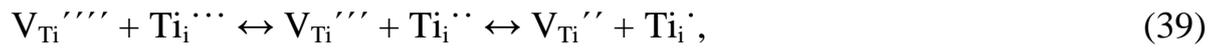
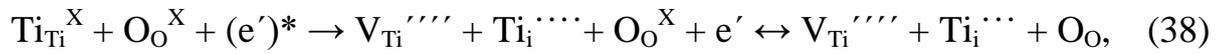


Рисунок 28 – Разностные спектры диффузного отражения сплошных микрочастиц TiO_2 (1), полых микрочастиц TiO_2 (2), полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 (3), сплошные наночастицы SiO_2 (4) после воздействия электронов $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией $E = 30 \text{ кэВ}$

Элементарные процессы, приводящие к образованию и накоплению таких дефектов, описываются приведенными ниже реакциям, в которых приняты следующие обозначения: $\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\text{X}}$, $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$, $(\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\text{X}})^*$, $(\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}})^*$ - атомы и ионы титана и кислорода в узлах решетки; $(\text{H}^*)^*$, H^* , $(\text{e}')^*$, e' - ускоренный и термолизированный протон и электрон, соответственно; $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet}$, Ti_i^{\bullet} , Ti_i^{\cdot} , $\text{V}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, $\text{V}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet\bullet}$, $\text{V}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}$, $\text{V}_{\text{Ti}}^{\bullet}$, $\text{O}_i^{\bullet\bullet}$, O_i^{\bullet} , $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ - междуузельные ионы и вакансии титана и кислорода в различном зарядовом состоянии; h^{\cdot} - дырка. Воздействие ускоренных электронов приводит к возникновению междуузельного титана и кислорода и соответствующим им вакансии-

ям за счет ионизационных механизмов смещения, из-за электрического отталкивания от одноимённо заряженных, близко расположенных ионов или смещения соседних, одновременно ионизированных атомов по следующим реакциям:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование оптических свойств в COMSOL Multiphysics показало, что максимальная поглощенная мощность у полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 , больше на 20 пВт/м^3 , чем у сплошных микрочастиц TiO_2 .

Моделирование глубины пробега электронов в Casino показало, что осаждение на поверхности полый микросферы TiO_2 слоя SiO_2 толщиной 20 нм уменьшает глубину пробега электронов на 570 нм по сравнению с немодифицированными полыми микросферами TiO_2 и на 80 нм по сравнению со сплошными микрочастицами TiO_2 .

Экспериментальные исследования показали, что интегральный коэффициент поглощения солнечного излучений полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 меньше, чем у сплошных микрочастиц TiO_2 на 28 %.

Исходя из анализа значений $\Delta\alpha_S$ деградация оптических свойств для полых микрочастиц TiO_2 с осажденными на поверхности наночастицами SiO_2 при воздействие электронов с энергией 30 кэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ меньше, чем у сплошных микрочастиц TiO_2 в 2,7 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Ханефт, А.В. Термодинамика и кинетика образования дефектов френкеля и шоттки в ионных кристаллах / А.В. Ханефт // М-во образования и науки РФ, ГОУ ВПО "Кемеровский гос. ун-т". – 2014. – 132 с.
- 2 Neshchimenko, V.V. Radiation stability of TiO₂ hollow particles pigments and coatings synthesis by hydrothermal methods from TTIP / V.V. Neshchimenko, Chundong Li, M.M. Mikhailov // Dyes and Pigments, Volume 145. – 2017. – P. 354-358.
- 3 Mikhailov, M.M. Optical properties and radiation stability of submicro- and nanopowders titanium dioxide measured in situ / M.M. Mikhailov, V.V. Neshchimenko, S.A. Yuryev // Radiation Physics and Chemistry, Volume 121. – 2016. – P. 10-15.
- 4 Haowei Peng. First-principles study of native defects in rutile TiO₂ / Haowei Peng // Physics Letters A. -2008. – V. 372. – P.1527-1530.
- 5 Yu, Naichang. Electronic structure of point defects in rutile TiO₂ / Naichang Yu, J.Woods Halley // Physical review B. – 1995. – V.51. – P. 4768.
- 6 Nowotny, J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance / J. Nowotny // Energy Environ. Sci. – 2008. – V.1. – P. 565-572.
- 7 He, J. Prediction of high-temperature point defect formation in TiO₂ from combined ab initio and thermodynamic calculations / J. He, R.K. Behera, M.W. Finnis, X. Li, E.C. Dickey, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott // ActaMaterialia. – 2007. – V.55. – P. 4325-4337.
- 8 Chena, J. Theoretical study of F-type color center in rutile TiO₂ / J. Chena, L.-B.Linb, F.-Q.Jinga // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2001. – V.62 – P. 1257-1262.
- 9 Seebauer, E.G. Charged point defects in semiconductors / Edmund G. Seebauer, Meredith C. Kratzer // Materials Science and Engineering R. – 2006. – V.55. – P. 57-149.
- 10 Михайлов, М.М. Исследование радиационной стойкости покрытий на основе диоксида титана с добавками нанопорошков Al₂O₃ и ZrO₂ / М. М. Михайлов, А. Н. Соколовский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – №8. – С. 72-78.

11 Михайлов, М.М. Эффективность обработки белых пигментов нанопорошками оксида алюминия / М. М. Михайлов, А. Н. Соколовский // Известия вузов. Физика. – 2007. – №7. – С. 90-92.

12 Mikhailov, M.M. Photostability of coatings of space vehicles based on TiO₂ pigment (rutile) doped with potassium peroxoborat / M.M. Mikhailov, A.N. Sokolovskii // Journal of Spacecrafts and Rockets. – 2006. – V.43. – P. 451-455.

13 Mikhailov, M.M. Optical properties and radiation stability of TiO₂ powders modified by Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, ZnO, and MgO nanoparticles / M.M. Mikhailov, V.A. Vlasov, S.A. Yuryev, V.V. Neshchimenko, V.V. Shcherbina // Dyes and Pigments. – 2015. – V.123. – P. 72-77.

14 Богомолов, В.Н. Поглощение света поляронами в кристаллах рутила / В. Н. Богомолов, Д.Н. Мирлин, И. И. Решина // Сборник трудов IX Международной конференции по физике полупроводников. – 1969. – Т.1. – С. 165-172.

15 Yu, A. Defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite-like LaMnO₃ / A. Yu, D.S. Zuev // Solid State Ionics, 2010. – № 181. – P. 557-653.

16 Petrov, A.N. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview / A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A. Yu // Solid State Electrochem, 2006. – № 10. – P. 517-537.

17 Чеботин, В.Н. Физическая химия твердого тела / В.Н. Чеботин // М: Химия, 1982. – 319 с.

18 Михайлов, М.М. Исследование светостойкости отражающих покрытий на основе модифицированного диоксида циркония / М.М. Михайлов, Н.Е. Кузнецов, Н.Ф. Стась // Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, №9. – С. 1889-1892.

19 Mikhailov, M.M. Photostability of reflecting coatings based on the ZrCb powders doped with SrSiCb / M.M. Mikhailov, A.S. Verevkin // Journal of Spacecrafts and Rockets. – 2004. – Vol. 41, №6. – P. 67-71.

20 Михайлов, М.М. Исследование процессов окрашивания и релаксации в облученных электронами гетерогенных системах ZnO+K₂SiO₃ и ZnO + полиметилсилоксан / М.М. Михайлов, М.И. Дворецкий // Журнал физической химии. – 1984. – Т.58, №5. – С. 1174-1177.

21 Баженов, А.В. Оптические свойства тонких пленок из плотноупакованных SiO₂ сфер / А. В. Баженов, А. В. Горбунов, К. А. Алдушин, В. М. Масалов, Г. А. Емельченко // Физика твердого тела, 2002. – Том 44, – Вып. 6: Институт физики твердого тела Российской академии наук. – Черногловка, – С. 1026-1031.

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

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

24 Михайлов, М.М. О возможности повышения радиационной стойкости порошков TiO₂ при обработке УФ-облучением на воздухе / М.М. Михайлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. – 2007. – №10. – С. 1-5

25 Guillauman, J-C. Thermal control coatings under development at CNES / J-C Guillauman, P. Nabarra // Proceedings of the International Symposium on «Materials in Space Environments». – 1997. – P. 16-20.

26 Фигуровский, Н.А. Седиментационный анализ. / Н.А. Фигуровский // М. : Изд-во АН СССР. – 1948. – 332 с.

27 Пат. 522138 Российская Федерация, МПК C04B 35/486, C01G 25/02 Способ получения стабилизированной двуокиси циркония / Ремпель, С.И., Дрикер, Б.Н., Рутман, Д.С. и др. ; Восточный научно-исследовательский и проектный институт огнеупорной промышленности. – № 2134934 ; Заявл. 16.05.1975 ; Опубл. 25.07.1976, Бюл. №66.

28 Изидинов, С.О. К вопросу о повышении стойкости защитных покрытий с полупроводниковыми пигментами / С.О. Изидинов, М.Н. Синюшин, С.М. Чернов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – №5. – С. 36-37.

29 Михайлов, М. М. О возможности повышения радиационной стойкости порошков TiO₂: обработка ультрафиолетом в кислороде / М. М. Михайлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –

2007. – № 8. – С. 82-88.

30 Михайлов, М.М. Способы повышения фото- и радиационной стойкости пигментов и терморегулирующих покрытий космических аппаратов / М.М. Михайлов // Актуальные вопросы проектирования автоматических космических аппаратов для фундаментальных и прикладных научных исследований. – Анапа, Краснодарский край, 2017. – С. 196-202.

31 Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг // Л.: Химия, 1984. – 416 с.

32 Seprone, N. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products / N. Seprone // Inorganica chimia acta, 2007. – №8. – P. 794-802.

33 Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький И.В. Рискин // Л.: Химия, 1974. – 757 с.

34 Вагнер, Г.А. Красочные пигменты / Г.А. Вагнер // Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1935. – 510 с.

35 Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Оптика / Д.В. Сивухин // М.: Наука, 1980. – 768 с.

36 Кормачев, В.В. Химия кремнийорганических соединений / В.В. Кормачев // Чебоксары: Химия, 1988. – 47 с.

37 Лучинский, Г. П. Химия титана / Г.П. Лучинский // М.: Изд-во «Химия». – 1971. – 470 с.

38 Kandiel, T. Brookite versus anatase TiO_2 photo catalysts: phase transformations and photo catalytic activities / T. Kandiel, L. Robben, A. Alkaimad, D. Bahnemann // Photochemical and Photobiological Sciences. – 2013. – Vol.12. No 4. – P. 602–609.

39 Thompson, T.L. Surface Science Studies of the Photo activation of TiO_2 New Photochemical Processes / T.L. Thompson, J.T. Yates // Chemical Reviews. – 2006. Vol.106. No10. – P. 4428-4453.

40 Михайлов, М.М. Оптические свойства порошков оксидов металлов при облучении / М.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 3. – С.415-417.

41 Тыжигирова, В.В. Применение ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной спектроскопии в анализе лекарственных средств / В. В. Тыжигирова // ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2018. – 72 с.

42 Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская // М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

43 Косицын, Л.Г. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме / Л.Г. Косицын, М.М. Михайлов, Н.Я. Кузнецов // Приборы и техника эксперимента, 1985. – №4. – С. 176-180.

44 Гоулдстейн, Д.. Практическая растровая электронная микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковица // М.: Мир, 1978. – 656 с.

45 Рентгенофазовый анализ [Электронный ресурс] // «m-protect.ru»: ОФИЦ. САЙТ. – 2009. – Режим доступа: http://m-protect.ru/wiki/index.php/Рентгенофазовый_анализ (дата обращения: 24.05.23).

46 Михайлов, Г. А. Методы Монте-Карло (расширенный лекционный курс): учебник. / Г. А. Михайлов, А. В. Войтишек. – Новосибирск: НГУ, Кафедра вычислительной математики, 2011. – 246 с.

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

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