

На правах рукописи

ВЛАДИМИРОВ ВАЛЕРИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
И ПОТОКОВ ЭЛЕКТРОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОРОШКОВ БЕЛЫХ ПИГМЕНТОВ, ЛЮМИНОФОРОВ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

01.04.07 – ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Томск 2003

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный консультант

Заслуженный деятель науки РФ
доктор физико–математических наук,
профессор Михайлов
Михаил Михайлович.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Сечкарев Борис Алексеевич

доктор физико–математических наук,
профессор Яковлев Виктор Юрьевич

доктор технических наук,
профессор Гузеев Виталий Васильевич

Ведущая организация:

Ракетно-космическая корпорация «Энергия»
(г. Королёв, Московской области).

Защита состоится « 29 » апреля 2003 г. в 15⁰⁰ час. на заседании
диссертационного Совета Д 212.269.02
по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТПУ.
Автореферат разослан «___» _____ 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета

доктор физико–математических наук

Коровкин М.В.

Общая характеристика работы

В процессе эксплуатации открытые части устройств и приборов попадают под естественное фоновое и электромагнитное излучение, проникающее в приповерхностные слои материала. Под действием излучений в этих слоях накапливаются дефекты, происходят микроскопические изменения, связанные с разрывом отдельных валентных связей, способствующие появлению центров свечения, а также фазовые превращения и химические реакции, приводящие к изменению атомной структуры кристаллической решетки и её свойств. Это выражается в старении или деградации конкретных материалов и покрытий.

Актуальность темы связана с тем, что ряд устройств лазерной, атомной и космической техники эксплуатируются в более жестких условиях и подвергается более интенсивному электромагнитному излучению по сравнению с фоновым, на которые могут накладываться потоки электронов, протонов и γ -квантов.

Длительность работы таких устройств существенно зависит от состава исходных материалов; условий окружающей среды - температуры, давления, наличия газов и микро примесей в атмосфере; вида, дозы и интенсивности облучения, присутствия плазменных потоков частиц. Это обуславливает необходимость использования специальных защитных покрытий, понижающих скорость деградации материалов.

Основную проблему поддержания стабильности работы технических устройств в условиях воздействия излучения можно сформулировать следующим образом: разработка композиционных материалов и защитных покрытий, обеспечивающих необходимый уровень их исходных свойств, достаточно высокую степень защиты при случайном дрейфе параметров внешней среды и низкий темп деградации заданных свойств.

В постановке данной проблемы можно выделить четыре подхода, обуславливающих и пути их реализации:

1. **Резистивный**, исторически первый, связанный с эмпирическим подбором хорошо сопротивляющихся, наиболее стойких материалов – поглотителей облучения, определяемых энергией ионизации отдельных атомов. Данный подход ставит вопрос о нахождении веществ – поглотителей того или иного вида излучения. В результате экспериментальных исследований основные вещества найдены и подход исчерпал себя.
2. **Конструктивный**, вытекающий из зонной теории твердого тела, при котором определяющую роль играет ширина запрещенной зоны и наличие микропримесей, дающих дополнительные энергетические уровни и центры поглощения при радиационном воздействии. Конструктивный

подход рассматривает вопрос о механизме образования дефектов и центров окраски (ударный и экситонный механизмы) и ограничивается описанием накопления их, эволюции того или иного центра окраски под действием активационных факторов, например температуры. Для уменьшения количества центров поглощения предлагается метод термического отжига.

3. **Функциональный**, возникающий на этапе сборки конструкции или при разработки покрытия для достижения необходимого уровня свойств. В кристаллах всегда имеется некоторая концентрация равновесных дорадиационных дефектов. При размоле поверхностная концентрация дефектов, как правило, увеличивается. И это должно привести к влиянию размеров частиц на радиационную стойкость. Впервые влияние гранулометрического состава на радиационную стойкость KCl:Ti люминофоров исследован в работе В.Э. Алукера и его сотрудников (1986 г.), а для пигментов на примере ZrO_2 – в работе М.М. Михайлова и его сотрудников (1988 г.). В указанных работах при облучении γ -квантами и электронами такое влияние экспериментально обнаружено. Продолжение данной темы нашло отражение в диссертации В.А. Власова, который описывает подобный эффект на люминофорах.
4. **Трансмутативный**, направленный на дальнейшее улучшение оптических свойств материалов, повышение долговечности и длительности их работы и ставится вопрос компенсации части образующихся поверхностных дефектов путем преобразования энергетических потоков падающего излучения за счет специальных добавок – модификаторов. Такой подход известен в технологии получения керамики и стеклокристаллических материалов, но применяется для низкоэнергетических тепловых воздействий ($E \cong 0,1$ эВ). По модифицированию пигментов известны работы С.И. Ремпеля и В.И. Дрикера, Стась Н.Ф., Арьянова А.П. и Михайлова М.М., в которых апробированы ряд модификаторов, но не учитывается начальное распределение дефектов и так называемая диссипативная структура порошковых материалов.

Для исследования выбраны порошки пигментов следующих составов:

ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , применяемые в качестве пигментов для терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов. $ZnS: AgCl$, пигментируемые частицами $CoAlO_4$ (синий), $Y_2O_3S: Eu$ (красный), $(Zn,Cd)S: Cu, Al$ (зеленый), являющиеся компонентами покрытий экранов кинескопов электронно-лучевых трубок.

Зола и шлак Иркутской ТЭЦ – 10, шлак Ачинского и Пикалевского глиноземных комбинатов, хвосты обогащения нефелиновых руд, используемые для синтеза стекол и стеклокристаллических материалов и способных утилизировать высокоактивные отходы.

В настоящее время наибольшая часть работ по улучшению радиационных свойств пигментов выполнена в РКК (г. Королев), ТПУ (г. Томск), ЦСКБ (г. Самара), зарубежные работы в основном закрыты. Научных разработок по радиационным свойствам представленных материалов мало. Это затрудняет выбор материалов и соответствующих модификаторов.

В связи с этим **целью работы** является изучение влияния поверхности, структуры и размеров частиц на оптические свойства порошков пигментов и силикатных материалов, разработка методов модифицирования для создания стойких к действию УФ-света, потоков электронов, γ - излучения материалов и покрытий.

Степень новизны работы определяется следующими положениями.

- В результате экспериментальных исследований коэффициента диффузного отражения и люминесценции порошков оксидов и люминофоров до и после облучения потоками УФ-света и потоками электронов исследован “размерный эффект”, выраженный в виде зависимости оптических свойств и их изменений при облучении от среднего размера частиц порошка .
- Для порошков люминофора ZnS: Ag, Cl после облучения электронами ($E = 24 \text{ кэВ}$) в спектрах оптического поглощения впервые обнаружен эффект появления полос поглощения, максимумы которых периодически изменяются с длиной волны. Предложена диссипативная модель, объясняющая данный эффект равновесием между процессами накопления и релаксации радиационных центров поглощения.
- Для порошков ZrO_2 , облученных электронами, впервые обнаружен эффект термической дестабилизации оптических свойств после отжига образцов при температуре до 270°C , связанный с наличием на поверхности дисперсных частиц адсорбированных гидроксильных групп.
- В результате экспериментального изучения пироксеновых растворов в системе эгирин--диопсид--геденбергит подобран химический состав, концентрация модификатора и условия получения из них стеклокристаллических материалов, устойчивых к γ - излучению.
- Предложен метод модельного описания системы «пигмент – модификатор», позволяющий рассчитывать оптимальный размер частиц и концентрацию модификатора в зависимости от рассеивающей способности композиции. Разработаны составы и способы получения пигментов, устойчивых к УФ- и электронному облучению.
- Разработан метод получения двух- и трёхпараметрических потенциалов для твёрдых тел путем решения системы дифференциальных уравнений однопараметрических функций. В термодинамическом приближении получено уравнение состояния твердого тела с учетом последствий

облучения (роста дефектов и набухания материала), вычислены параметры диссипации и радиационной стойкости для ряда оксидов.

Научно - практическая значимость исследований заключается в том, что.

Впервые экспериментально исследовано влияние размеров частиц на радиационную стойкость оптических свойств порошков пигментов ZnO , TiO_2 и люминофоров ZnS: Ag, Cl , пигментируемых частицами CoAlO_4 (синий), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S: Eu}$ (красный), $(\text{Zn, Cd})\text{S: Cu, Al}$ (зеленый) при действии УФ-излучения и потоков электронов.

Предложен новый подход в разработке радиационно-стойких материалов, учитывающий диссипативные структуры, размерный эффект и трансмутирующее действие модификаторов в ходе облучения в порошковой системе.

Для выбора химических составов пигментов и модификаторов при получении защитных покрытий впервые выявлен ряд новых критериев - термодинамический, оптический, оптико-диэлектрический, гранулометрический.

Разработана последовательная схема способов получения устойчивых к воздействию излучения составов пигментов и материалов, защищенных несколькими авторскими свидетельствами и патентами.

Полученные экспериментальные результаты и модели могут быть использованы при разработке технологий производства люминофоров цветных телевизоров и пигментов терморегулирующих светоотражающих покрытий космических аппаратов.

Результаты выполненных исследований позволяют создавать порошки пигментов с заданными начальными оптическими свойствами и повышенной радиационной стойкостью.

Положения, вынесенные на защиту:

1. Радиационная стойкость изучаемых материалов определяется соотношением поглощенной и рассеянной энергии на макро-, мезо-, и микроскопическом уровнях на заключительном этапе диссипации энергии.
2. Оптические свойства пигментов и люминофоров и их деградация при облучении зависят от свойств внешнего адсорбционного и наведенного внутреннего слоёв в частицах порошка, концентрации дорадиационных дефектов и скорости их релаксации в процессе облучения.
3. Защитная роль модификатора растет, если он способствует поглощению, перераспределению энергопотоков и одновременно уменьшению концентрации дефектов и центров поглощения.
4. Для повышения радиационной стойкости покрытий необходимо создание оптимальной диссипативной структуры порошковой системы, зависящей от концентрации и соотношения размеров частиц

модификатора и пигмента, и наличия достаточного количества мест контакта для осуществления физико-химического взаимодействия фаз.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были освящены и обсуждены : на конференции «Химия твердого тела» (г. Кемерово, 1980), на международном семинаре “Radiation Resistance of the Materials in Space Environment” (Obninsk, Kaluga, 1993), on the second Russian – Korean international Symposium on science and technology (Tomsk, 1998), on the V Russian – Chinese International Symposium “ Advanced materials and Processes” (Baikalsk, 1999), on 10 International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials – RPC – 10 (Tomsk, 2000).

Публикации. Материалы диссертации представлены 38 печатными работами, среди которых 1 монография, 4 авторских свидетельства, 9 патентов, 20 статей и 5 тезисов докладов.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, содержит 283 страницы машинописного текста, иллюстрируется 114 рисунками, 36 таблицами. Список цитируемой литературы включает 385 работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Если происходит импульсное воздействие излучения на материал, то диссипацию энергии можно представить в виде спадающей зависимости, различающейся временными рамками, на которой выделяются три этапа:

1. Энергетический, связанный с упругим и неупругим рассеянием излучения и появлением рентгеновского излучения, потоков электронов, фотонов ($\tau = 10^{-15} - 10^{-9}$ с.). На данном этапе, наряду с индивидуальными, формируются процессы коллективного рассеяния, связанного с возникновением плазменного возбуждения.
2. Кинетический, на котором идут процессы релаксации сильно возбужденных электронных состояний в виде плазменных образований и экситонов, «горячих дырок», а также - рекомбинация электронно-дырочных пар ($\tau = 10^{-9} - 10^{-3}$ с).
3. Эволюционный, являющийся следствием перестройки решетки твердого тела в результате появления дефектов, радиационно стимулированных реакций и фазовых превращений ($\tau = 10^{-3} - 10^{+3}$ с).

Данным этапам релаксации соответствуют макроскопический, мезоскопический и микроскопический уровни процессов, происходящих в глубине или на поверхности твердого тела.

На макроскопическом уровне рассматриваются внутренние степени свободы и диссипация энергии в виде электронных и фононных потоков частиц, которые идут в объеме и по поверхности. Отсюда следует, что

устойчивость к воздействию определяется соотношением между энергией рассеянного излучения (как по границам зерен, так и на дефектах) и энергией поглощенного кристаллической решеткой излучения.

При более низких энергиях **на мезоскопическом** уровне учитывается наличие адсорбированных на поверхности и межзеренных диссипативных структур (ДС), количество оптических контактов и толщина наведенного при облучении дефектного слоя. По определению В.Эбелинга, ДС - это такое состояние вещества, которое может переходить в термодинамическое равновесие путем скачка или кинетического фазового перехода. Для порошковой системы ДС включают в себя агломерированные кристаллиты, микропримеси на поверхности частиц, внешние и внутренние слои и центры рассеяния. Устойчивость к воздействию излучения здесь определяется соотношением центров рассеяния и поглощения непосредственно на поверхности зерен.

На микроскопическом уровне теплофизические и оптические свойства определяются спектром акустических и оптических фононов. Каналами диссипации при этом являются долгоживущие или медленные состояния, в качестве которых могут выступать дефекты в анионной и катионной подрешетках, дислокации, кластеры, микрофазы, комплексные тетраэдрические ионы, изменяющие свою координацию в процессе облучения. Медленные состояния выступают как рассеивающие центры для падающего излучения. Если электроны захватываются на ловушках, то образуются центры поглощения света. Поэтому устойчивость на микроуровне определяется соотношением концентрации линейных или точечных дефектов, выступающих в качестве ловушек, и центров поглощения.

Отсюда следует два подхода в создании радиационно-стойких материалов:

1. Разработка методов уменьшения концентрации дефектов и релаксации оптических центров поглощения.
2. Разработка методов рассеяния падающей энергии ДС.

В настоящее время в радиационном материаловедении развивается первый подход и недооценивается роль поверхностных структур и каналов диссипации энергии. Поэтому требуется исследование по выявлению состояний ДС в реальной порошковой системе и разработке методов создания ДС, повышающих радиационную стойкость материалов.

С этой точки зрения интерес представляет **уравнение состояния** облученного материала, формула для которого выведена из предположения термодинамического равновесия вещества в ходе облучения.

$$p V = RT / n K_v , \quad (1)$$

где $K_v = 1/V (\partial V / \partial n)_S$ – коэффициент расбухания объема в результате появления дефектов, а n – концентрация наведенных дефектов.

Величина K_v отражает стадию аннигиляции дефектов, n - их накопление. В этом случае смысл формулы состоит в том, что если накопление компенсируется аннигиляцией, то уравнения состояния, а следовательно и свойства материала остаются неизменными.

Концентрация дефектов при облучении определяется энергией и потоком падающих частиц, внутренней энергией решетки материала (U) и энтальпией образования дефекта. В работе, исходя из уравнения Ми и системы уравнений Максвелла, получены формулы, позволяющие рассчитывать, величины U и ΔH для однокомпонентного твердого тела. Особенность уравнений состоит в том, что они впервые представлены как двухпараметрические функции в энтропийном представлении.

При помощи цикла Борна-Габера произведен расчет энергии кристаллической решетки по энтальпиям образования в однозарядовом приближении для иона (O^-), который показал хорошую корреляцию между этими функциями, и микротвердостью, что представлено на рис.1 для некоторых оксидов. Однако для облученного материала предпочтительной является функция $H(S,p) = U + pV$ т.к. она более чувствительна к изменению структуры при появлении дополнительного количества дефектов по сравнению с $U(S,V)$, что показывает сравнение $H(S,p)$ с уравнением (1).

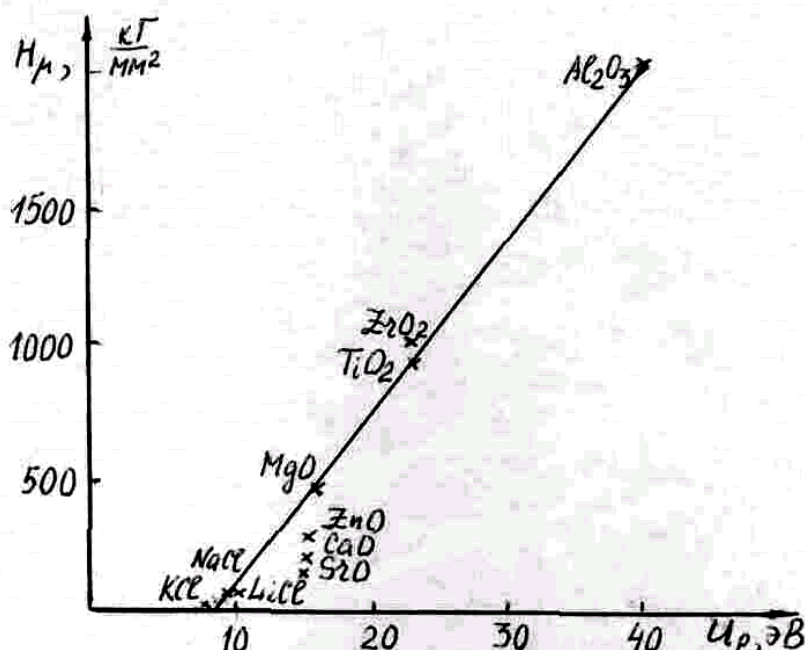


Рис.1. Зависимость микротвердости (H_μ) от энергии решетки (U_p)

Местом скопления дефектов для порошковых материалов являются границы зерен и свободные поверхности частиц и пор. Наличие достаточно развитой поверхности ($S_{уд} = 1 \text{ -- } 20 \text{ м}^2/\text{г}$) может свидетельствовать о существовании внутренних степеней свободы и

наличии каналов диссипации энергии, которые описываются макроскопическим параметром λ , характеризующим отношение приращения теплоемкости порошка (ΔC_p) к теплоемкости поликристаллического тела (C_p)

$$\lambda = 1 + (\Delta C_p / C_p).$$

Данный параметр связан с изобарно-изотермическим потенциалом и с функцией энтальпии. Получены выражения G и H как функции параметра λ для исследуемых оксидов.

Но наиболее интересной особенностью параметра λ является его связь с радиационной стойкостью порошковой системы :

$$1/\lambda = \Delta H_p / \Delta H_n \quad (2)$$

где $\Delta H_p, \Delta H_n$ - приращение энтальпии энергии, рассеянной по каналам диссипации или ДС, и соответственно, поглощенной кристаллической решеткой.

Экспериментальным подтверждением критерия (2) является отношение в форме обратно пропорциональной зависимости между величиной деградации интенсивности полосы свечения (450 нм) пигмента ZnS: Ag,Cl после облучения электронами и параметром $\lambda - 1$.

Для оценки термодинамического критерия устойчивости к энергетическому воздействию можно воспользоваться известным условием возрастания энтропии, из которого путем варьирования произвольных изменений δS и δv получается уравнение связи U и δS . Вариация δS в этом случае отражает рост степени беспорядка в результате появления структур при энергетическом воздействии. Расчет вариации δS для ряда оксидов показал, что до $T \sim 500$ К наиболее устойчивым оксидом является SiO_2 , а в интервале $500 < T < 1000$ К более устойчивы оксиды ZnO, SrO, MgO.

Это подтверждает положение о том, что начальные ДС в порошковой системе влияют на устойчивость к энергетическому воздействию.

На мезоскопическом уровне в качестве ДС выступают зерна и агломераты порошковой системы.

Экспериментальное изучение формы и функций распределения частиц пигментов показывает, что реальные порошки являются агломерированными сростками отдельных зерен и могут иметь игольчатую, кубическую, сферическую или неправильную форму, а изучение морфологии порошков люминофоров показало, что они представляют из себя смесь отдельных зерен округлой формы и агломерированных частиц. Частицы ZnO, ZrO₂ представлены агломерациями со сростками или отдельными игольчатыми модификациями преимущественно размерами 20 – 60 мкм, хотя в небольших количествах в порошках присутствуют частицы с $r < 1$ мкм и

$r > 160$ мкм. Частицы TiO_2 представлены сростками неправильной формы. Такая морфология должна влиять прежде всего на величину рассеяния.

И, действительно, расчет показателя рассеяния (σ) пигментов указывает на то, что он на три порядка превышает показатель поглощения за пределами области фундаментального поглощения для ZrO_2 (250 нм) и TiO_2 (405 нм) в диапазоне длин волн от 250 до 2000 нм и его влияние на спектр диффузного отражения (ρ_λ) может быть значительным.

В работе сделана оценка влияния на коэффициент экстинкции неоднородности структуры порошковой системы. По экспериментально найденным функциям распределения размеров частиц представлена зависимость, которая показывает, что уменьшение среднего размера частиц, а также симметрия функции распределения приводит к уменьшению вклада неоднородностей в коэффициент экстинкции.

Таким образом, неоднородность рассеяния и увеличение σ с размером частиц может влиять на изменение коэффициента диффузного отражения (ρ_λ). Что подтверждается экспериментом (рис. 2)

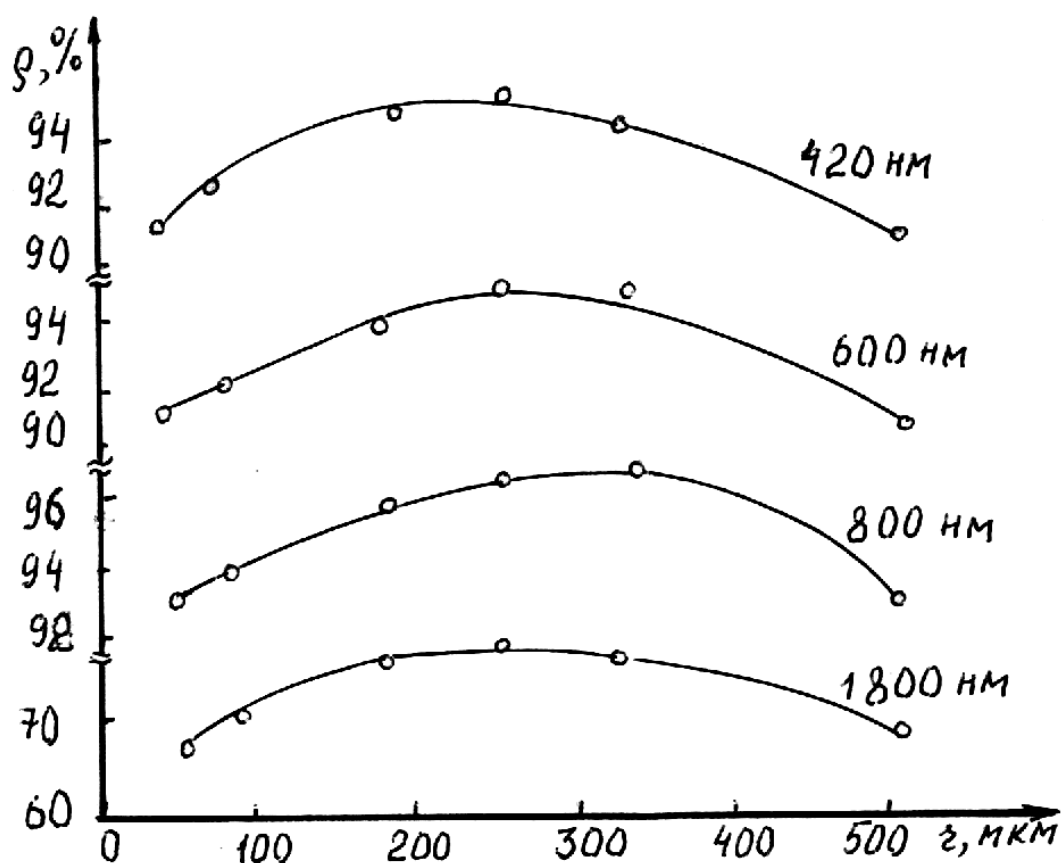


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения порошка ZnO от размеров гранул для различных длин волн.

Для объяснения появления максимума или – размерного эффекта нами предложена вероятностная модель рассеяния света частицами сферической формы, основанная на том, что имеется два источника рассеяния: плоской гранью (кристаллит размером r_A) и от отдельных центров рассеяния размером r_c . Выражение для показателя рассеяния отдельной частицы является суммой двух этих составляющих. Уменьшение Δr с ростом размера связано с тем, что для частиц меньшего размера плотность, а значит и количество (m) может возрасти. При размоле дефекты с границ зерен и рассеивающие центры – дислокации и полосы скольжения выходят на поверхность, что уменьшает относительную долю рассеяния гранью кристаллита и увеличивает долю рассеяния за счет микроскопических центров, а это ослабляет экстинкцию.

Зависимость интенсивности полос катодолюминесценции для ZnS: Ag,Cl тоже проходит через максимум, что связано с миграцией электронных возбуждений к поверхности зерна и безызлучательной рекомбинации их на поверхностных дефектах. С увеличением размера кристаллита число таких безызлучательных процессов падает и интенсивность катодолюминесценции растет. Так диффузионный пробег электронов по нашим оценкам составляет ~ 10 мкм, а глубина погашения падающего потока 4-5 мкм. Поэтому при размерах частиц $10 + 4 = 14$ мкм и более электроны от прямого потока не возбуждают достаточное количество активаторов свечения, расположенных преимущественно в приповерхностных областях, и интенсивность свечения при больших размерах кристаллитов падает.

Следующей составляющей диссипативной структуры являются приповерхностные слои отдельной частицы. При облучении порошков вблизи поверхности кристаллита образуется тонкий дефектный слой с оптическими свойствами, отличающимися от идеального. Задачи описания оптических свойств многослойных конструкций решены для плоскости с бесконечной границей. В нашем случае поверхность конечна, да еще имеет всевозможную направленность, поэтому модельное описание лучше производить на языке вероятностей. Рассмотрение частиц сферической формы с дефектным слоем толщиной Δr , в которой может быть как объемное, так и поверхностное поглощение, дает формулу для показателя поглощения частицы (K).

$$K = k_{v,i}\pi(1-B^2)B^3\left[1-\frac{1}{2}\exp(-x \cdot k_{s,d})(1-B^3)(1-B)\right] + \\ + k_{s,d}\pi B^2 \frac{1}{2}(1-B^3)(1+2B) \quad (3)$$

где $k_{v,i}$, $k_{s,d}$ – показатели поглощения объемной и поверхностной части кристаллита, x – толщина нарушенного, дефектного слоя, а B – отношение толщины слоя с дефектами к диаметру частицы.

Расчет показывает существование интервала размеров частиц с минимальной величиной K ($B = 0,8$), что позволяет сделать оценку оптимальности среднего размера кристаллита, для которого влияние наведенного дефектного слоя минимально. В работе сделаны расчеты K для кристаллитов кубической формы одинакового размера, и при наличии распределения частиц порошка по размерам.

Идея роста дефектного слоя в дальнейшем воплощена в модели деградации пигмента ZnO при облучении УФ-светом и электронами. Исходя из диффузионного механизма движения дырок $O^{\cdot-}$ к поверхности покрытия, наличия слоя органических радикалов на поверхности и образования центров поглощения в виде атомарных частиц Zn, получена модель и математическое выражение для интегрального коэффициента поглощения (Δa_s) в зависимости от оптических характеристик материала:

$$\Delta a_s = [1 - R_{ZnO} + g\Delta R] \left\{ 1 - \exp \left[-\theta_2 \cdot y - \theta_1 \left(V \cdot \Delta C \cdot \frac{2x_0 \cdot D \cdot E^n \cdot \varphi}{2x_0 \cdot D + E^n \cdot \varphi} \right) \right]^{1/2} t^{1/2} \right\}, \quad (4)$$

где $\Delta R = R_{Zn} - R_{ZnO}$ - изменение коэффициента отражения при облучении, θ_1 , θ_2 - коэффициенты экстинкции дефектного слоя и идеальной решетки, D – коэффициент диффузии кислорода, t – время облучения, ΔC - разность концентраций кислорода в облучаемом слое и в объеме, V - мольный объем, E - энергия облучаемых квантов света, φ - квантовый выход.

С использованием модели (4) по кинетическим кривым изменения a_s при облучении УФ-светом сделан прогноз деградации терморегулирующих покрытий на 5 и 10 лет. Недостатком данной модели является неявный учет формирования центров поглощения, которые проявляются через изменение величины экстинкции, а достоинство – присутствие коэффициента диффузии кислорода, изменение которого особенно вблизи поверхности может являться регулятором радиационной стойкости пигмента.

Сложность оценки адекватности модели заключается не только в том, чтобы оценить концентрацию центров поглощения, образующихся под действием облучения. Такие исследования проводились в ЛГУ коллективом под руководством Л.Л.Басова, но необходимо учесть влияние вакуума на исходные свойства. Изучение влияния степени вакуума на изменение спектров диффузионного отражения ранее не проводилось.

Наличие на поверхности твердых тел дефектов, органических и неорганических микропримесей, как показано в работах Фока и Ф.Ф.Волькенштейна, приводит к перестройке электронного строения валентных орбиталей, изменению энергетического уровня запрещенных зон и к появлению целого спектра поверхностных состояний, влияющих на физико-

химические и оптические свойства порошковых систем. Эти состояния связаны с наличием на поверхности трех слоев:

1. физически адсорбированных микропримесей;
2. хемосорбированных молекул и радикалов;
3. слоя, содержащего наведенные дефекты.

Изучение влияния десорбционных процессов на спектры диффузного отражения порошков ZrO_2 произведено на установке «Спектр – 1», для которых обнаружено существование двух максимумов для $\Delta\alpha_s$ при $P = 4,5$ и $P = 10^{-4}$ Па.

Данные максимумы связываются нами с образованием $F_{ц}$ в результате десорбции физически и химически связанной воды. Наведенные центры в процессе температурного обжига, как известно, исчезают, однако для порошков ZrO_2 нами впервые обнаружен эффект термически наведенных полос поглощения (рис. 3). После обжига при $270^\circ C$ на воздухе облученных потоком электронов образцов порошка ZrO_2 интенсивная полоса поглощения, соответствующая энергии $5,2$ эВ, исчезает, но появляются полосы при $E = 4,6$ и $4,8$ эВ. (Zr^{3+}), а также – широкая полоса поглощения в видимой части спектра.

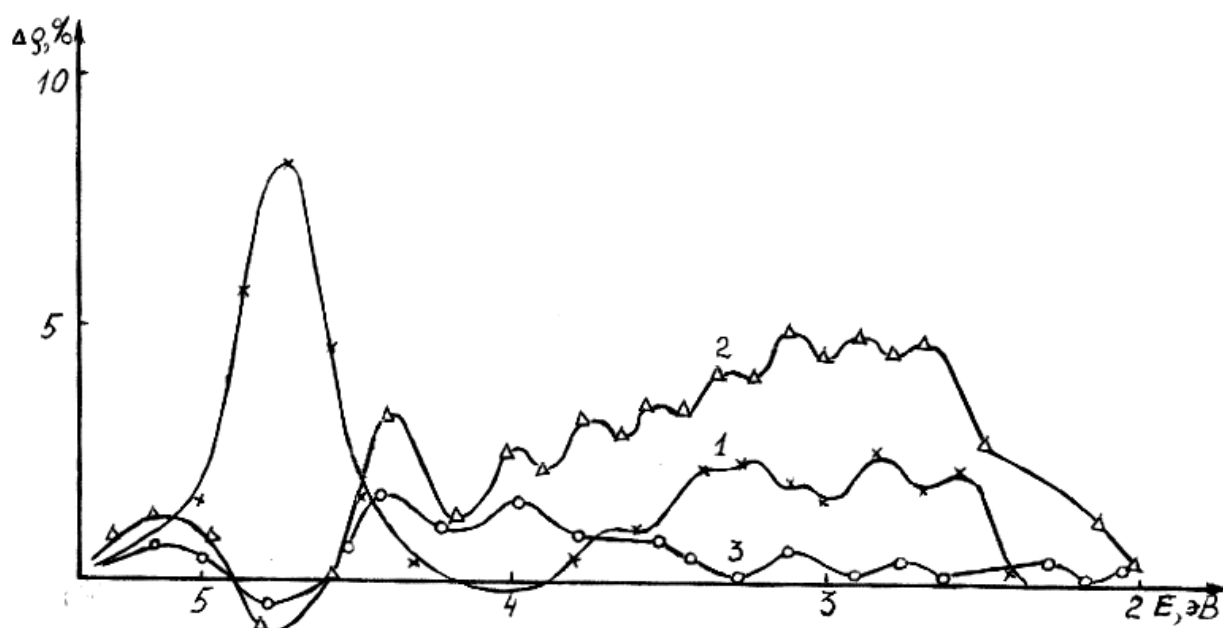


Рис.3. Разностные спектры диффузного отражения облученного электронами порошка ZrO_2 и выдержанного 20 мин в атмосфере ($\Delta\rho = \rho_{\lambda_{обл}} - \rho_{\lambda_{отж}}$) при температуре 250 (1), 270 (2) и 300 (3) $^\circ C$

Это связано с тем, что на поверхности частиц ZrO_2 образуются кристаллогидраты и аквакомплексы, препятствующие диффузии и адсорбции кислорода на поверхности. При $T > 300^0$ С вместе с удалением воды, что подтверждается пиками ДТА, происходит релаксация изменений решетки, наведенных облучением, и почти полное восстановление оптических свойств.

Таким образом, диссипативные структуры в виде зёрен и гранул, имеющих адсорбированные или наведенные слои, влияют на начальные величины ρ_λ пигментов. Не учёт их влияния на облучаемые при различных степенях вакуума пигменты приводит к завышенным значениям Δa_s и оценкам концентраций центров поглощения.

Рассмотрим, как это проявляется на радиационных свойствах порошков **на микроуровне**.

Расчет квантового выхода для люминофоров сделан нами, исходя из кинетических уравнений изменения концентрации ионизированных центров свечения вблизи поверхности, с учетом кинетики захвата электронов ловушками. При этом может осуществляться механизм индивидуального возбуждения электронно-дырочных пар или плазмонный механизм коллективного возбуждения (Социн Н.П.). Данные механизмы по-разному влияют на зависимость интенсивность свечения (I_o) от размера частиц и энергии (E_e).

$$J_0 = \frac{1}{2} j \cdot \sqrt{\frac{E_B \cdot r \cdot \rho \cdot \mu_a \cdot \alpha_1}{N_{па}} \cdot \left(1 - \frac{\omega_3}{\beta}\right)} \varphi(R) , \quad (5)$$

где j – относительная спектральная плотность излучения, E_B – энергия возбуждения, r - средний размер частиц порошка, ρ – плотность порошка, μ_a – молекулярный вес, α_1 – число актов ионизации в единице объема за секунду, $N_{па}$ - число электронов в зоне проводимости, $\varphi(R)$ – функция, учитывающая угол падения при зеркальном отражении кристалла люминофора, β - коэффициент рекомбинации, а ω_3 - вероятности захвата свободных электронов ловушками.

Формула (5) показывает, что интенсивность свечения люминесценции при индивидуальном возбуждении зависит от соотношения рассеянной (β) и поглощенной (ω_3) составляющих электронного возбуждения на микроуровне, и большей концентрации дефектов соответствует меньший квантовый выход и I_o . Но для дефектов в люминофорах имеется ещё одна особенность.

Впервые при облучении электронами ($E = 24$ эВ) люминофора $ZnS: Ag, Cl$ обнаружен эффект периодичности в чередовании наведенных полос поглощения по длине волны (рис.4), из которого видно наличие двух полос поглощения, имеющих максимум при 650 нм и - при 1350 нм. Возникает вопрос о природе этих полос поглощения.

Данный эффект связан не только с накоплением наведенных дефектов, но и их релаксацией при выходе на поверхность.

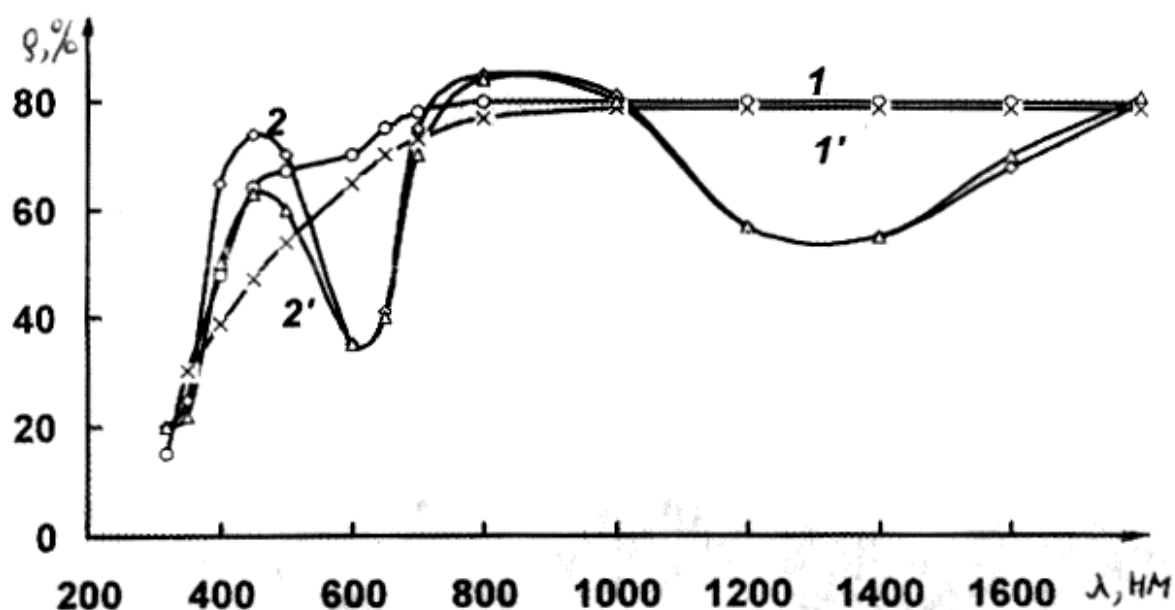


Рис.4. Спектры диффузного отражения порошков ZnS (1, 1') и ZnS-Ag (2, 2') до (1, 2) и после облучения электронами с энергией 24 кэВ потоком 10^{17} см^{-2} (1', 2')

Действительно, при облучении люминофора образуются электронные возбуждения и «горячие дырки», которые термализуются вблизи поверхности частиц порошка. Термализованные электроны приводят к увеличению числа безызлучательных переходов, а термализованные дырки дают дополнительные вакансии вблизи поверхности частиц, что способствует повышению концентрации центров поглощения. Исходя из предположения формирования из дефектов центров поглощения ($F_{\text{ц}} = 650 \text{ нм}$), записано дифференциальное уравнение энергетического баланса образующихся и релаксирующих дефектов (N) на расстоянии x от облучаемой поверхности:

$$\left(\frac{\partial^2 N}{\partial E^2} \right)_x = \frac{AK}{d} \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_E, \quad (6)$$

где d – удельный вес, A , K – константы, характеризующие облучаемый материал, E – энергия облучения.

Из уравнения (6), которое после небольших преобразований сводится к уравнению параболического типа, получено решение качественно правильно описывающее экспериментально обнаруженную на рис. 4 зависимость.

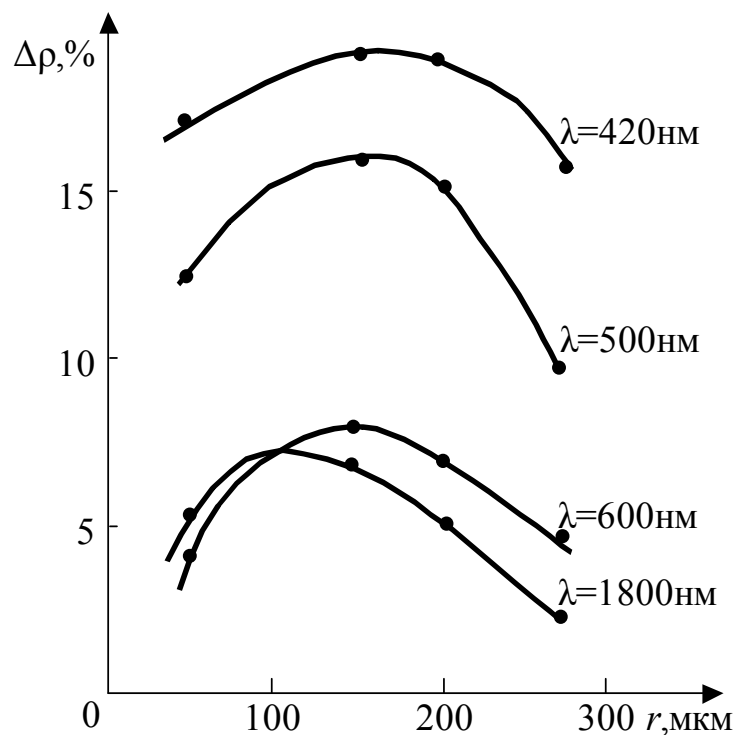


Рис.5. Зависимость $\Delta\rho$ порошков ZnO после облучения электронами ($E = 30 \text{ кэВ}$, $\Phi = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) от размеров гранул

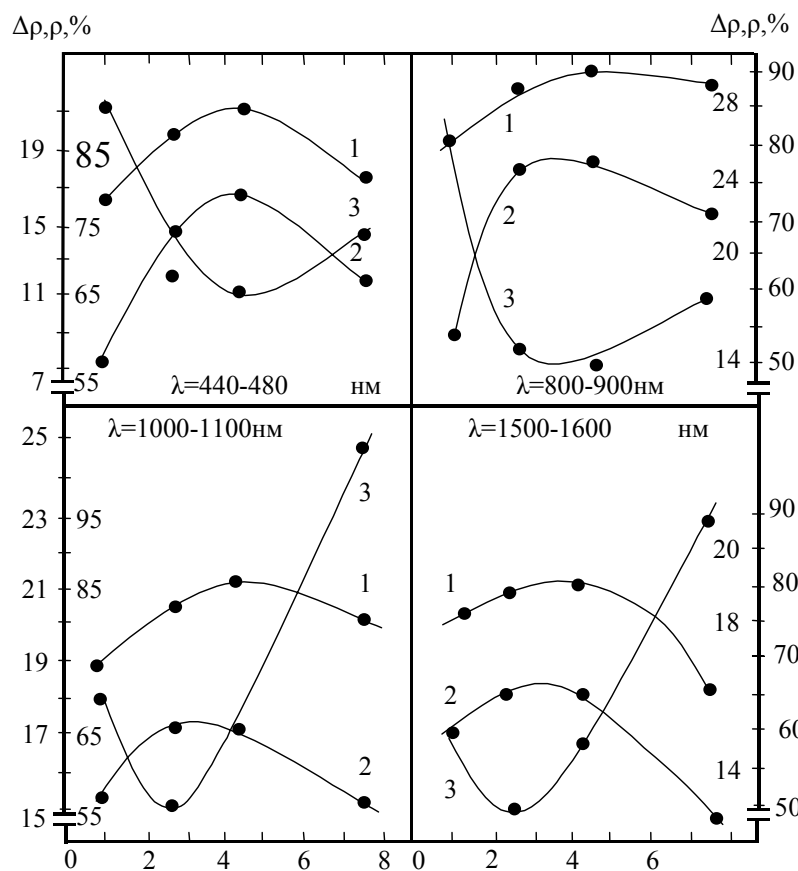


Рис.6. Зависимость ρ до облучения (1) и после облучения (2) электронами (30 кэВ , $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ от среднего размера зерен порошка TiO_2

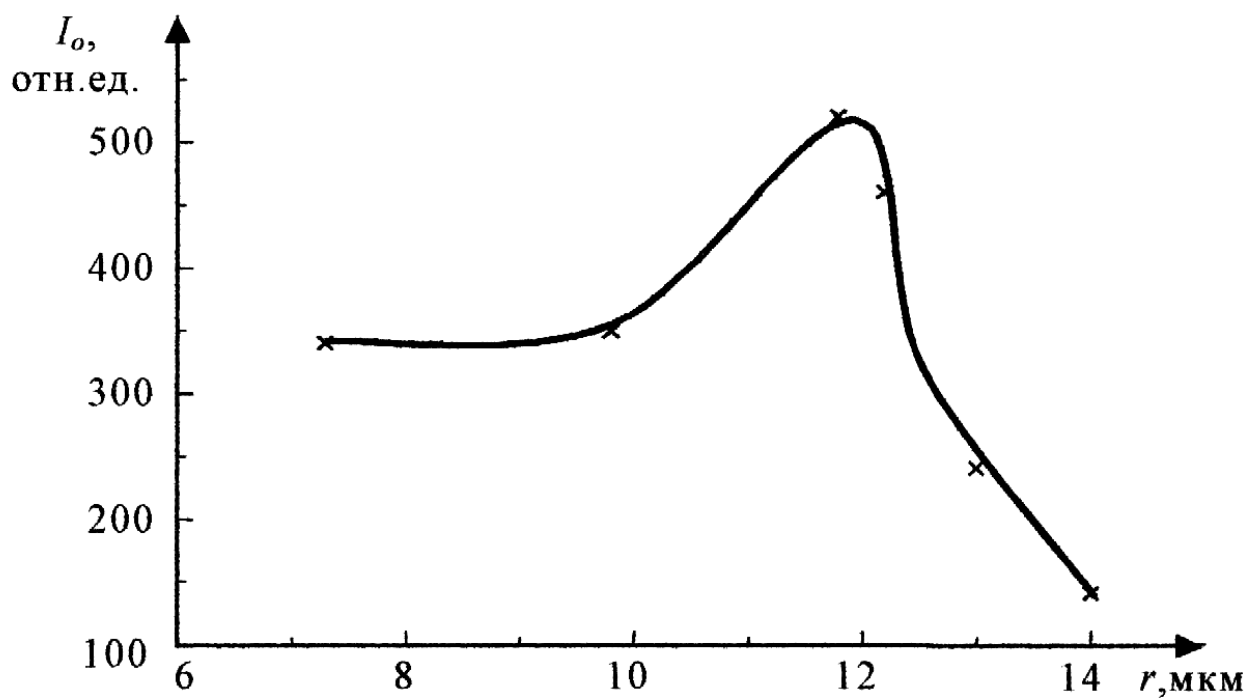


Рис. 7. Зависимость интенсивности катодолуминесценции от среднего размера частиц порошка (Zn,Cd)S:Cu,Al в максимуме полосы излучения $\lambda = 550$ нм

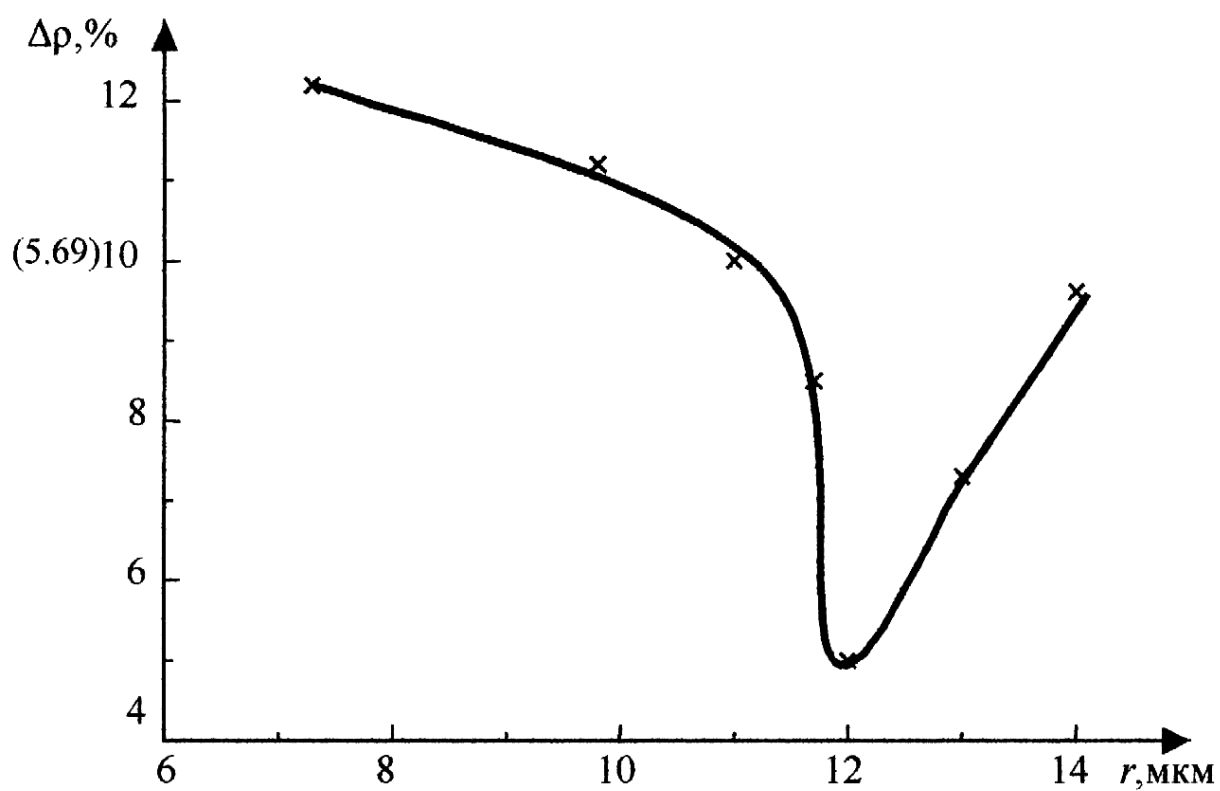


Рис.8. Зависимость $\Delta\rho$ от среднего размера частиц порошка (Zn,Cd)S:Cu,Al в максимуме полосы поглощения $\lambda = 460$ нм

Присутствие начальных биографических дефектов влияет на радиационную стойкость пигментов. Это проверено на нескольких видах порошков оксидов и люминофоров в различных диапазонах изменения размеров гранул и кристаллитов. Отличие их оптических свойств состоит в том, что гранулы имеют большую величину σ и меньшее k , а кристаллиты наоборот – меньшую величину σ и большее k .

На рис.5 представлены экспериментально полученные зависимости $\Delta\rho$ для порошка ZnO в зависимости от размеров гранул после облучения. Максимальное значение $\Delta\rho$ находится в области размеров 100 – 300 мкм, а минимальное – в области 50 и 300 мкм. В последнем случае это соответствует максимальной отражательной способности необлученного образца, имеющего минимальное количество биографических дефектов (рис.2).

Для пигмента TiO₂ (рис. 6) величина $\Delta\rho$ после облучения электронами имеет вид зависимости с максимумом, расположенном в том же диапазоне размеров кристаллитов, что и для исходного порошка.

Выясним, с чем это связано. Согласно известным представлениям в частицах пигментов имеется объемное и поверхностное поглощение. Если предположить, что то и другое определяется однотипными дефектами или центрами поглощения ($F_{\text{ц}}$), количество таких центров пропорционально объёму $V = r^3$, а количество поверхностных центров $\sim S_{\text{уд}}$, которая $\sim 1/r$. Следовательно, сумма двух составляющих может иметь максимум, выраженный зависимостью представленной на рис. 6. Для разнотипных центров пропорциональность объёму сохранится, но для поверхностного поглощения будет иметь значение их концентрация в дефектном слое.

Изменение относительной интенсивности свечения J_0 для люминофора ZnS: Ag,Cl показывает падение радиационной стойкости с уменьшением размера частиц. Для состава J₂O₂ S: Eu (красный) зависимость J_0 от размера частиц имеет экспоненциальный характер. Для люминофора (Zn, Cd)S: Cu, Al (зелёный) (рис. 7) экспоненциальный вид характерен лишь для начального участка и имеется максимум при $r = 12$ мкм, который хорошо коррелирует с величиной минимума $\Delta\rho$ (рис. 8).

Известно, что интенсивность свечения связана с концентрацией ловушек и с эффектом активаторной люминесценции (В.Э.Алукер). В таком случае для ловушек вблизи поверхности относительная интенсивность $(\Delta J/J) \sim 1/r$, а активаторная люминесценция $\sim r^3$ или объёму частиц. При некотором размере частиц возникает максимальное значение J_0 , которое коррелирует с минимумом для $\Delta\rho$, что видно из рис.7 и 8. Подобные же заключения следуют из предлагаемых моделей оптической деградации, рассмотренных для люминофоров (ΔJ) и пигментов ($\Delta\rho$), которые зависят от концентрации исходных и наведенных при облучении порошковой системы дефектов.

Следовательно, дефекты, микропримеси, слои на поверхности частиц порошка и сами агломерированные частицы, образующие диссипативную структуру, влияют не только на начальные оптические свойства, но и на радиационную стойкость пигментов и люминофоров.

Следующим этапом экспериментальной части исследования является разработка способов модифицирования пигментов светоотражающих покрытий и силикатных материалов.

Результаты исследований и анализ литературных данных позволяют сформулировать следующую последовательность этапов при разработке пигментов с повышенной радиационной стойкостью.

1. Нахождение области размеров порошковой системы с оптимальной диссипативной структурой с использованием термодинамического критерия по величине λ и размерного эффекта –определение области размеров частиц с максимальным значением ρ_λ .
2. Выбор модификаторов с максимальной устойчивостью к действию излучения и минимальной рассеивающей способностью на границе контакта зерен.

Исходя из резистивного подхода, модификатор должен быть устойчивым к излучению, что означает наличие большого энергетического барьера, который может выражаться через энергию образования дефектов при облучении. Рассчитанные значения энергий дефектов по Френкелю, по Шоттки для оксидов показывают, что для дефектов типа Шоттки наибольший барьер имеет SiO_2 ($E = 10,7$ эВ) и наименьшую величину имеют CaO , MgO ($4 - 5$ эВ). Полученные величины сравнимы с литературными данными.

Следующий метод основан на теории Гуревича - Кубелки - Мунка , из которой следует зависимость коэффициента отражения от изменения показателя рассеяния, а также диэлектрических свойств материала (ϵ_n ϵ_m – пигмента и модификатора). При этом, если величина рассеивающей способности порошковой системы ΔS изменяется (средний размер частиц системы пигмент–модификатор постоянен), то это влияет на диффузное и зеркальное отражение

$$\Delta R = B \left(\frac{\epsilon_m + \epsilon_n}{\epsilon_m - \epsilon_n} \right)^2 \Delta S , \quad (7)$$

где ΔR – коэффициент отражения рассеивающей системы. Так как с увеличением коэффициента поглощения (a_s), падает коэффициент диффузного отражения, связанный с ΔR , то из (7) следует обратно пропорциональная зависимость величины деградации (Δa_s) от ΔS , что наблюдается в эксперименте (рис. 9) для порошка ZrO_2 после облучения УФ-светом с дозой равной 170 эквивалентных солнечных суток, модифицированного различными добавками

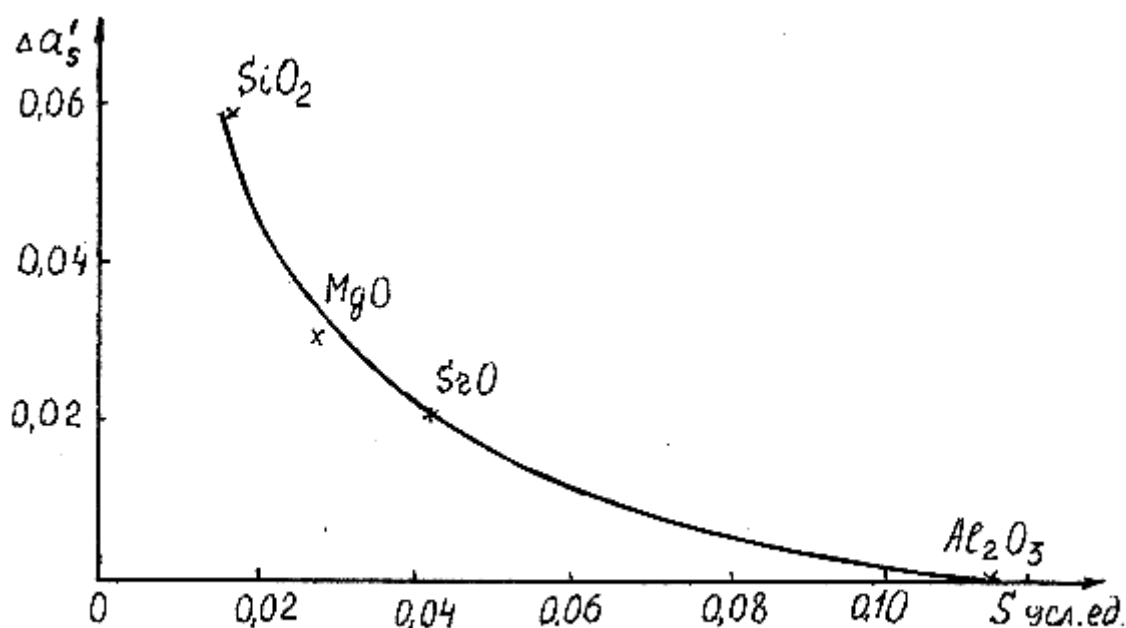


Рис. 9. Зависимость деградации ZrO_2 от обратной величины рассеяния (S)

3. Создание порошковой системы пигмент–модификатор с оптимальной начальной рассеивающей способностью для сохранения свойств диссипативной структуры исходного пигмента.

При этом предполагается неизменность начального светового потока, поглощенного порошковой системой, при добавлении частиц модификатора кубической формы (т.е. постоянства светорассеяния) и условие наиболее полного обволакивания каждой частицей пигмента одним слоем модификатора, так, чтобы контакт между частицами и слоями был плоскостями, а заполнение объема частицами – максимальным.

$$\left. \begin{aligned} \frac{r_m}{r_n} &= \frac{c_m}{A} \\ \text{где } A &= K_y \cdot \frac{\rho_m}{\rho_n} \\ \frac{r_n}{r_m} &= \frac{N}{3} \\ r_n^2 \cdot r_m &= B \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Результатом выражения данных условий является система уравнений (8), в которой r_n , r_b , c_b -- размеры частиц пигмента и модификатора, и концентрация пигмента соответственно, а A , B – константы.

Её решение позволяет рассчитывать параметры модельной порошковой системы пигмент–модификатор для частиц кубической или сферической форм.

4. Для выбора модификатора, обеспечивающего нейтрализацию или аннигиляцию образующихся центров окраски и дальнейшее повышение радиационной стойкости следует учесть трансформационные свойства модификатора по преобразованию энергии падающего излучения, в химические или фазовые превращения. Они могут быть выражены в виде последовательных цепочек химических реакций, активируемых излучением. Роль SiO_2 в этом случае сводится к образованию мостикового иона SiO^{2-}_3 , который под влиянием облучения реагирует с ионами Zr^{3+} , уменьшая соответствующую полосу поглощения в области 290 нм. Кроме того, в результате облучения образуются долгоживущие дырки $(\text{O}^-)^*$ и промежуточные радикалы, участвующие в реакции полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Особенностью $(\text{O}^-)^*$ является их диффузия по поверхности частицы диоксида циркония, что приводит к нейтрализации части F_c в результате аннигиляции дырок и уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 460 нм.

5. Обеспечение достаточного числа химических контактов в системе пигмент – модификатор. Для этого на конечном этапе разработки для оптимизации гранулометрического состава пигмента и модификатора использовали метод планирования эксперимента, при помощи которого подбирали параметры начальной порошковой системы и температуру синтеза композиционного пигмента.

Для разработки составов стекол – замедлителей и аккумуляторов γ - излучения в настоящее время применяется лишь резистивный подход. Метод модифицирования для получения радиационностойких силикатных материалов сводится к созданию в матрице диссипативных структур. Эти структуры появляются из-за различия кристаллохимических позиций отдельных ионов в стекле для таких веществ как пироксены и их твердые растворы ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$).

Действительно, из кристаллохимии пироксенов известно, что вследствие широкого изоморфизма ионы Al^{3+} , Fe^{3+} могут занимать как тетраэдрическую, так и октаэдрическую позиции, что характеризует их двойственную природу стеклообразователей и модификаторов. Эксперименты с трехкомпонентными стеклами (Торопов И.А., Хотимченко В.С.) показали, что при уменьшении концентрации Al_2O_3 ниже 10 масс.% в стекле наблюдаются структурная перестройка и переход ионов $[\text{AlO}_4]^-$ в $[\text{AlO}_6]^{3-}$.

Кристаллохимические формулы синтезируемых пироксенов представлены в табл.1, из которых видна теоретическая возможность перераспределения ионов в исходных структурных позициях. Данные табл.1 свидетельствуют о примерно равных количествах тетраэдрических позиций ионов Si^{4+} и Al^{3+} в синтезированных стеклах. Это подтверждается наличием симметричных и

Таблица 1 - Кристаллохимические формулы синтетических пироксенов

№ П/ П	Кристаллохимические формулы синтетических пироксенов
1	$(\text{Ca}_{0,57} \text{Na}_{0,39} \text{K}_{0,04})_{1,00} (\text{Mg}_{0,1} \text{Fe}^{2+}_{0,21} \text{Fe}^{3+}_{0,16} \text{Mn}_{0,01} \text{Ti}_{0,01} \text{Al}_{0,52})_{1,01} (\text{Si}_{1,67} \text{Al}_{0,33})_{2,00} \text{O}_6$
2	$(\text{Ca}_{0,68} \text{Na}_{0,04} \text{K}_{0,02})_{1,00} (\text{Mg}_{0,42} \text{Fe}^{2+}_{0,22} \text{Fe}^{3+}_{0,11} \text{Mn}_{0,01} \text{Ti}_{0,01} \text{Al}_{0,54})_{1,30} (\text{Si}_{1,72} \text{Ti}_{0,06} \text{Al}_{0,21})_{2,00} \text{O}_6$
3	$.(\text{Ca}_{0,98} \text{Na}_{0,10} \text{K}_{0,05})_{1,08} (\text{Mg}_{0,19} \text{Fe}^{2+}_{0,09} \text{Fe}^{3+}_{0,05} \text{Mn}_{0,01} \text{Cr}_{0,01} \text{Al}_{0,32})_{0,87} (\text{Si}_{1,62} \text{Ti}_{0,03} \text{Al}_{0,36})_{2,00} \text{O}_6$
4	$(\text{Ca}_{1,16} \text{Na}_{0,10} \text{K}_{0,06})_{1,12} (\text{Mg}_{0,25} \text{Fe}^{2+}_{0,10} \text{Fe}^{3+}_{0,24} \text{Mn}_{0,02} \text{Cr}_{0,06} \text{Al}_{0,13})_{0,78} (\text{Si}_{1,60} \text{Ti}_{0,02} \text{Al}_{0,38})_{2,00} \text{O}_6$
5	$.(\text{Ca}_{0,86} \text{Na}_{0,31} \text{K}_{0,09})_{1,28} (\text{Mg}_{0,22} \text{Fe}^{2+}_{0,02} \text{Fe}^{3+}_{0,15} \text{Mn}_{0,01} \text{Cr}_{0,08} \text{Al}_{0,33})_{0,76} (\text{Si}_{1,86} \text{Ti}_{0,04} \text{Al}_{0,10})_{2,00} \text{O}_6$

асимметричных колебаний кремнекислородного тетраэдра, наблюдаемых в полосах поглощения ИК – спектров данных стекол.

Ионы железа в стеклах пироксенового состава также могут иметь различную координацию. Для выяснения данного вопроса подходят методы, регистрирующие зарядовое состояние ионов. Наиболее чувствительным к концентрации ионов переменной валентности является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Съемку спектров ЭПР производили на радиоспектрометре «Рубин» на рабочей частоте 9,4 кГц с относительной разрешающей способностью $5 \cdot 10^{-4}$, при двух модуляциях магнитного поля 100 Гц и 100 кГц и точностью определения сигнала $\pm 10\%$.

Эксперимент показал наличие двух резонансных линий при $g = 2,07$ и $g = 4,27$. Так как ион Fe^{2+} не является парамагнитным, он не дает сигналы ЭПР при $T > 77 \text{ К}$, а наблюдаемые две резонансные линии могут быть связаны с ионами Ti^{4+} или Fe^{3+} . Анализ табл. 1 показывает, что концентрация Ti^{4+} на порядок и более меньше, чем Fe^{3+} , поэтому и соответствующий сигнал от Ti^{4+} , также будет на порядок меньше, что доказывает присутствие Fe^{3+} в тетраэдрической позиции.

Изменение конфигурации кислородсодержащих ионов под влиянием γ - излучения приводит к уменьшению термических и зарядовых напряжений в силикатных материалах пироксенового состава. Аналогичными способностями под влиянием γ - излучения изменять свою координацию обладают и другие ионы такие, как La^{3+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , которые также образуют диссипативные структуры и могут повышать радиационную стойкость стекла. Это свойство позволяет формировать специальные стеклообразующие составы для утилизации активных отходов.

При помощи данной схемы разработаны составы и способ получения нескольких стеклокристаллических материалов на основе пироксеновых растворов, устойчивых к γ - излучению.

Выводы по работе

1. Радиационная стойкость исследуемых материалов определяется соотношением поглощенной и рассеянной энергии падающего излучения на макро-, мезо- и микроскопических уровнях. При этом энергетические потоки, поглощенные атомами кристаллической решетки, способствуют образованию дефектов и центров поглощения, а потоки рассеянной энергии при наличии диссипативных структур приводят к формированию каналов диссипации, по которым происходит релаксация наведённых дефектов и механических напряжений в материале.

Характеристиками диссипативных структур являются следующие свойства материалов:

-- на макроуровне – приращение энтропии, величина которой рассчитана для ряда оксидов, и коэффициент экстинкции, оценка которого возможна по показателям рассеяния и поглощения с учетом функции распределения частиц по размерам;

-- на мезоуровне – количество рассеивающих центров на грани отдельной частицы порошка и удельная поверхность, выполняющая функцию долинных стоков для дефектов, формирующихся в ходе облучения. В ходе работы изучена морфология частиц пигментов и найдены состояния порошковой системы, соответствующие условиям максимального рассеяния для кристаллов кубической и сферической форм;

-- на микроуровне концентрация центров рассеяния в форме оксидных тетраэдров металлов в высших степенях окисления для силикатных материалов и концентрация ловушек, гасящих электронные возбуждения вблизи зоны проводимости. В работе получена формула квантового выхода люминесценции в зависимости от концентрации ловушек вблизи зоны проводимости и - свободных электронов.

Вследствие образования естественных диссипативных структур в порошковых системах может возрастать скорость диффузионных процессов особенно на поверхности. Поэтому можно ввести динамический критерий радиационной стойкости.

2. Динамическим критерием радиационной стойкости исследуемых материалов является отношение скорости роста дефектной структуры и релаксации энергетических возбуждений на различных уровнях:

■ на макроуровне интегральной характеристикой дефектной структуры является функция энтальпии в S-представлении, а способность к релаксации может быть оценена при помощи параметра (λ), отражающего внутренние степени свободы начального состояния термодинамической системы. В работе рассчитаны значения (λ) для ряда оксидов и найдена обратно пропорциональная зависимость между λ и радиационной стойкостью люминофора ZnS: Ag,Cl;

■ на мезоуровне радиационная стойкость определяется свойствами и соотношением толщины внешнего адсорбционного слоя и внутреннего, наведённого во время облучения. Диэлектрические свойства адсорбционного слоя отличаются от поверхностных свойств частиц порошка. В этом слое появляются дополнительные центры рассеяния и поглощения, определяемые составом атомов и молекул, что приводит к изменению поглощения или просветлению полос в видимой или ИК-области спектра. В ходе экспериментального изучения данного явления на примере порошка ZrO_2 предложена вероятностная модель рассеяния и поглощения света с учетом роста приповерхностного слоя. Данная модель

имеет две составляющие: рассеяние на отдельной грани ($\sigma \sim r^3$) и рассеяние на отдельных центрах ($\sigma \sim 1/r$). Из суммирования показателей рассеяния и поглощения получается максимум или минимум на зависимостях $\Delta\rho$ от размеров частиц для различных длин волн. Данный эффект экспериментально подтвержден на порошках оксидов ZnO, ZrO₂, TiO₂;

- на микроуровне радиационная стойкость определяется условиями равновесия между ростом концентрации центров поглощения в результате движения электронных возбуждений и “горячих дырок” и их релаксацией. Более эффективно релаксация носителей происходит, если вблизи поверхности пигмента находится модификатор, частично трансмутирующий падающее излучение и нейтрализующий часть образующихся центров поглощения. В связи с этим выработано несколько подходов и рекомендаций для выбора состава модификаторов.

3. Выбор модификатора для оксидных пигментов связан с его повышенной радиационной стойкостью и возможностью формирования дополнительных каналов диссипации энергии в результате фазовых превращений или химических реакций на границах зерен. Модификатор должен представлять собой вещество, способное частично восстанавливать нарушенный при облучении кристаллической решетки приповерхностный слой материала. Для аннигиляции части образующихся в пигменте центров поглощения для оксидов он должен выполнять роль донора ионов (O⁻).

4. Выбор оптимального размера частиц порошков определяется исходным количеством биографических дефектов, образующихся в ходе начальной технологической обработки. При размоле порошка и уменьшении среднего размера частиц может происходить рост, появление минимума или падение интенсивности люминесценции, увеличение показателя поглощения и соответствующий рост $\Delta\rho_\lambda$. При этом чем меньше изменение $\Delta\rho_\lambda$ в ходе облучения, тем меньше изменение отношения конечной и начальной интенсивности люминесценции, что связано с меньшей плотностью ассоциативных центров и дефектов различной структуры. Минимальное значение $\Delta\rho_\lambda$ после облучения и максимум коэффициента диффузного отражения начального порошка находятся в одном и том же интервале размеров частиц.

5. Практическое приложение результатов исследований позволяют сформулировать следующую последовательность этапов при разработке пигментов с повышенной радиационной стойкостью:

- по термодинамическому или гранулометрическому критериям нахождение области размеров порошковой системы с оптимальной начальной диссипативной структурой;
- выбор модификаторов с максимальной устойчивостью к действию данного вида излучения (максимальная энергия образования дефектов,

максимальная вариация энтропии) и минимальной рассеивающей способностью на границе контакта зерен;

- создание порошковой системы пигмент–модификатор с оптимальной начальной рассеивающей способностью путем расчета параметров модели обволакивания зерен и экспериментального подбора химического, гранулометрического состава и оптических свойств;
- выбор модификатора, обеспечивающего нейтрализацию части образующихся центров поглощения, на основе изучения процессов взаимодействия на границе фаз пигмент-модификатор под действием падающего потока излучения;
- создание оптимальной диссипативной структуры и обеспечение достаточного числа химических контактов в системе пигмент–модификатор путем отработки окончательного варианта композиции покрытия с использованием метода многофакторного планирования эксперимента.

6. В результате проведенных исследований разработаны:

- порошки люминофоров с повышенной радиационной стойкостью к действию ускоренных электронов на 7 – 12 %;
 - пигмент для светоотражающих покрытий на основе ZrO_2 , модифицированный оксидом кремния, и способ его получения с повышенной стойкостью к действию УФ-излучения на 50 – 100 %;
 - стеклокристаллические материалы пироксенового состава с повышенной стойкостью к γ -излучению
- по сравнению с ранее известными составами

Данные разработки реализованы в 13 авторских свидетельствах и патентах на изобретения.

Перечень работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Савельев Г.Г., Михайлов М.М., Владимиров В.М., Дворецкий М.И. Действие УФ-излучения и ускоренных электронов на окись цинка, содержащую органические примеси // Химия твердого тела. – Кемерово: Изд-во КемГУ, 1980. - С. 144 – 151.
2. Савельев Г.Г., Владимиров В.М., Михайлов М.М., Наумов С.Ф. и др. К вопросу о механизме фотолиза и радиолиза адсорбированных органических молекул на окиси цинка // Рук. Деп. В ОНИИТЭХИМ № 523 хп – Д80, 17 с.
3. Савельев Г.Г., Владимиров В.М., Наумов С.Ф., Михайлов М.М. и др. Прогнозирование оптической деградации покрытий на основе окиси цинка // Рук. Деп. В ОНИИТЭХИМ № 524 хп – Д80, 8 с.

4. Владимиров В.М. Термодинамические потенциалы на примере оксидных систем. // Синтез и исследование новых вяжущих и композиционных материалов на основе оксидных систем. - Томск, Изд. ТГУ, 1991. - С. 4 – 10.
5. Владимиров В.М. Термодинамические потенциалы и уравнения состояния // Физико-химические исследования новых конструкционных материалов. - Томск, Изд-во СО РАН, 1988. - С.8 – 13.
6. Владимиров В.М. Энтропическое уравнение состояния. Термодинамические потенциалы и уравнения состояния // Физико-химические исследования новых конструкционных материалов. - Томск, Изд-во СО РАН, 1988. - С. 22 – 26.
7. Владимиров В.М. Преобразования Лежандра и инварианты термодинамического состояния. // Конструкционные материалы и покрытия с демпфирующей структурой. - Томск, Изд-во СО РАН, 1990. – С.27 – 33.
8. Владимиров В.М. Собственные параметры состояния и термодинамические функции. // Конструкционные материалы и покрытия с демпфирующей структурой. - Томск, Изд-во СО РАН, 1990. - С. 40 – 46.
9. Владимиров В.М. Термодинамические функции состояния и химические потенциалы гомогенных систем. // Конструкционные материалы и покрытия с демпфирующей структурой. - Томск, Изд-во СО РАН, 1990. – С. 89 – 100.
10. Wladimirov W.M. Model for prognostic of light reflection coating optical properties // Radiation Resistance of Materials in Space Environment. Obninsk, 1993. - P.45.
11. Wladimirov W.M., Gorbacheva V.V., Kedrin S.Yu. Light reflection coatings on the basis zirconium oxide. // Radiation Resistance of Materials in Space Environment. Obninsk, 1993. - P.56.
12. Michailov M.M., Vlasov V.A., Wladimirov W.M. Optical properties of ZnS powder and luminophores irradiated by electrons // The second Russian Korean international symposium on science and technology (KORUS – 98). - Tomsk : TPU, 1998. - P. 73.
13. Wladimirov W.M., Michailov M.M. Mathematical simulation and optimisation on optical properties of light reflecting on the basis zirconium oxide. // The second Russian Korean international symposium on science and technology (KORUS – 98). - Tomsk , TPU, 1998, - P.29.
14. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Сенько И.В. Изменение свойств анодированных покрытий на алюминии при облучении электронами // Труды V111 Межнародного совещания “Радиационная физика твердого тела “. - М.:Изд-во МГИЭМ, 1998. - С. 633 – 640.
15. Владимиров В.М., Михайлов М.М. Отражающее покрытие для

- космических аппаратов на основе диоксида циркония, модифицированного SiO_2 // Перспективные материалы, 1999, №3. - С.19 – 23.
16. Михайлов М.М., Владимиров В.М. Влияние оксидов тяжелых металлов на процесс деградации ZrO_2 // Перспективные материалы, 1999, № 5. - С. 21 – 24.
 17. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. Оптические свойства ZnS и $\text{ZnS} - \text{Ag}$ и их изменение при облучении электронами // Физика и химия обработки материалов, 1999, №.5. - С. 13 – 17.
 18. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. Влияние гранулометрического состава на оптические свойства порошков на основе ZnS // Известия вузов, сер. Физика, 1999, № 7. - С. 92 – 95.
 19. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. О размерном эффекте в радиационном материаловедении // Известия ТПУ. - Томск, Изд. ТПУ, 2000, т. 303, вып. 2. - С. 191 – 225.
 20. Михайлов М.М., Владимиров В.М. Эффект термической дестабилизации оптических свойств ZrO_2 , облученного электронами. // Поверхность, 2000, № 8. - С. 49 – 52.
 21. Михайлов М.М., Владимиров В.М. Влияние температуры на стабильность оптических свойств ZrO_2 после действия электромагнитного излучения и электронов // Физика и химия обработки материалов, 2001, №.3. – С. 12 – 15.
 22. Владимиров В.М., Михайлов М.М., Горбачева В.В. Пигмент для светоотражающих покрытий. Пат. № 2144932 SU.
 23. Владимиров В.М., Михайлов М.М. Способ получения модифицированного пигмента на основе ZrO_2 . Пат. № 2157821 SU.
 24. Владимиров В.М., Михайлов М.М., Власов В.А. Пигмент на основе диоксида титана для светоотражающих покрытий. Пат. № 2158282 SU.
 25. Владимиров В.М., Михайлов М.М. Способ выбора модификатора для светоотражающих покрытий. Пат. № 2160295 SU.
 26. Михайлов М.М., Владимиров В.М. Модификатор для светоотражающих покрытий на основе диоксида циркония. Пат. № 2160294 SU.
 27. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. Способ получения пигмента на основе оксисульфида иттрия. Пат. № 2167182 SU.
 28. Михайлов М.М., Владимиров В.М. Способ получения пигмента для светоотражающих покрытий на основе диоксида циркония. Пат. № 2175589 SU.
 29. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. Способ получения пигмента для люминофорных покрытий на основе сульфида цинка. Пат. № 2182162 SU.
 30. Michailov M.M., Vladimirov V.M., Vlasov V.A. Effect of luminophore grain size on stability against action of electrons. // V Russian-Chinese International Symposium “Advanced Materials and Processes”, Baikalsk, 1999. P.149 – 150.

31. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Сенько И.В. Способ получения диоксида титана, устойчивого к действию излучения. Положительное решение к выдаче патента на изобретение от 28.11.2002 по заявке № 2001114487/12 (015177).
32. Мананков А.В., Владимиров В.М., Бабанский И.Д., Яковлев В.М. Некоторые особенности кристаллизации петругигических расплавов // Вопросы минералогии и геохимии эндогенных месторождений Алтае-Саянской области. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. - С. 121 – 124.
33. Мананков А.В., Владимиров В.М., Бабанский И.Д., Яковлев В.М. и др. Кинетические и термодинамические факторы процессов минералообразования в метасиликатных системах. // Вопросы минералогии и геохимии эндогенных месторождений Алтае-Саянской области. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. - С. 125 – 129.
34. Мананков А.В., Владимиров В.М. К термодинамике силикатообразования на примере петругигических систем. // Вопросы минералогии и геохимии эндогенных месторождений Алтае-Саянской области, Томск: Изд. ТГУ, 1977. - С. 137 – 150.
35. Мананков А.В., Бабанский И.Д., Владимиров В.М., Строителев А.Д. Стеклокристаллический материал. А.с. № 518474 SU.
36. Мананков А.В., Яковлев В.М., Бабанский И.Д., Владимиров В.М. и др. Каменное литьё и способ его получения. А.с. № 546590 SU.
37. Мананков А.В., Бабанский И.Д., Владимиров В.М., Строителев А.Д. Стекло для ситаллов. А.с. № 594704 SU.
38. Мананков А.В., Яковлев В.М., Владимиров В.М., Строителев А.Д. Стекло для ситалла и способ его получения. А.с. № 646576 SU.
39. Мананков А.В., Яковлев В.М., Владимиров В.М., Бабанский И.Д. Экспериментальное исследование условий кристаллизации петругигических расплавов и стёкол. - Томск, Изд. ТГУ, 1976. - 202 с.

Уважаемый Станислав Фокиевич !

Прошу прощение за задержку ответа из-за подработки автореферата, экземпляр которого выслан в вашу организацию. Согласно предварительной договоренности с М.М.Михайловым посылаю Вам на рассмотрение заготовку для отзыва.

Проблема создания радиационностойких неорганических пигментов и покрытий имеет следующие аспекты: создание новых материалов, разработка методов испытаний пигментов и покрытий, прогнозирование стойкости к воздействию оптических свойств.

Диссертация В.М.Владимирова, выполненная на тему «Влияние электромагнитного излучения и потоков электронов на оптические свойства порошков белых пигментов, люминофоров и силикатных материалов» посвящена вопросам разработки составов для повышения радиационной стойкости пигментов ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , люминофоров ZnS: Ag, Cl , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S: Eu}$, $(\text{Zn, Cd})\text{S: Cu, Al}$ и силикатных материалов пироксенового состава.

Указанные материалы имеют применение в качестве составляющих пигментов терморегулирующих покрытий (ТРП) космических летательных аппаратов, светоизлучающих покрытий кинескопов телевизионных приёмников и веществ для утилизации активных отходов.

Актуальность темы работы связана с тем, что в связи с длительностью работы ТРП в космическом пространстве к ним предъявляются особые требования как по начальным значениям коэффициента поглощения и излучения, так и по деградации данных свойств ($\Delta\alpha_s$) под действием космического излучения (УФ- света, потоков электронов и протонов).

И довольно узкий круг материалов выдерживает длительное нахождение в космосе с малой величиной $\Delta\alpha_s$. За последние 10 лет в нашей стране практически отсутствуют широкомасштабные разработки по ТРП. Это связано не только с недостаточным количеством материальных средств, но сложностью самой проблемы и отсутствия четких принципов для технологических разработок.

Для решения данной проблемы в диссертации предлагается подход регулирования начальной концентрации дорадиационных дефектов в частицах порошка, способ модифицирования и создания диссипативных структур для композиционного порошка пигмента за счет обволакивающих слоёв вещества-модификатора.

Выдвинутые идеи изучены путем экспериментальных исследований морфологии порошков и их функций распределения и модельного описания порошковой системы пигмент – модификатор.

Научной новизной работы следует считать выдвинутые автором критерии радиационной стойкости в виде отношения поглощенной и рассеянной

энергии на различных структурных уровнях и равновесие между скоростью накопления и релаксации наведенных при облучении дефектов.

Практическое значение имеют критерии по выбору модификатора: по энергии активации (образования) дефектов и термодинамический критерий вариации энтропии.

Такого рода критерии наряду с внутренней энергией кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны для полупроводников позволяют производить отбор модификаторов при разработке новых пигментов и модификаторов для ТРП.

Для доказательства выдвинутых положений автор использует экспериментальные данные, полученные на имитаторе условий космического пространства «Спектр – 1» в форме спектров диффузного отражения и кинетики изменения $\Delta\alpha_s$ при облучении УФ-светом и потоками электронов с энергией $E = 30$ кэВ. Моделирование процесса деградации для пигмента ZnO в форме накопления продуктов поверхностного окисления позволяет получить кинетическое уравнение, зависящее от концентрации атомарных поверхностных центров Zn и коэффициента диффузии кислорода. Как указывает сам автор недостатком данного уравнения является косвенный учет центров поглощения вблизи поверхности, но, кроме того в действительности покрытие работает на определенной высоте и необходим комплексный учет одновременного воздействия УФ- и электронных потоков, но очевидно для такого моделирования пока не хватает прежде всего надёжных экспериментальных данных

Для описания деградации исследуемых материалов автор вводит новое для радиационного материаловедения понятие «диссипативная структура» и показывает возможности её определения на различных структурных уровнях. Так, на макроскопическом уровне в качестве характеристики диссипативной структуры рассматривается приращение энтропии (δS). На мезоскопическом уровне в качестве такой структуры выступают приповерхностные слои, а на микроскопическом уровне – дефекты и центры поглощения.

Выдвинутые идеи обоснованы автором путем экспериментального исследования дефектной структуры порошков при помощи спектров диффузного отражения, количественной оценки концентрации вводимого модификатора с использованием разработанной модели описания состояния порошковой системы (п.6.2, 6.3).

Новизной работы следует считать :

- выдвинутые автором критерии по выбору состава модификаторов,
- критерий радиационной стойкости в виде отношения поглощенной и рассеянной энергии,
- термодинамический критерий вариации энтропии,
- энергия образования радиационных дефектов в оксидах.

Такого рода критерии, наряду с внутренней энергией кристаллической решётки и шириной запрещенной зоны позволяют более полно производить оценки по выбору модификаторов при разработке композиционных пигментов защитных покрытий.

В качестве способа доказательства для выдвинутых положений и применения их в реальном космическом пространстве в работе используются данные эксперимента на установке «Спектр – 1», имитирующие условия вакуума и процессы облучения УФ-светом, потоками электронов, путем снятия кинетических зависимостей величины приращения коэффициента поглощения в зависимости от времени или поглощенной дозы облучения.

Автор вводит новое в радиационном материаловедении понятие «диссипативная структура» и на различных уровнях показывает её влияние на радиационную стойкость. Так, на макроскопическом уровне в качестве такой характеристики выступает показатель внутренних степеней свободы (λ). В работе приведен расчет данного показателя для оксидов и на примере люминофора ZnS: Ag, Cl показано применение данного критерия к оценке деградации (рис. 14).

На мезоскопическом уровне для нескольких пигментов и люминофоров автором изучен «размерный эффект», выражаемый в зависимости от размера частиц не только начальных оптических свойств, но и их деградации под действием излучения. (п.3,5, 5,2, 5.6)

Данный эффект, связанный с наличием минимального количества дорадиационных дефектов при определённом размере частиц порошка, позволяет производить отбор необходимой фракции частиц для получения необходимой диссипативной структуры. При наличии правильно подобранного модификатора такая структура даёт синергетический эффект и значительно повышает радиационную стойкость комплексного пигмента $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ (п.6.6).

Для определения оптимальной диссипативной структуры диссертант использует метод модельного описания порошковой системы (п.6.3), в котором из условия постоянства отражательной способности и полноты обволакивания частиц пигмента получена система уравнений, решение которой даёт искомое значение концентрации модификатора и соотношения размеров частиц. Такой подход даёт возможность оценивать интервал оптимальных размеров частиц, а затем для частиц более сложной формы оптимальные интервалы уточнять уже экспериментально.

В качестве практического приложения работы автором предложена схема поэтапного подбора и синтеза оптимального состава композиционного модифицированного пигмента, применимая и для более широкого круга составов ТРП.

Наиболее важным практическим выводами изданной схемы являются:

- синтезируемый пигмент подбирается не только по химическому, но и гранулометрическому составу – способностью рассеивать излучение
- модификатор имеет функцию не только поглотителя, но и преобразователя падающего излучения для аннигиляции образующихся дефектов и центров поглощения.

Практическое приложение результатов диссертационной работы подтверждается соответствующими патентами. Так, в патенте № 2144332 предложен состав композиционного пигмента $ZrO_2 + SiO_2$ для ТРП. В патенте № 2160295 предложен способ выбора модификатора для светоотражающих покрытий по разности диэлектрических проницаемостей на границе фаз пигмента и модификатора.

Остальные оценки по существу работы в том числе не точности и недостатки я думаю Вам лучше указать самим.

Уважаемый Станислав Фокиевич !

Посылаю Вам на рассмотрение два вопроса, связанные с замечаниями. М.М.Михайлов мне говорил, что Вы спрашивали про автореферат. Подправленный вариант я могу выслать электронной почтой вторично до того, как Вы получите его по почте. Прошу дополнительно подтвердить необходимость и сообщить об этом по данному адресу.

Недостатками работы являются малое количество экспериментальных данных, подтверждающих выдвинутые критерии. Так, в п. 2.6 предложен критерий диссипации внутренней энергии (параметр λ), проверка которого проведена лишь для одного состава в п.2.7.

Предлагаемая модель деградации ZnO п.5.3, 5.4 рассматривает по отдельности воздействие УФ-света и потока электронов, а в реальных условиях космоса эти воздействия совместны, при чем аддитивности последствий оптических свойств не наблюдается, поэтому возникает необходимость какой-то корреляции для практического применения данных моделей. В представленной работе обсуждения и какие-либо корреляции отсутствуют.

С уважением – Владимиров В.М.

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу Владимирова Валерия Михайловича «Влияние электромагнитного облучения и потоков электронов на оптические свойства порошков белых пигментов, люминофоров и силикатных материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы связана с получением материалов для электронной и вакуумной техники, терморегулирующих покрытий летательных аппаратов, устойчивых к воздействию УФ-света, потоков электронов и γ - излучения. Основной проблемой при этом является поддержание стабильности исходных оптических свойств материалов покрытий, основу которых составляют связующая матрица и пигмент.

В решение данной проблемы основная роль принадлежит пигментам выполняющим роль радиационностойкого компонента, что вызывает необходимость разработки составов веществ, устойчивых к излучению. Сложность решения данной проблемы состоит в том, что необходимо наряду с собственно деградацией поддерживать заданный уровень исходных оптических свойств.

Особенностью работы является сравнение нескольких подходов при разработке радиационностойких материалов, введение понятия «диссипативная структура», исследование свойств порошков, как диссипативных структур и разработка композиционных пигментов люминофоров и силикатных материалов, устойчивых к излучению.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 283 страницах машинописного текста, содержит 112 рисунков и 34 таблицы. Список литературы включает 385 работ отечественных и зарубежных авторов.

С точки зрения зонной теории существует два вида ловушек или локальных уровней для электронных возбуждений: глубокие (0,5 – 3 эВ) и мелкие (до 0,5 эВ). Наличие глубоких уровней повышает устойчивость к воздействию излучения. Так, согласно данным Берга, глубинные центры светочувствительности обладают повышенной устойчивостью к окислению дырками и уменьшают деградацию ряда фоточувствительных материалов. Для получения материала с глубокими уровнями необходимо проводить легирование специально подобранными изоморфными растворами. Для неорганических белых пигментов в силу ковалентности связей круг твердых растворов очень ограничен, поэтому диссертант пошел по пути

регулирования мелких энергетических уровней или дорадиационных дефектов, образующихся в процессе технологии изготовления пигмента. Данные дефекты для порошковых систем вследствие достаточно развитой поверхности образуют диссипативную структуру и в принципе на различных уровнях могут влиять на радиационные свойства пигментов.

При этом автор выделяет три уровня рассмотрения процесса деградации: макроскопический, мезоскопический и микроскопический, характеризующиеся некоторыми свойствами. Так, на макроскопическом уровне рассматриваются термодинамические критерии, в качестве которых выступают энтальпия образования дефектов, вариация энтропии, и параметр внутренних степеней свободы λ - , являющийся интегральным представлением различных дефектов и каналов диссипации в порошковой системе.

Обоснованность применения данных критериев для неравновесных процессов в порошках связана с подобием и однотипностью процессов накопления дефектов в ходе облучения. В случае вариации размеров частиц это условие выполняется, а при различии химических составов, по-видимому, поэтому термодинамический метод требует внимательного рассмотрения. Для различных оксидов наряду с дефектами при облучении образуются центры окраски, то существуют дополнительные механизмы, влияющие на ход кинетической кривой деградации оптических свойств и условие однотипности не вполне корректно и может использоваться лишь как первое приближение..

На мезоскопическом уровне диссертант использует известный из теории Кубелки- Мунка- Гуревича критерий в виде отношения показателей рассеяния и поглощения, который дополняется условиями существования на поверхности внешнего адсорбционного и внутреннего наведенного в процессе облучения слоёв, которые влияют на рассеивающие свойства порошковой системы.

На микроскопическом уровне в качестве характеристики радиационной стойкости вводится соотношение между вероятностью захвата электронов ловушками и коэффициентом рекомбинации, влияющими на квантовый выход люминофоров (п.5.5) .

Введённые критерии сопоставлены с экспериментальными данными по оптическим свойствам и могут использоваться для выбора химического и гранулометрического состава при создании радиационностойких пигментов и люминофоров других составов.

Следующим положением, выдвигаемым диссертантом , является способность порошковой системы к релаксации формирующихся дефектов. При этом процесс релаксации активизируется при наличии диссипативной структуры и каналов диссипации энергии, зависящей от энергии образования того или иного вида дефектов и их взаимодействия. Процесс взаимодействия

дефектов описан в хорошо известной монографии Крёгера, а данных по энергиям образования их в литературе не достаточно.

Новизной работы является использования метода термохимических циклов для оценки значений энергии образования дефектов по Френкелю, Шотки и поверхностных дефектов, которые вычислены для ряда оксидов (п. 2.5). Данный метод, в отличие от динамических методов квантовой механики, менее трудоёмок и позволяет получать при минимуме допущений значения, сравнимые по точности с более сложными расчетами.

Релаксация электронных возбуждений на поверхности частиц порошка приводит к тушению люминесценции, а «горячие дырки » после термолиза вблизи поверхности могут являться источниками центров поглощения. В работе рассмотрена модель динамического равновесия между образующимися и релаксирующими центрами, которая дает периодическую зависимость спектра поглощенной энергии от длины волны. (п. 5.6), которая правильно описывает обнаруженный экспериментально эффект периодического чередования полос поглощения (650 и 1300 нм) для люминофора ZnS: Ag,Cl.

Таким образом, уменьшение концентрации центров поглощения на одном диапазоне длин волн может отразиться на просветлении спектра и на другом диапазоне. Поэтому проблема радиационной стойкости люминофора или пигмента сводится к уменьшению концентрации центров поглощения и в качестве решения данной проблемы автор использует метод модифицирования. Модификатор сам должен обладать высокой устойчивостью к излучению т.е. иметь высокие значения энергии образования дефектов и иметь избыток носителей заряда, аннигилирующих центры поглощения.

Для пигмента ZrO_2 таким критериям удовлетворяют два оксида TiO_2 и SiO_2 , но из-за большей устойчивости энергии образования дефектов выбран оксид кремния. Однако SiO_2 , как указано в работе, в форме монослойного капсулирования (Н.Ф. Стась, А.П. Арьянов, М.М.Михайлов) и давал положительный эффект в уменьшении деградации $\Delta\rho$ ZrO_2 , но для другой модификации пигмента (ОСЧ 9-2) и в другом диапазоне размеров. Выбрав игольчатую модификацию (ОСЧ 7-4), и создав иную диссипативную структуру как по размеру пигмента, так и – модификатора, автору удалось получить в 1,5 – 2 раза больший эффект по радиационной стойкости при облучении УФ-светом покрытия на основе ZrO_2 (п.6.6).

Таким образом, для веществ практически одного и того же химического состава лишь вариацией диссипативной структуры можно значительно повышать радиационную стойкость известного пигмента. Это положение является наиболее значимым результатом работы и новым направлением в радиационном материаловедении.

Практическое приложение результатов диссертационной работы подтверждается соответствующими патентами. Так, в патенте № 2144332 предложен состав композиционного пигмента $ZrO_2 + SiO_2$ с вариацией фаз оксида кремния. В патенте № 2160295 предложен способ выбора модификатора для светоотражающих покрытий по разности диэлектрических проницаемостей на границе фаз пигмента и модификатора. В патентах № 2158282, 2167182, 2182162 предложены способы получения пигментов TiO_2 , $ZnS: Ag, Cl$, Y_2O_3S на основе размерного эффекта с повышенной радиационной стойкостью к действию электронов.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующее:

1. Трактовка процессов, происходящих на поверхности порошков в вакууме (п.4.3) дана автором, исходя из спектров диффузного отражения (рис.40, 41) без использования других методов изучения хемосорбированных слоёв (ИК-спектроскопии, рефракции медленных электронов, EXAFS), что не вполне убеждает, что именно хемосорбированная вода производит наиболее сильное влияние на спектры.
2. Эффект периодического изменения полос поглощения люминофора $ZnS: Ag, Cl$ (рис.80) можно было проверить по ИК – спектрам, расширив область длин волн, что дало бы веское основание утверждать, что одни и те же центры поглощения проявляются в различных областях спектра отражения.
3. В работе имеются мелкие неточности: отсутствие обозначений экспериментальных точек (рис. 94), разными подстрочными индексами обозначена одна и та же константа B_n (6.22) и B_p табл.27, 28.

Однако указанные замечания (1,2) не снижают ценности работы и могут рассматриваться, как пожелания расширения её области

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу Владимирова Валерия Михайловича «Влияние электромагнитного облучения и потоков электронов на оптические свойства порошков белых пигментов, люминофоров и силикатных материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа В.М.Владимирова посвящена исследованию радиационной стойкости порошковых систем и силикатных материалов. Особенностью изучаемых порошков пигментов и люминофоров является достаточная развитая удельная поверхность сложная морфология поверхностных форм и способность их к агломерации, которые приводят к формированию в порошке рассеивающих падающее излучение и энергию структур.

Диссипативные структуры (ДС) хорошо известны в процессах получения высокотемпературных керамических и силикатных материалах, когда применение добавки небольшого количества модификатора, активизируя поверхностные процессы, приводит к снижению температуры спекания изделий на 100 и более градусов. В радиационном материаловедении недооценивается роль ДС – структур к воздействию того или иного вида облучения, поэтому автор сделал удачную попытку привлечь внимание исследователей к данной проблеме.

Актуальность темы исследования связана с тем, что терморегулирующие покрытия, светоизлучающие устройства и вещества-поглотители активных отходов находятся в жёстких условиях постоянно и периодически

действующего облучения УФ-света, потоков электронов и протонов, а так же γ - излучения.

При воздействии любого вида излучения на материалы в них могут возникать процессы упругого и неупругого рассеяния энергии, а также процессы индивидуального или коллективного взаимодействия атомов и молекул. Физические представления, использующие в качестве аппарата зонную теорию, оперируют понятиями мелкие и глубокие энергетические уровни в запрещённой зоне, которые являются ловушками для электронных возбуждений и «горячих дырок» т.е. индивидуальных взаимодействий с атомами. Наличие достаточного количества свободных глубоких уровней обеспечивает релаксацию возбуждений и повышение радиационной стойкости материала.

Согласно представления Фока и Волькенштейна вблизи поверхности может располагаться целый спектр энергетических уровней, перекрывающихся между собой, способных вызывать коллективные, плазменные процессы возбуждения, которые регистрируются на спектре энергий ($E > 7 - 11 \text{ эВ}$) в уже известных экспериментах. Вопрос в том, где распространяются данные возбуждения и на сколько они действенны. При наличии свободной поверхности коллективные возбуждения распространяются прежде всего по границам порошковых систем. Отсюда логически следует требование, чтобы обеспечить релаксацию коллективных возбуждений необходимы «диссипативные структуры», которые изучает и использует для создания радиационностойких материалов диссертант.

О роли коллективного возбуждения в полупроводниках впервые указал Н.М. Социн, введя понятия «плазмон», как источник электронно-дырочных пар. В представленной работе (гл.5, п.5.7) показана возможность при помощи изменения размеров частиц сделать разделение коллективного и индивидуального взаимодействия, так как вид размерного эффекта при этом различается.

В связи с наличием коллективного взаимодействия большую роль играют поверхностные свойства пигментов, которые автор изучает экспериментально под микроскопом (морфология и функции распределения (п. 3.2, 3.3), выводом из которых является дополнительный вклад в показатели рассеяния и коэффициент экстинкции. Формирование наведенных дефектных слоев влияют на показатели поглощения (k - п.4.4) и рассеяния (σ - п.4.5), а в дальнейшем и процесс деградации коэффициента диффузного отражения. Данные модели показывают в зависимости от соотношений размера частиц и толщины дефектного слоя существование особенностей в виде максимумов для k и σ .

В п. 4.3 изучено влияние вакуума на оптические свойства порошка ZrO_2 и показано формирование широких полос просветления или – поглощения, связанных с образованием центров поглощения или адсорбированных на

поверхности гидроксильных частиц. В п.5.8 автором обнаружен новый эффект дестабилизации оптических свойств ($\Delta\rho$) при низкотемпературном обжиге ZrO_2 . При этом вместо релаксации наведенных дефектов с ростом температуры происходит рост отдельных полос поглощения из-за наличия вблизи кристаллогидратных групп H_2O или гидроксильных групп.

Но наиболее сильное влияние на деградацию оптических свойств пигментов, как показано на примере ZnO играет загрязнение поверхности микропримесями органических молекул, которые, разлагаясь под влиянием УФ-излучения или потоков электронов образуют слой углеродсодержащих радикалов, влияющих, как на коэффициент зеркального отражения коэффициент поглощения ($\Delta\alpha_s$). В работе предложена математическая модель, использующая диффузионный механизм роста наведенного слоя, при помощи которой по экспериментальным кинетическим зависимостям сделан прогноз деградации $\Delta\alpha_s$ покрытия на основе ZnO сроком на 5 и 10 лет.

Недостатком полученной модели является неявный учет центров поглощения, концентрация которых методом гауссианов путем разложения экспериментальных спектров диффузного разложения сделана в работе (М.М. Михайлова и В.В. Шарафутдиновой). В этом случае был бы ясен вклад в $\Delta\alpha_s$ внешнего приповерхностного и внутреннего слоёв в процессе облучения. Достоинством модели является учёт диффузионных процессов, которые активизируются при облучении, а при модифицировании пигментов данные процессы особенно вблизи поверхности дают наиболее существенный вклад в повышение радиационной стойкости пигмента

Следующим свойство на который обращает внимание автор, это способность поверхности быть местом долинного стока для дефектов. В работе рассмотрено равновесие между наведёнными и релаксирующими дефектами (гл.5, п.5.7) и получена модель в виде дифференциального уравнения, решение которого дает качественное описание обнаруженного эффекта периодического чередования полос поглощения (650 и 1300 нм) в зависимости от длины волны. В таком случае получается, что один и тот же тип дефектов может давать две полосы поглощения.

В качестве интегральной величины диссипации энергии в диссертации вводится параметр λ , характеризующий дополнительные степени свободы в пороках. В порошках такой степени свободы являются свободные поверхности. Для ряда оксидов вычислены выражения функции энтальпии через параметр λ , обратная величина которого отражает радиационную стойкость порошкового материала. Экспериментальное доказательство данного положения проведено для порошка ZnS: Ag, Cl , для которого деградация полосы свечения (450 нм) обратно пропорциональна $\lambda - 1$ (рис. 14).

Практическое приложение результатов работы реализовано в нескольких патентах на изобретение и изложено в гл. 6, в которой предлагается последовательность схемы и порядок выбора модификатора для создания необходимой диссипативной структуры порошков пигментов с повышенной радиационной стойкостью.

В качестве замечаний работы можно отметить следующее:

1. Порошок пигмента при попадании в матрицу наполнителя способен флоркулироваться или оседать на дно емкости. Это может привести к изменению среднего размера частиц уже в покрытии влиять на его радиационную стойкость, поэтому экспериментальные результаты по оптическим свойствам пигментов следовало бы дополнить результатами испытаний покрытий.
2. Для синтеза композиционного пигмента ($ZrO_2 + SiO_2$) автор использует высокотемпературный отжиг до $1000^{\circ}C$, что может приводить к изменению функции распределения частиц по размерам, к укрупнению

Агломератов и смещению оптимального интервала размеров порошковой системы.

3. Для оценки дефектности порошковой системы в работе используется только оценка по приращению энтропии, хотя известны другие экспериментальные методы: рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, о которых автор умалчивает.

Указанные замечания не снижают ценности работы и могут рассматриваться, как пожелания практической ориентации работы.

