

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
**«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
**«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



**ЮРИНА ВИКТОРИЯ ЮРЬЕВНА**

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ  
ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный консультант:  
заслуженный деятель науки РФ,  
доктор физико-математических наук,  
профессор **Михайлов М.М.**

Научный руководитель:  
Доктор физико-математических наук,  
доцент **Нещименко В.В.**

Томск – 2022 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Оптика нанонеоднородных материалов на основе оксида алюминия и диоксида кремния.....	9
1.1 Оптические эффекты в наносистемах.....	9
1.2 Способы получения полых частиц оксида алюминия.....	14
1.3 Способы получения полых частиц диоксида кремния.....	17
1.4 Кристаллическая структура, оптические свойства и собственные дефекты оксида алюминия.....	22
1.5 Кристаллическая структура, оптические свойства и собственные дефекты диоксида кремния.....	30
1.6 Выводы по главе, постановка целей и задач.....	36
Глава 2. Экспериментальный комплекс, объекты и методы исследования.....	39
2.1 Объект исследования и методика приготовления образцов.....	39
2.2 Метод рентгеноструктурного анализа.....	46
2.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	47
2.4 Методика регистрации спектров диффузного отражения.....	47
2.5 Установки, имитирующие факторы космического пространства.....	51
2.6 Методика расчета интегрального коэффициента поглощения.....	54
2.7 Метод растровой электронной микроскопии.....	55
2.8 Пакеты прикладных программ SRIM, CASINO и GEANT 4 для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом.....	55
2.9 Выводы по второй главе .....	60
Глава 3. Оптические свойства и радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц оксида алюминия .....	61
3.1 Оптические свойства полых, микро- и наночастиц оксида алюминия.....	61
3.2 Радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц оксида алюминия.....	62
3.3 Моделирование воздействия протонов и электронов на объемные и полые частицы оксида алюминия.....	80
3.4 Выводы по третьей главе.....	85
Глава 4. Оптические свойства и радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц диоксида кремния.....	87

4.1 Оптические свойства полых, микро- и наночастиц диоксида кремния.....	87
4.2 Радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц диоксида кремния.....	88
4.3 Моделирование воздействия ионизирующего излучения на объемные и полые частицы диоксида кремния .....	105
4.4 Выводы по четвертой главе.....	112
Глава 5. Оптические свойства и радиационная стойкость покрытий на основе полых микрочастиц оксида алюминия и диоксида кремния.....	114
5.1 Оптические свойства и радиационная стойкость покрытий на основе полых микрочастиц оксида алюминия.....	114
5.2 Оптические свойства и радиационная стойкость покрытий на основе полых микрочастиц диоксида кремния.....	117
5.3 Выводы по пятой главе .....	120
Заключение .....	121
Список публикаций автором .....	123
Список литературы .....	126

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Современные конструкции и устройства требуют учета многоуровневой, иерархической организации материалов различной природы. Это позволяет наиболее эффективно использовать новые возможности, которые открывают функциональные материалы с иерархической структурой. Иерархическая архитектура организации функционального материала дает возможность в рамках единой технологии создавать материалы с большим разнообразием «полезных» свойств, управляя составом или строением субструктур на одном или нескольких её уровнях [1-4]. Уменьшение характерных размеров частиц до нанодиапазона приводит к проявлению наноэффектов: квантового конфаймента, высокой нестехиометричности состава вещества и росту доли поверхностных атомов, высокой поверхностной энергии, дисторсии кристаллической структуры, возрастанию к поверхности диффузии точечных дефектов [5-8]. Это вызывает изменение оптических и электрофизических свойств наноструктурированных материалов, обуславливая принципиальные возможности создания новых наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами.

Материалы на основе оксида алюминия и диоксида кремния уже нашли широкое применение в различных областях науки и техники вследствие высоких диэлектрических характеристик, стойкости к воздействию различных внешних полей – механических, тепловых, электромагнитных и агрессивных сред [9-12]. Применение данных материалов в составе светоотражающих покрытий для космической техники рассматривается как перспективное направление вследствие наличия у них большой запрещенной зоны и высокой отражательной способности, обуславливающих малое значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ). Под действием факторов космического пространства у таких материалов изменяются оптические свойства за счет образующихся дефектов. Это служит причиной увеличения поглощения солнечной энергии покрытиями, изготовленными на их основе, и изменению в температурном режиме космического аппарата, что может привести к сбоям в работе радиоэлектронной аппаратуры. Решением проблемы может стать создание полых сферических частиц, которые можно использовать в качестве пигментов для отражающих покрытий. Такие наноструктурированные объекты могут одновременно обладать всей совокупностью свойств микро- и наноматериалов.

**Степень разработанности темы.** К настоящему времени выполнены исследования оптических свойств полых сферических частиц диоксида титана и оксида цинка при воздействии ионизирующих излучений [13-15] и установлено, что эти структуры в меньшей

степени подвержены деградации оптических свойств при облучении по сравнению с объемными микрочастицами. Как полагают авторы данных исследований, это связано с малыми ионизационными потерями энергии при прохождении заряженных частиц через полые частицы по сравнению с объемными сплошными частицами.

В настоящее время разработаны подходы для получения полых частиц, в том числе микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , с применением в качестве шаблона шаров из полистирола. Данный метод синтеза рассматривается как простой, универсальный и эффективный способ получения полых частиц. Однако, вопрос о возможности применения полых частиц в качестве порошков-пигментов для создания терморегулирующих покрытий с высокой отражательной способностью и высокой радиационной стойкостью остается не исследованным.

В связи с вышеперечисленными проблемами, **целью настоящей работы** является исследование влияния потоков протонов и электронов на изменение отражательной способности полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния для создания на их основе отражающих покрытий с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра и высокой стабильностью к действию заряженных частиц космического пространства.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **научные задачи**:

1. Синтезировать полые частицы сферической формы оксида алюминия и диоксида кремния с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра.
2. Исследовать кристаллическую структуру и морфологию полученных полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния.
3. Выполнить анализ закономерностей изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния в зависимости от условий действия различных видов излучений.
4. Исследовать изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния при длительном действии излучений, выполнить анализ кинетики накопления точечных дефектов.
5. Установить закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения покрытий на основе полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния при воздействии ионизирующих излучений.
6. Разработать схемы и модели физических процессов, проходящих при облучении полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния.

**Объекты исследования**

Сплошные объемные микро- и наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Полые субмикро- и микрочастицы оксида алюминия. Полые нано-, субмикро-, микро-, субмакрочастицы диоксида кремния.

### **Предмет исследования**

Собственные и индуцированные точечные дефекты в наноструктурированных материалах на основе оксида алюминия и диоксида кремния при облучении протонами и электронами, обуславливающие изменение отражательной способности в солнечном диапазоне спектра.

**Научная новизна исследования** заключается в изучении закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния в зависимости от видов излучения, а именно:

1. Установлены закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения порошков полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния в зависимости от размера частиц и видов излучений.

2. Исследованы типы дефектов наведенного поглощения, типы хемосорбированных газов, образующихся в порошках, полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния.

3. Определены оптимальные размеры полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния, обладающих высокой радиационной стойкостью к воздействию протонов.

4. Выявлены закономерности деградации спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при длительном воздействии электронов на полые частицы оксида алюминия и диоксида кремния.

5. Дано объяснение физическим процессам, происходящим при облучении и обуславливающим уменьшение концентрации центров поглощения полых частиц по сравнению с объемными частицами.

6. Исследованы спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения покрытий, изготовленных на основе полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния, до и после облучения протонами и электронами.

**Теоретическая и практическая значимость исследования** заключается в определении условий получения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния различных размеров и на их основе – покрытий с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра, в установлении закономерности изменений их оптических свойств к воздействию протонов и электронов подпороговых энергий.

### **Предполагаемые формы внедрения ожидаемых результатов**

Результаты исследований могут быть использованы в космической технике при разработке новых терморегулирующих покрытий, необходимых для поддержания теплового режима космических аппаратов при длительных сроках эксплуатации. Они также могут применяться в строительной индустрии как теплоизоляционные материалы, подверженные действию ионизирующих излучений.

### **Методология диссертационного исследования**

В основу работы принята гипотеза о том, что в полых частицах в области, где отсутствует материал, центры поглощения, обуславливающие деградацию оптических свойств материала, возникать не могут, а индуцированные ионизирующим излучением точечные дефекты могут рекомбинировать в тонком сферическом слое таких полых частиц.

Предполагается, что большая часть ионизирующего излучения будет создавать центры окраски на достаточной глубине материала компактированного из полых частиц так, чтобы в наименьшей степени влиять на отражательную способность материала в солнечном диапазоне спектра.

Для анализа структуры объектов исследования были использованы методы структурной рентгенографии и растровой электронной микроскопии. Оценка радиационной стойкости осуществлялась с применением УФ-видимой-ИК спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до и после воздействия протонов и электронов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Метод синтеза полых частиц  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  путем осаждения прекурсоров на шаблоны из полистирола позволяет получить полые частицы сферической формы с высокой отражательной способностью.

2. Радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов полых микрочастиц  $Al_2O_3$  выше, чем объемных сплошных микро- и наночастиц, что объясняется меньшей концентрацией центров поглощения, обусловленных междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду.

3. Радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов полых микро- и субмикрочастиц  $SiO_2$  выше, чем объемных сплошных микро- и наночастиц, что обусловлено меньшей концентрацией поверхностных  $E'_\delta$ ,  $E'_\beta$ ,  $E'_\gamma$  – центров и дефектов, связанных с немостиковым кислородом и пероксидными группами кремния.

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

выше, чем у покрытий на основе объемных сплошных микрочастиц, на 16,6 % и 40,5 % соответственно.

### **Апробация работы**

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

### **Публикации по теме диссертации**

Основной материал диссертации изложен в 19 публикациях, из них 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, цитируемых Scopus и Web of Science, в 1 патенте на изобретение, остальные – в тезисных докладах на всероссийских и международных конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертации.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 147 страницах, включает 88 рисунков и 11 таблиц. Список цитированной литературы – 290 работ отечественных и зарубежных авторов.

### **Личный вклад автора**

Автор участвовал в постановке решаемых задач, в получении всех научных результатов, изложенных в рамках диссертации, лично или в соавторстве. Экспериментальные исследования по синтезу полых частиц, изучению их структуры и свойств, обработка и анализ полученных результатов и сопоставление их с литературными данными осуществлялись автором лично, под руководством научного руководителя. Экспериментальная часть работы выполнена в Харбинском политехническом университете, Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники, Амурском государственном университете самим автором или при его непосредственном участии. По результатам, полученным в работе, написаны статьи (в соавторстве), сделаны доклады на российских и международных научных конференциях.

## ГЛАВА 1. ОПТИКА НАНОНЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

### 1.1 Оптические эффекты в иерархических наноструктурированных материалах

Периодические структуры с проявленной интерференционной окраской зачастую попадают в живой природе [16]. Живущие в жарком климате бабочки обладают переливчатым рисунком крыльев, которые имеют иерархическую наноструктуру, что обуславливает снижение поглощения света и, следовательно, разогрев крыльев. Эволюция бабочек, живущих в более холодных климатических поясах, привела к исчезновению подобной структуры, что сделало их крылья коричневыми, но дало бабочкам новый жизненно необходимый источник тепла за счет поглощения дополнительной энергии солнечного света. Ученые [17] полагают, что такое влияние фотонно-кристаллической структуры поверхности на тепловой баланс бабочек можно было бы использовать в различных термозащитных системах, в том числе в космической технике. Рассмотрим особенности оптических свойств таких иерархических наноструктурированных материалов.

Текстуры с одномерной периодичностью есть в покрытиях у некоторых насекомых - панцири жуков, перья павлинов, крылья бабочек. Работоспособность таких структур у насекомых, сложившихся в ходе эволюции, приводит к идеи о целевом применении оптических свойств периодических структур. Постоянная пористая структура глаз насекомых и роговицы глаз животных является эффективным антиотражающим интерфейсом, при этом прохождение света происходит без френелевского отражения с одновременной возможностью физико-химического обмена с окружающей средой во внутренних тканях глаза [18]. Выбор интерференции согласно сопоставлению с абсорбционным механизмом цветообразования у живых организмов сопряжено с тем, что интерференционная окраска не обуславливает диссипацию световой энергии, следовательно, не сопровождается нагревом и фотохимическим разрушением пигментного покрытия.

Иерархические наноструктуры, для которых свойственны периодические структуры с различными диэлектрическими постоянными и показателями преломления, были впервые представлены в работах [19, 20, 21]. Периодичность таких структур должна быть сравнима с длиной волны фотонов, проходящих через материал. Периодичность диэлектрического материала может использоваться для управления дисперсией фотонов за счет создания, так называемых, фотонных запрещенных зон, в которых распространение фотонов через кристалл невозможно, вследствие чего происходит отражение света. Управление фотонами в

иерархических наноструктурах очень похоже на управление дисперсией электронов в полупроводниковых приборах. Распространением света можно управлять, создав фотонный кристалл с определенной фотонной запрещенной зоной. Следовательно, будущая тенденция в разработке новых материалов может заключаться в модификации и реализации спонтанного излучения света, интегрированными с периодическими наноструктурами [22-24].

За последнее десятилетие произошли значительные успехи в создании иерархических наноструктур. Основные разработки в области применения объемных наноструктурированных материалов представлены на рисунке 1 (а-и) [25-48].

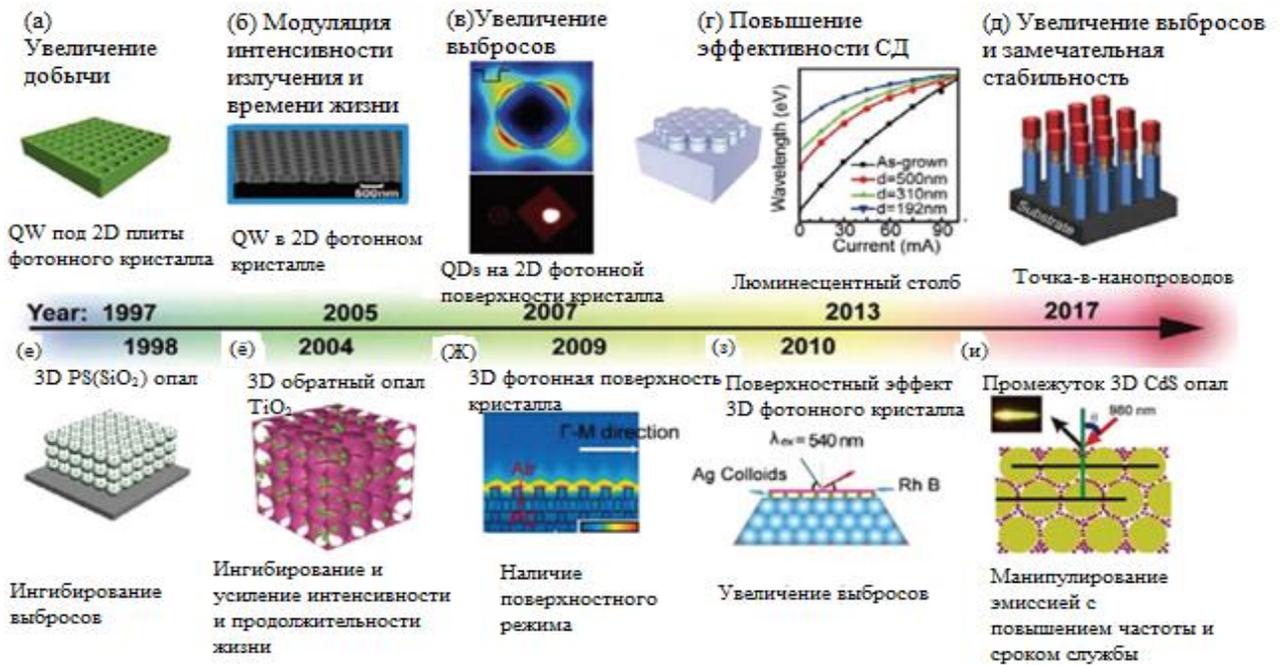


Рисунок 1 – Этапы в использовании 2D-иерархических структур (сверху) и 3D-иерархических структур (снизу)

В исследованиях было установлено, что 2D-фотонные кристаллы могут замедлять общую скорость фотонов, что сопровождается одновременным перераспределением света от 2D-плоскости в направлении, перпендикулярном кристаллу. Этот эффект одновременного торможения излучения (ингибирования эмиссии) и перераспределения был использован для повышения производительности светодиодов. Примечательно, что в ранних исследованиях излучатели света, как правило, были встроены в решетку фотонных кристаллов. В последнее время в этой области появились сообщения о значительном усилении излучения квантовых точек, когда квантовые точки были размещены на поверхности двумерных фотонных кристаллов. Авторы работы [42] установили, что фотоны могут быть модулированы даже в местах, где пространственная периодичность заканчивается на поверхности трехмерных

фотонных кристаллов (рисунок 1.ж). При переходе к 3D-фотонным кристаллам удалось также повысить квантовый выход [43-47]. В последнее время также сообщалось о возможности управления, как интенсивностью, так и временем жизни излучений с повышением частоты путем комбинирования различных наночастиц в иерархических наноструктурах (рисунок 1.и) [48].

Иерархические наноструктурированные материалы могут быть изготовлены в виде 1D, 2D и 3D структур. На рисунках представлены двухмерные (рисунок 2.А-Г) и трехмерные иерархические структуры (рисунок 2.Д-З), которые в последние годы широко использовались для создания оптических материалов.

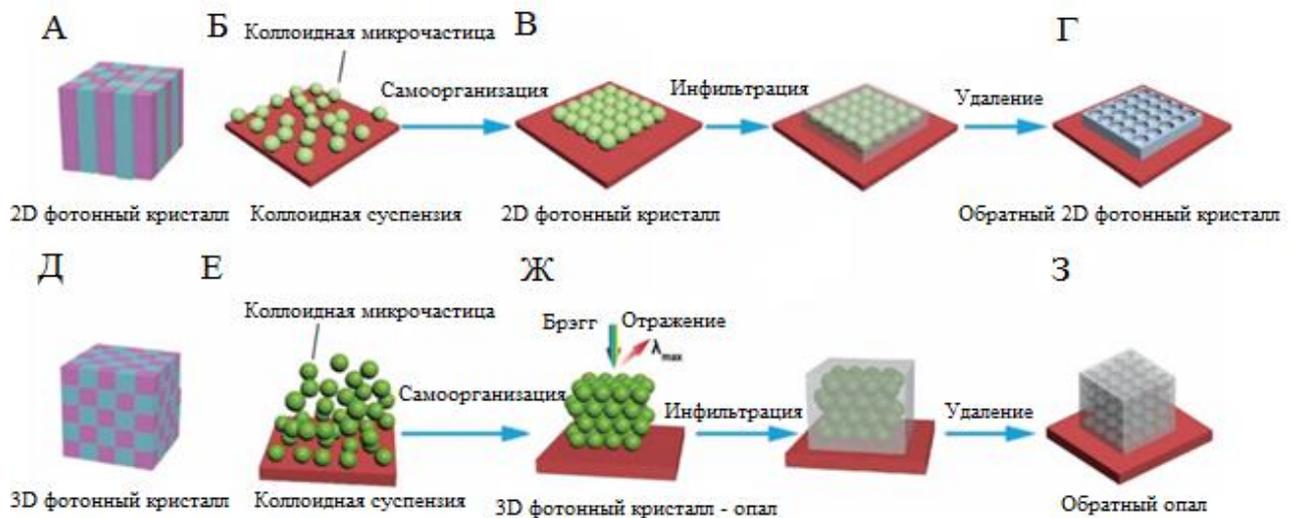


Рисунок 2 – Схематические иллюстрации 2D- (А-Г) и 3D-нанокристаллов (Д-З). Процесс самоорганизации коллоидных микрочастиц с образованием двумерных монослойных фотонных кристаллов и, впоследствии, кристалла с обратной структурой после удаления матрицы (Б-Г). Соответствующий процесс самоорганизации для изготовления 3D-фотонного кристалла –опал и его аналога –обратный опал (Е-З) [49]

Двумерные периодические структуры получают методом селективного травления полупроводников, металлов и диэлектриков. Такая технология хорошо отработана для кремния и алюминия в связи с широким использованием этих материалов в современной электронной промышленности. Пористый кремний в настоящее время рассматривается как перспективный оптический материал, что даст возможность формировать интегрированные оптоэлектронные системы высокой степени сложности [49, 50].

Исследования в области квантовых размерных эффектов и принципов формирования фотонных запрещенных зон привело к развитию кремниевой фотоники. Использование субмикронной литографии для формирования масок позволяет создавать кремниевые структуры с

периодом 300 нм и менее [51]. Из-за сильного поглощения излучения видимого диапазона кремниевые фотонные кристаллы могут использоваться только в ближней и средней инфракрасных областях спектра. Сочетание травления и окисления, в принципе, позволяет перейти к периодическим структурам оксид кремния и воздух, но при этом регистрируются невысокие значения показателей преломления, которые не позволяют сформировать полноценные запрещенные зоны в двух измерениях.

Весьма интересными представляются периодические структуры на основе оксида алюминия [52-66]. Они получаются электрохимическим травлением металлического алюминия. С использованием электронно-литографических шаблонов удается получать двумерные периодические структуры, напоминающие пчелиные соты с диаметром пор  $<100$  нм. Следует отметить, что селективное травление алюминия при определенном сочетании условий травления позволяет получать регулярные структуры даже без специальных шаблонов [67]. Диаметр пор при этом может составлять всего несколько нанометров, что недостижимо для современных литографических методов. Периодичность пор связана с саморегуляцией процесса окисления алюминия при электрохимической реакции. Исходный проводящий материал (алюминий) в ходе реакции окисляется до  $Al_2O_3$ . Пленка оксида алюминия, являющаяся диэлектриком, уменьшает ток и тормозит реакцию [67]. Сочетание этих процессов приводит к самоподдерживающейся реакции, в которой непрерывное травление становится возможным из-за прохождения тока сквозь поры, а продукт реакции образует регулярную сотовую структуру.

Исследование оптических свойств нанопористого  $Al_2O_3$  показало высокую прозрачность этого материала вдоль направления пор. Отсутствие френелевского отражения, существующего на границе раздела двух сплошных сред, приводит к значениям коэффициента пропускания, достигающим 98 % [67]. В направлениях, перпендикулярных к порам, наблюдается высокое отражение с коэффициентом отражения, зависящим от угла падения. Примеры расчета спектра пропускания для конечных двумерных периодических структур приведены в книге [68]. Относительно невысокие значения диэлектрической проницаемости оксида алюминия в отличие от кремния, арсенида галлия и фосфида индия не позволяют сформировать полноценной запрещенной зоны в двух измерениях. Однако, несмотря на это, оптические свойства наноструктурированного оксида алюминия оказываются достаточно интересными. Например, он обладает выраженным анизотропным рассеянием света [67], а также двулучевым преломлением, что позволяет использовать его для вращения плоскости поляризации [69].

Используя различные химические методы, такие как золь-гель процессы [70, 71], можно заполнять поры различными оксидами, а также оптически активными материалами, например,

нелинейно-оптическими средами, органическими и неорганическими люминофорами, электролюминесцентными соединениями.

Трехмерные периодические структуры на основе диоксида кремния представляют наибольшие технологические трудности для экспериментальной реализации. Предложено два подхода создания диэлектрических структур с субмикронным периодом изменения показателя преломления. Первый основан на формировании плотноупакованных сферических частиц одинакового размера (коллоидные кристаллы), второй подход основан на построении многослойных структур с периодическим изменением показателя преломления в каждом слое. Рассмотрим эти подходы более подробно.

В первом случае взвесь частиц осаждается в растворе, помещенном в оптическую кювету, образуя плотноупакованную кубическую структуру, и в таком виде исследуется. Такой способ получения трехмерных фотонных кристаллов был предложен авторами работы [72]. Во втором случае золь оксида кремния также осаждается в растворе, однако затем проводится термообработка, в результате которой частицы оксида кремния спекаются, образуя твердую структуру, пригодную для дальнейших физико-химических обработок и механической полировки. Такие структуры получили название искусственных опалов. Несколько групп исследователей независимо предложили рассматривать искусственные опалы как прототипы трехмерных фотонных кристаллов для оптической области электромагнитного спектра [73-76]. Седиментация и спекание частиц оксида кремния приводят к образованию поликристаллов с периодом, варьируемым в пределах 200-500 нм, с монокристаллическими доменами, размер которых в лучших образцах обычно не превышает нескольких сотен микрон.

Спектр пропускания искусственных опалов имеет характерный провал, положение которого определяется диаметром частиц и зависит от угла падения квантов. В гранцентрированной кубической решетке плотность упаковки сфер составляет 0,72. Такое значение значительно выше оптимального, которое должно достигать 0,3. Этот недостаток можно устранить, переходя к инвертированным решеткам и используя опаловую матрицу как трехмерный шаблон. Непрерывная топология пространства между сфер позволяет заполнять поры различными материалами с показателем преломления выше, чем у полых частиц. Увеличение показателя преломления наполнителя приводит к усилению и смещению в длинноволновую сторону интерференционного минимума пропускания и соответствующего максимума отражения [77].

Методами многократного рассеяния в квазикристаллическом приближении, авторы [78] описали спектры пропускания и отражения реальных коллоидных периодических структур. В этой модели рассчитываются передаточная характеристика одиночного рассеивающего слоя, состоящего из плотно упакованных шаров одного диаметра, а затем рассчитывается

пропускание многослойной системы с учетом многократной интерференции волн, рассеянных различными слоями. Показано, что интерференция в сочетании с многократным рассеянием приводит к формированию основного и дополнительных минимумов в пропускании. Максимум в спектре отражения располагается вблизи 600 нм. В некоторых случаях возможно, что селективный минимум в пропускании обусловлен регулярностью структуры. При этом коротковолновый минимум может быть не связан с интерференцией света в условиях многократного рассеяния, а с сильным однократным рассеянием для длин волн, близких к диаметру диэлектрической сферы. Это подтверждается тем, что, во-первых, спектральное положение резонанса зависит не от расстояния между слоями, а от диаметра сфер, и, во-вторых, минимум пропускания не сопровождается резонансным отражением. Регулярная структура, обусловленная интерференцией в параллельных слоях сферических частиц, наблюдалась в спектрах отражения опалов [79]. В спектрах пропускания она не проявляется из-за значительной площади и толщины образцов (порядка  $1 \text{ мм}^2 \times 1 \text{ мм}$ ). Дальнейшее увеличение контраста показателей преломления в трехмерной решетке на основе опаловых матриц возможно при использовании твердотельных наполнителей. В литературе сообщается об успешном заполнении пор опаловых матриц полимерами [80], оксидом титана [81, 82], поликристаллическими соединениями  $\text{A}_2\text{B}_6$ ,  $\text{A}_3\text{B}_5$  [83-89], жидкими кристаллами [89-101].

## 1.2 Способы получения полых частиц оксида алюминия

Полые микросферы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с иерархическими порами могут быть синтезированы с помощью жертвенного шаблона с дальнейшим прокалыванием [102]. В качестве шаблонов использовались микросферы  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , в качестве источника алюминия использовался  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Способ получения прост и перспективен для использования при приготовлении оксидов других материалов [102]. Процесс формирования образцов можно рассматривать как трехстадийный процесс (рисунок 3).

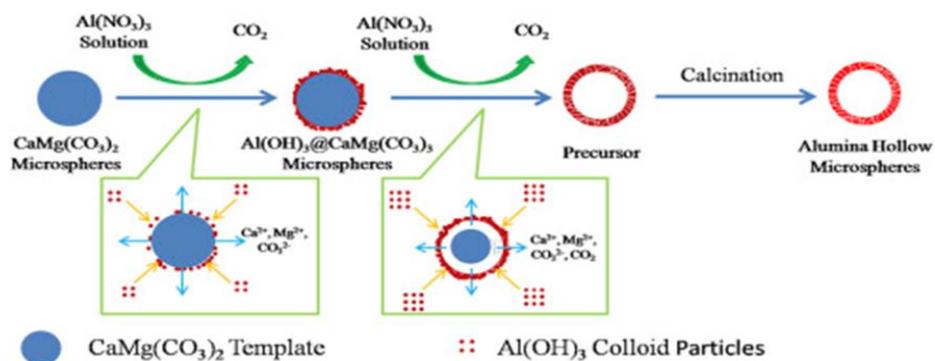


Рисунок 3 – Принципиальная схема формирования полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [102]

СЭМ изображения показали, что морфология образцов предшественников и образцов ANS-550 практически одинаковая, и оба они представляли собой полые микросферы с диаметром около 5 мкм и толщиной стенок около 0,1-0,3 мкм. Форма полученных образцов аналогична шаблону  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , за исключением того, что они полые, в то время как шаблон был сплошным. Примечательно то, что структура стенок ANS-1150 сильно отличалась от двух других образцов. Более того, его диаметр меньше, чем у других, хотя его морфология все еще представляла собой полые микросферы, это указывает на то, что стенки полых микросфер уменьшились во время процесса термообработки.

Другой новый способ получения полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром около 6 мкм представлен путем использования микросфер  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  в качестве растворимого шаблона и водного раствора  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  для лучшего разделения частиц. Данные компоненты могут не только контролировать скорость реакции ионного обмена для синтеза полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но и действовать как реагент для рециркуляции матриц [103]. Принципиальная схема получения полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведена на рисунке 4.

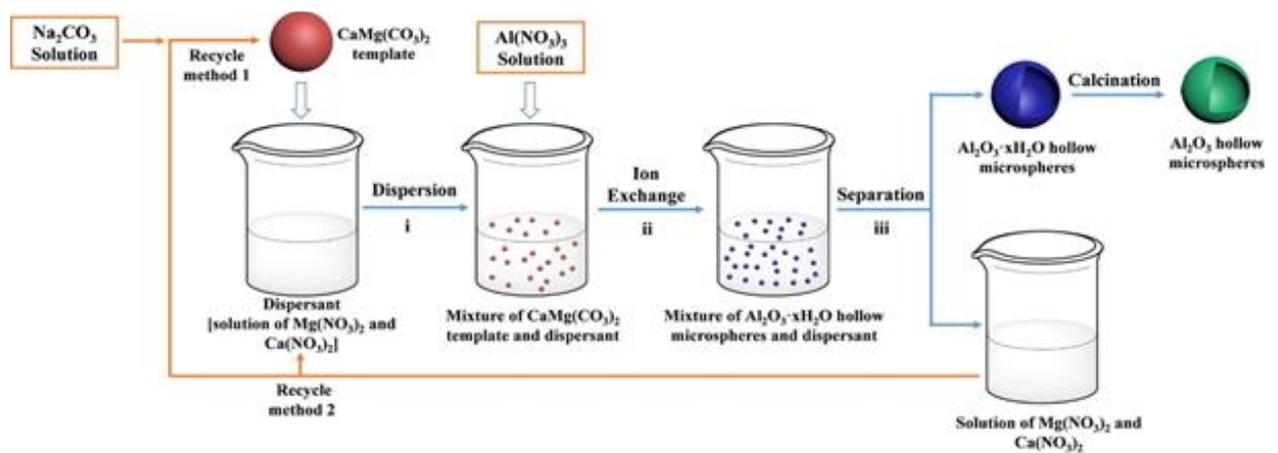


Рисунок 4 – Принципиальная схема получения полых микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и рециркуляции матрицы [103]

Площадь поверхности и объем пор в полученных полых микросферах выше, чем в известных природных пористых материалах, что указывает на пористую структуру полученных полых частиц и показывает их перспективное применение в области катализа, адсорбции и т.д.

В работах [104-106] были использованы различные методы для изготовления неорганических материалов с полыми структурами. Авторами [107-115] были найдены эффективные способы синтеза полых частиц, в которых твердые шаблоны (такие, как частицы полистирольного латекса [107, 108], коллоидные золи [109, 110], углеродные частицы [111]) и мягкие шаблоны (такие, как мицеллы [112], везикулы [113], полиэлектролиты [114],

микроэмульсионные капли [115]) использовались с целью сохранения внутренней и внешней топологии поверхности сферы.

Матричный синтез наноструктурированных полых материалов преимущественно определяется адсорбцией заряженных частиц на поверхность частиц с противоположным зарядом. Затем дополнительные слои могут быть получены путем последовательного осаждения противоположно заряженных частиц с помощью альтернативной адсорбции до желаемой толщины и состава слоя покрытия. Это широко известный LbL-метод, где коллоидный шаблон может быть удален путем термического нагрева или при воздействии растворителей [109, 116-120]. Авторами работ [121, 122] были разработаны способы получения массивных пористых материалов на основе металлов и оксидов металлов с возможностью контроля размера стенок.

Для осаждения коллоидных частиц на твердом шаблоне необходимо чтобы коллоидные частицы имели равномерное распределение в растворе при этом наноточки имеют постоянную тенденцию к объединению в случае сближения. В работе [123] был предложен метод осаждения коллоидных частиц на самоорганизующиеся полимерные частицы, управляя длиной блоков-сополимера можно изменять форму частиц от сферической до цилиндрической.

Пористые частицы  $Al_2O_3$  широко используются в качестве носителей катализатора из-за их хорошей термической и химической стойкости. Полые частицы  $Al_2O_3$  получали с помощью шаблонного метода путем нанесения коллоидных частиц на твердые [124-126] и мягкие [127, 128] шаблоны, а также с использованием пористых углеродных матриц [129], в которые могут проникать наноточки. Помимо шаблонного метода, возможно получение полых частиц различными методами: за счет сгорания материала в пламени [130, 131], механический метод [132]. Тем не менее, получение полых частиц  $Al_2O_3$  с высоким коэффициентом отражения остаётся проблематичным.

Также имеется ряд других методов получения полых частиц оксида алюминия. Известен способ формирования полых наноструктур на основе эффекта Киркендалла [133]. Применяя данный метод можно получить микро- и наносферы  $Co_3S_4$ ,  $CoO$ ,  $CoSe$ ,  $CoSe_2$ ,  $CoTe$ ,  $Cu_2O$ ,  $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $Fe_xO_y$ ,  $AuPt$ ,  $Ni_2P$ ,  $Co_2P$ ,  $AlN$ ,  $SiO_2$  и другие. Этот метод позволяет синтезировать полые частицы  $Al_2O_3$  с размером 8 нм [133]. Синтез полых наночастиц различных соединений может осуществляться аэрозольными методами [134], даже с учетом различного фазового состава оксида алюминия [135, 136]. Также известны методы, основанные на электрохимической диссоциации материала [137].

Способы синтеза наноструктурных материалов различного состава с использованием газового разряда в исходных материалах и их последующая термообработка в различных средах представлены у авторов [138, 139]. Для синтеза наночастиц металл-углерод использовали композитный металл-углеродный анод, представляющий собой графитовый стержень с

полостью в центре, заполненной металлом. В плазме дуги наблюдалась эрозия анода, что определяет образование кластеров в высокотемпературной области анода. Изменяя давление буферного газа, состав распыляемого электрода, и электрические параметры разряда, можно влиять на морфологию и состав синтезируемого материала, в частности, можно синтезировать наносферы с размерами от 1 до 100 нм. Метод доступен для металлов, в которых интенсивное испарение происходит при температуре 3000-3500 К.

### 1.3 Способы получения полых частиц диоксида кремния

Полые микросферы  $\text{SiO}_2$  могут быть получены послойным осаждением, то есть последовательным осаждением противоположно заряженных полимеров на подложки посредством электростатических взаимодействий (рисунок 5).

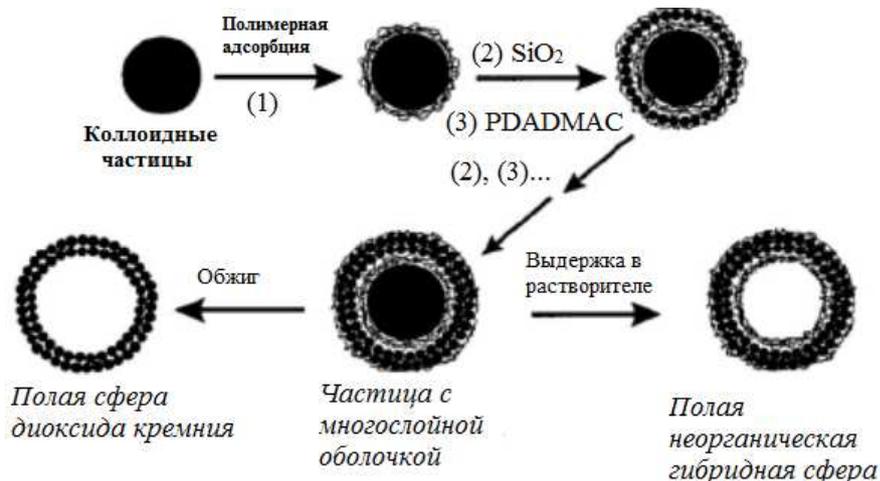


Рисунок 5 – Общая схема синтеза полых  $\text{SiO}_2$  и неорганических гибридных сфер методом послойного осаждения [140]

Механизм формирования частиц ядро/оболочка описывается следующим образом: на отрицательно заряженные сферы полистирола (ПС) осаждали положительно заряженный полимер Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (PDADMAC). Далее повторялось осаждение (в общей сложности три слоя), – это давало положительный заряд на поверхности такой частицы. Данную процедуру авторы [140] реализовали следующими операциями: 0,5 мл раствора полиэлектролита ( $1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$  в водном растворе 0,5 М NaCl) добавляли в 0,2 мл раствора латекса (2,5 масс.% диспергированные в 0,3 мл воды). Время выдержки раствора составляло 20 мин. Далее проводилась процедура очистки: центрифугирование при 8000 оборотов в течение 10 мин, промывка, повторное диспергирование (в воде или 0,5 М NaCl). Цикл очистки повторялся 3

раза после каждого слоя осаждения. Частицы повторно диспергировали в 0,5 мл воды после завершения промывки. Процесс повторяли до осаждения необходимого количества слоев.

Авторы [140] использовали раствор диоксида кремния (2 масс.%) для формирования многослойных структур. Первыми были адсорбированы самые большие частицы SiO<sub>2</sub> (70-100 нм), далее частицы меньшего размера (10-20 нм). В течение адсорбции (15 мин) происходило осаждение наночастиц. В течение 5 минут проводилось центрифугирование со скоростью 4000 об/мин для осаждения частиц, покрытых латексом. Авторы использовали одну прослойку PDADMAC, со временем адсорбции 20 минут, с последующим промыванием и диспергированием, что предшествовало следующему слою адсорбции меньших наночастиц диоксида кремния.

Когда было достигнуто удовлетворительное покрытие образцов (ядро/оболочка частицы), осуществляли термообработку при температуре 500 °С. Образцы высушили на стеклянных пластинах, затем нагревали со скоростью 15 °С·мин<sup>-1</sup> до максимальной температуры в атмосфере N<sub>2</sub>. Через 4 часа атмосферу N<sub>2</sub> заменяли на O<sub>2</sub> и нагревали в течение 8 часов при температуре 500 °С, далее образцы охлаждали потоком кислорода.

Рассмотрим следующий способ получения полых частиц диоксида кремния – прямое химическое осаждение. Который состоит в осаждении оболочки материалов или частиц предшественников на шаблон посредством различных химических или физических взаимодействий с шаблоном. За процессом осаждения обычно следует этап последующей обработки, обычно прокаливание, для получения компактных оболочек. Полые сферы из оксидов металлов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) получали путем контролируемого гидролиза коллоидных частиц. Общая схема получения полых частиц методом прямого химического осаждения показана на рисунке 6.

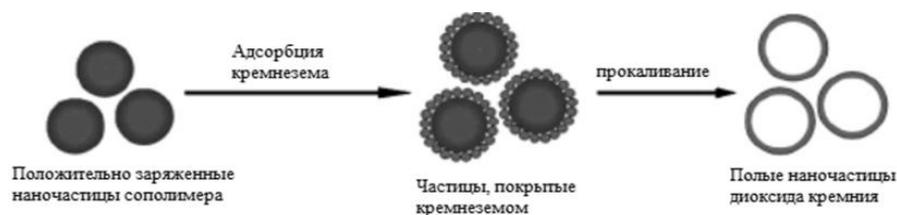


Рисунок 6 – Общая схема прямого химического осаждения

Авторы [141] предложили, что поверхности гранул полистирола могут быть непосредственно покрыты конформными оболочками с использованием модифицированного метода Стобера. Этот метод включает гидролиз TEOS (Tetraethylorthosilicate, Тетраэтоксисилан), а также широко используемый золь-гель метод для аморфного диоксида кремния. Для синтеза использовали 0,5 мл суспензии гранул полистирола (2,6 масс. %) , который растворяли в 3,5 мл деинизированной воды и 20 мл изопропилового спирта. При

перемешивании на магнитной мешалке, к реакционной смеси последовательно добавляли 0,5 мл раствора аммиака и различное количество TEOS. Реакции протекали при комнатной температуре в течение 3 часов при постоянном перемешивании. Затем, частицы полистирола покрытые оболочкой отделяли от реакционной среды центрифугированием при 3500 об/мин, дважды промывали изопропиловым спиртом и повторно диспергировали в деионизированной воде для дальнейшего использования. Благодаря наличию отрицательных зарядов на поверхности оболочек из диоксида кремния, частицы полистирола покрытые оболочкой могут образовывать стабильные суспензии в водной среде без добавления какого-либо поверхностно-активного вещества.

Кристаллизацию проводили с помощью жидкостной ячейки, которая была сконструирована путем размещения прокладки между двумя плоскими стеклянными подложками. Небольшое отверстие ( $\approx 3$  мм в диаметре) было создано в верхней подложке путем сверления, с помощью инструмента с алмазным покрытием, а затем к этому отверстию, с помощью эпоксидного клея, была прикреплена стеклянная трубка ( $\approx 6$  мм в диаметре). Поверхности обеих стеклянных подложек обрабатывали кислородной плазмой в течение нескольких минут для получения гидрофильного слоя. За счет водной дисперсии коллоидные частицы ядро-оболочка добавляли в стеклянную пробирку с использованием пластикового шприца. После того, как стеклянную трубку герметизировали с помощью парапленки, упаковочную ячейку помещали поверх ультразвукового очистителя, чтобы получить распределение частиц в трехмерной решетке. В зависимости от размеров каналов между майларовой пленкой и двумя стеклянными подложками, кристаллы размером до нескольких квадратных сантиметров могут быть получены в течение 5 дней. При необходимости, образец может быть высушен путем медленного испарения растворителя (воды) при комнатной температуре. Общая схема получения частиц ядро-оболочка, полученных авторами [141] методом химического осаждения, представлена на рисунке 7.

Коллоидные частицы ядро-оболочка могут быть легко преобразованы в полые сферы из диоксида кремния с контролируемыми размерами стенок путем удаления ядра из полистирола. Исследователи предлагают два метода. В первом методе ядра ПС были выборочно удалены путем термообработки образцов на воздухе при температуре 450 °C в течение 1 часа. В дополнение к тому, что полистирол сгорает с образованием диоксида углерода и водяного пара, также может происходить термическое разложение на короткие цепочки, которые достаточно летучие, чтобы выйти из капсулированных оболочек диоксида кремния. Второй метод основан на растворении полистирола в органическом растворителе (толуол или этилацетат). Результаты исследования показали, что оболочки из диоксида кремния, полученные методом Стобера, являются достаточно пористыми. Раскрытие таких пор (и, возможно, трещин) достаточно

широкое, чтобы макромолекулярные цепи полистирола диффундировали через относительно толстую оболочку из диоксида кремния. В результате ядра полистирола могут быть вытравлены толуолом, в то время как оболочки из диоксида кремния хорошо сохраняют свою морфологию, структуру и размер.

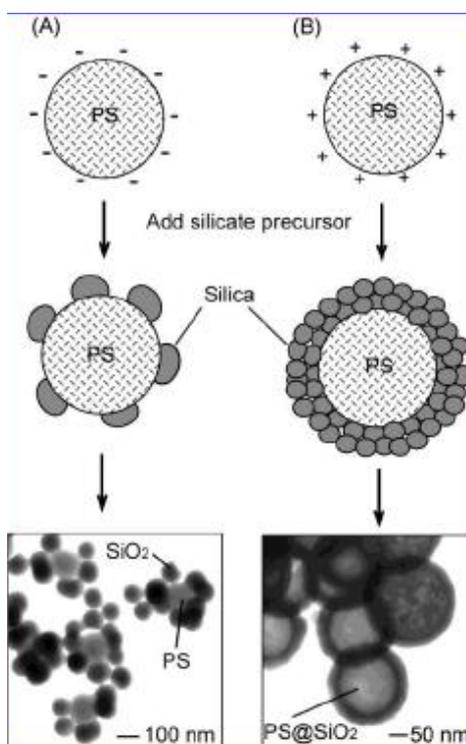


Рисунок 7 – Схемы синтеза частиц ядро-оболочка, методом химического осаждения [141]

Рассмотрим еще одну работу [142], авторы которой получали полые частицы SiO<sub>2</sub> путем дисперсной полимеризации по следующим механизмам: поливинилпирролидон (PVP), азобисизобутиронитрил (AIBN), воду, стирол (St) и этанола (EtOH) добавляли в трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром с регулятором температуры, входом для газа N<sub>2</sub>, конденсатором Грэма и обогревающим кожухом. Раствор был очищен от кислорода путем продувания азотом при комнатной температуре в течение 30 минут с последующим нагревом до 70 °C со скоростью перемешивания 100 об/мин в течение 1,5 ч с последующим добавлением оставшихся St, EtOH и МТС (2-methacryloylethyltrimethyl ammonium chloride). Реакция продолжается до тех пор, пока расход стирола не достигнет 95 %, затем смесь охлаждали до 50 °C, далее добавляли различный объем аммиака и смесь перемешивали при 100 об/мин в течение 5 минут. После чего добавляли TEOS при 50 °C в течение постоянного перемешивания, которое составляло 1 час. Полученные шарики отделяли от реакционной среды центрифугированием при 3000 об/мин, несколько раз промывая раствором аммония и этанола, и затем повторно диспергировали в деионизированной воде для дальнейших исследований.

Составы, использованные в этом исследовании, были следующими: St – 10 г, МТС – 0,39 г (чистый МТС – 0,3 г), PVP – 1,5 г, AIBN – 0,2 г, EtOH – 45 г, H<sub>2</sub>O – 5 г, TEOS варьируется от 6 до 12 г, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O варьируется от 1 до 4 мл.

Возможные механизмы формирования полых частиц можно описать следующим образом (рисунок 8): при низкой концентрации аммиака, частицы полистирола не способны «раствориться» в среде и получают гибридные частицы с ядром из полистирола и диоксидом кремния на поверхности, как показано на рисунке 8.а.

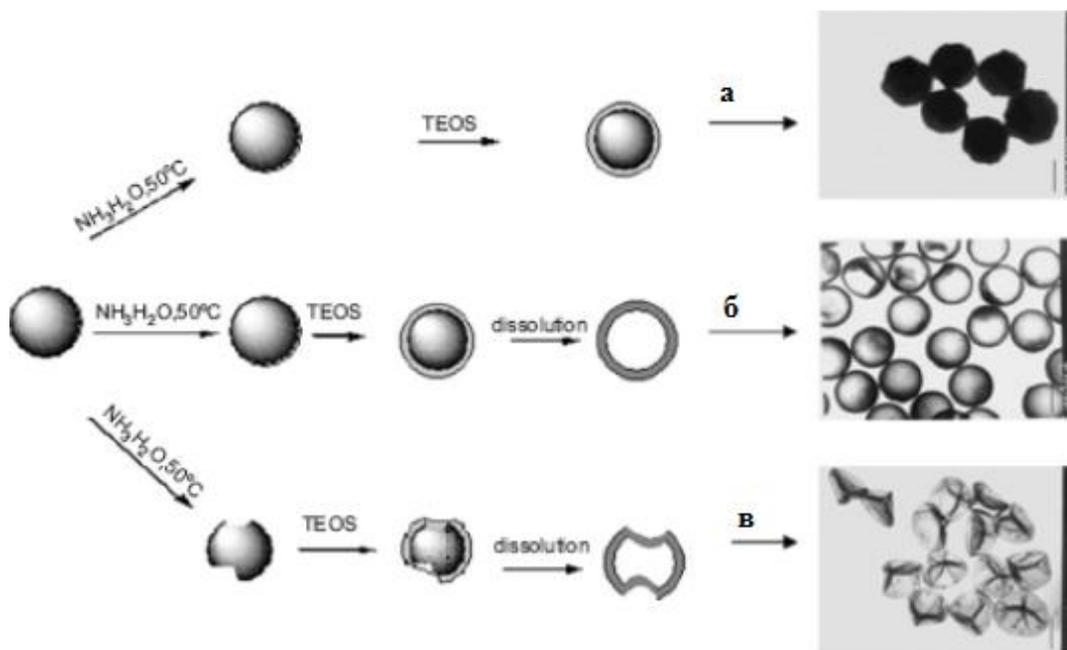


Рисунок 8 – Возможные механизмы формирования составных частиц полистирол/SiO<sub>2</sub> и полых сфер SiO<sub>2</sub> [142]

Если количество аммиака увеличить, то частицы полистирол/SiO<sub>2</sub> получаются, как показано на рисунке 8.б. Однако, SiO<sub>2</sub> оболочки, полученные методом Стобера, обычно являются пористыми, а размеры пор достаточно велики для растворения макромолекулярных цепей полистирола и их скоплений, чтобы постепенно диффундировать из оболочки, вследствие чего образуются полые сферы диоксида кремния. При дальнейшем увеличении концентрации аммиака, скорость «растворения» ядер полистирола, превосходит скорость образования оболочек из диоксида кремния. Это приводит к травлению частей частиц полистирола в среде с образованием деформированных частиц полистирола. Оболочки из диоксида кремния наносятся на деформированные частицы из полистирола, которые затем полностью «растворяются» в среде. Наконец, получают серьезно деформированные полые сферы из диоксида кремния, как видно из изображений ТЭМ, показанных на рисунке 8.в.

Полые сферы диоксида кремния также могут быть получены и другими способами. Первый способ – полимерные наполнители [143-145]. Основная идея данного способа заключается в том, что системы полиэлектролитов и поверхностно-активные вещества с противоположными зарядами при определенной критической концентрации агрегата самоорганизуются в форме мицелл. Как правило, сферические мицеллы состоят из 50 молекул, расположенных радиально. Следующий способ – эмульсионные капли [146-150]. Основная идея этого способа заключается в нанесении материалов оболочки исключительно вокруг границы раздела между каплями эмульсии и непрерывной фазой. Еще один способ – синтезирование с помощью стратегии «нанокастинга» с использованием мезопористых оболочек, когда полые сферы с мезопористыми оболочками могут быть изготовлены с использованием сферических матриц с твердой сердцевиной и структурой мезопористой оболочки [151-153].

#### 1.4 Кристаллическая структура, оптические свойства и собственные дефекты оксида алюминия

Оксид алюминия может находиться в нескольких кристаллических формах:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  – это зависит от меры его прокаливания. Температура плавления оксида алюминия (Корунд) составляет  $2046,5-2053 \pm 4$  °С, температура кипения: 2980 °С. В ходе роста температуры,  $Al_2O_3$  претерпевает несколько фазовых переходов (схема 1). В таблице 1 приведены названия и пространственные группы оксидов алюминия.

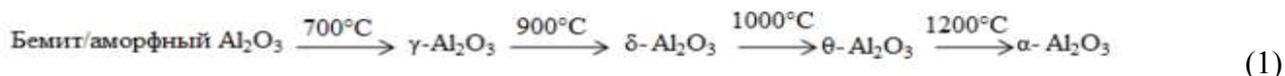


Таблица 1 – Названия и пространственные группы оксида алюминия [154-155]

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм			Пространственная группа
		a	b	c	
$\alpha-Al_2O_3$	тригональная	4,758	--	12,991	R3(-)c
$\gamma-Al_2O_3$	кубическая	7,90	--		Fd3(-)m
$\eta-Al_2O_3$	кубическая	7,95			Fd3(-)m
$\delta-Al_2O_3$	ромбическая	5,70	2,90	11,8	P4(-)m2

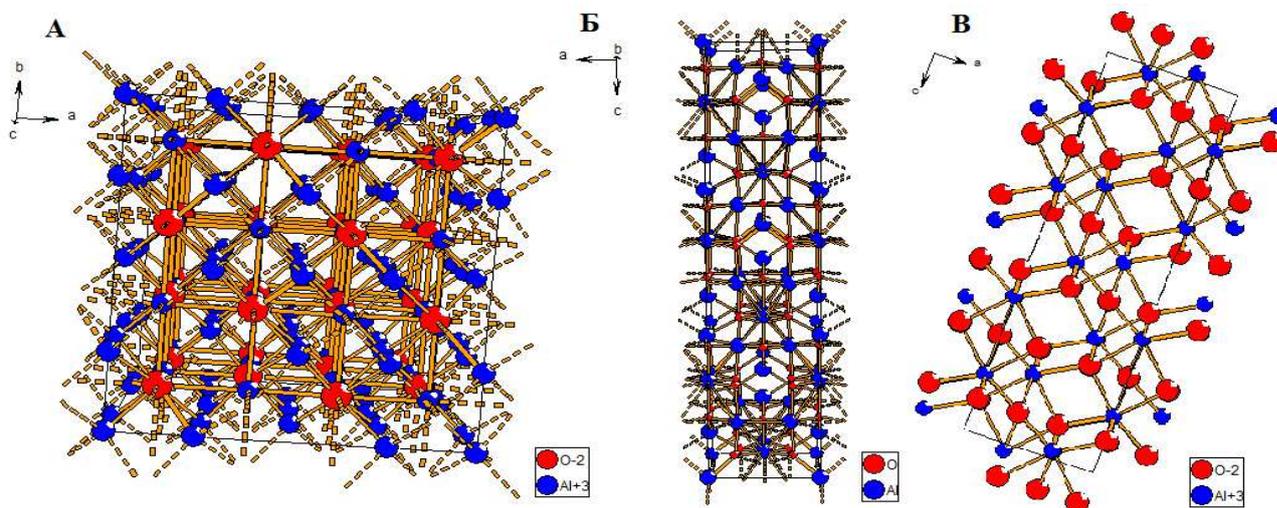


Рисунок 9 – Кристаллическая структура  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А),  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Б),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (В)

Так,  $\alpha$ -модификация имеет ромбоэдрическую симметрию с параметрами ячейки  $a = 5,12 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 55,28^\circ$ . В такой структуре двухвалентные ионы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку, а трехвалентные ионы алюминия заполняют  $\frac{2}{3}$  октаэдрических пустот, лежащих в направлениях  $\langle 1010 \rangle$  (рисунок 9.В). Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из двух смежных октаэдров, и каждый из этих октаэдров связан с одной и той же парой ионов алюминия. Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винтовые оси  $3_1$ , характеризующие, так называемый, корундовый мотив упаковки вдоль оси  $c$ . Расположение структурных единиц вдоль оси  $c$  повторяются через шесть слоев ионов кислорода с шестью промежуточными слоями ионов алюминия. Из-за большого электростатического притяжения между катионами алюминия и анионами кислорода, слои кислорода несколько сближены по сравнению с их расположением в идеальной гексагональной плотнейшей упаковке, а ионы алюминия смещены по отношению к плоскости (0001): они поочередно занимают места приблизительно на высотах, равных  $\frac{1}{3}$  и  $\frac{2}{3}$  расстояний между слоями ионов кислорода. Поэтому и отношение осей  $c/a$  отличается от идеального (1,33) и составляет 1,58. Параметр решетки по оси  $c$  равен  $12,97 \text{ \AA}$ . Удельный вес – 3,96, температура плавления –  $2050^\circ\text{C}$ , температура кипения больше  $3000^\circ\text{C}$ . Данная  $\alpha$ -модификация образуется при прокаливании гидроокиси и солей алюминия при  $900\text{-}1200^\circ\text{C}$  и выше [156]. Плотность оксида алюминия составляет  $3970 \text{ кг/м}^3$  [156, 157]. В природе встречается в виде минералов корунда, рубина и сапфира [156].

$\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гексагональные кристаллы, удельный вес 3,30. Это устойчивая при очень высокой температуре модификация. Образуется при медленном охлаждении расплавленной  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температуре  $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полностью может перейти в  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Две модификации  $\gamma$  и  $\eta$ , которая, как считают авторы [158-160], обладают пространственной кубической группой  $Fd\bar{3}m$  шпинели  $XY_2O_4$ , где X и Y – катионы, O – кислород. Кристаллы шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы располагаются в междоузлиях, заполняя их лишь частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 анионов (рисунок 9.А). На 32 аниона плотнейшей упаковки приходится 32 октаэдрических и 64 тетраэдрических пустот, катионы занимают 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических пустот.

Каждый анион окружен одним X- и тремя Y-катионами. Каждый катион X окружен четырьмя анионами, удаленными от него на расстояние  $\frac{1}{8}$  пространственной диагонали элементарной ячейки, образующих координационный многогранник для X-катионов – тетраэдр. Каждый Y-катион окружен шестью анионами, отстоящими от него на расстояние  $a/4$ , его координационный многогранник – октаэдр. Таким образом, в структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая и октаэдрическая. Поскольку анион-катионное соотношение в  $Al_2O_3$  равно 2:3, тогда как в структуре шпинели такое соотношение равно 3:4, то стехиометрия катионов алюминия составляет  $2\frac{1}{3}$  на элементарную ячейку, то есть структура  $\gamma$ - и  $\eta$ - $Al_2O_3$  может быть описана формулой  $Al_{2\frac{1}{3}}O_{32}$ .

В таком случае анионы кислорода будут занимать те же позиции, а катионы алюминия будут находиться в 32 квазитриэдрических, 32 квазиоктаэдрических, 48 тетраэдрических и 16 октаэдрических пустотах. Как было установлено в [161], такая кубическая структура описывается параметром  $a = 7,9 \text{ \AA}$  в массивном веществе; при переходе к наноразмерному состоянию параметр ячейки уменьшается до значений  $7,84 \text{ \AA}$  [162, 163].

Структура  $\delta$ - $Al_2O_3$  может быть также описана как структура шпинели [158], построенной как куб с утроенной стороной со 160 атомами, в котором реализуются две структуры: тетрагональная с параметрами ячейки  $a = b = a_\gamma$  и  $c = 3 a_\gamma$ ; орторомбическая с параметрами  $a = a_\gamma$ ,  $b = 1,5 a_\gamma$  и  $c = 2 a_\gamma$  (рисунок 9.Б).

Обобщенные результаты исследований микро- и макроструктур нанопорошков  $\gamma$ - $Al_2O_3$  представили авторы работы [164]. Установили, что их оксидная подрешетка представлена кубическими плотноупакованными слоями кислорода с ионами  $Al^{3+}$ , занимающими октаэдрические и тетраэдрические позиции.

Как известно,  $\gamma$ - $Al_2O_3$  имеет структуру кубической стехиометрической шпинели типа  $MgAl_2O_3$ , где позиции ионов  $Mg^{2+}$  заняты ионами  $Al^{3+}$ . Это приводит к высокой дефектности структуры в целом.

Такие кристаллические модификации оксида алюминия, как  $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$ ,  $\theta$ , существуют лишь непродолжительное время при наличии определенных минерализаторов [165].

Структура  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  описывается  $C2/m$  пространственной группой, имеет моноклинную сингонию с параметрами решетки:  $a = 1,5a_\gamma$ ,  $b = \sqrt{2}/4 a_\gamma$  и  $c = \sqrt{2}/2 a_\gamma$ ,  $\beta=104^\circ$ . Некоторые авторы полагают, что неустойчивая  $\chi$ -модификация оксида алюминия может быть описана как кубическая сингония (не шпинель) с параметром  $a = 7,95 \text{ \AA}$  [166], гексагональной с параметрами  $a = 5,56 \text{ \AA}$  и  $c = 13,44 \text{ \AA}$  пространственной группы  $P6/m\bar{m}$ , или  $a = 5,57 \text{ \AA}$  и  $c = 8,64 \text{ \AA}$  пространственной группы  $P6_3/m\bar{c}2$  [167-169].

В оксиде алюминия существует как ковалентная химическая связь (радиус атома для  $\text{Al}^0 - 1,26 \text{ \AA}$  [156, 157]), так и ионная составляющая 63 % (радиус иона для  $\text{Al}^{+3} - 0,57 \text{ \AA}$  [156, 157]). Энергия кристаллической решетки  $E_p = 15916 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  [156, 157]; энергия смещения алюминия 50 и кислорода 90 эВ [170]. Показатель преломления для обыкновенного луча  $n_o = 1,765$ , для необыкновенного  $n_e = 1,759$  [156, 157].

Ширина запрещенной зоны оксида алюминия для различных его модификаций варьирует от 8,75 [170, 171] до 7 эВ [172]. Расчеты из первых принципов и теорий функционала плотности состояний дают следующие значения ширины запрещенной зоны: от 6,24 [173-177] до 5,13 эВ [178] для модификаций  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно (рисунок 10).

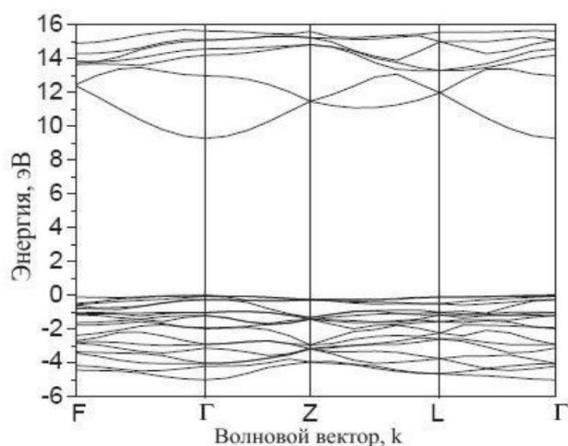


Рисунок 10 – Зонная структура  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , рассчитанная OLCAO LDA методом [171]

Характерные спектры отражения порошков оксида алюминия представлены на рисунке 11, из которых следует, что во всем спектральном диапазоне он обладает высоким коэффициентом отражения, однако в УФ области регистрируется уменьшение коэффициента отражения.

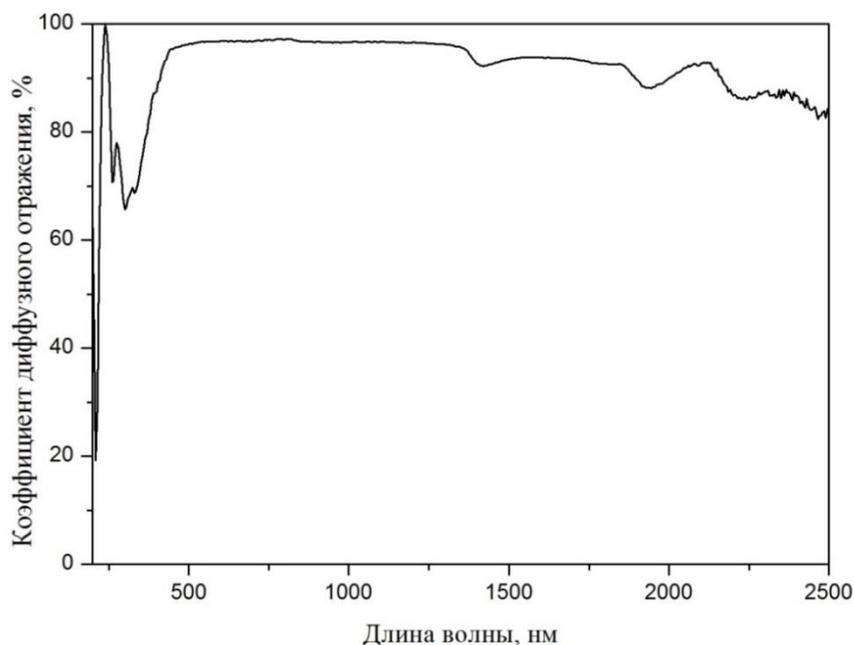


Рисунок 11 – Спектры диффузного отражения микропорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [179]

Собственными дефектами кристаллической решетки могут быть вакансии кислорода и алюминия, междоузельные катионы и анионы в различном зарядовом состоянии с энергией ионизации и возбуждения. В работах [180-182] по исследованию оптических свойств монокристаллов оксида алюминия и керамики на его основе внимание акцентируется на центрах поглощения, образованных дефектами анионной подрешетки. Зарегистрированы полосы поглощения в анион-дефектных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 205, 230 и 259 нм и установлено, что полоса при 205 нм (6,05 эВ) обусловлена F-центрами, полоса при 230 нм (5,39 эВ) –  $\text{F}^+$ -центрами, природа полосы при 259 нм (4,78 эВ) не определена. В спектрах люминесценции этих кристаллов зарегистрированы полосы при 3,0 и 3,8 эВ, приписанные F- и  $\text{F}^+$ -центрам соответственно. В спектрах люминесценции керамики, изготовленной на основе анион-дефектных нанопорошков, зарегистрированы эти же, но сдвинутые на 0,3 эВ в длинноволновую область полосы и дополнительные полосы при 3,5 и 4,2 эВ. В работах [183-190] зарегистрированы полосы поглощения  $\text{F}^+$  (5,4 и 4,8 эВ),  $\text{F}_2^+$  (3,5 эВ),  $\text{F}_2^{2+}$  (2,7 эВ) и  $\text{Al}_1^+$  (4,1 эВ).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) позволяет изучать системы с ненулевым электронным спиновым магнитным моментом, обладающих одним или несколькими неспаренными электронами: атомов, свободных радикалов в газовой, жидкой и твердой фазах, точечных дефектов в твердых телах, систем в триплетном состоянии, ионов переходных металлов [191]. Катионы  $\text{Al}^{3+}$  не вносят вклад в ЭПР из-за отсутствия какого-либо неспаренного электрона, эти сильные интенсивные резонансные сигналы должны вноситься определенными типами собственных дефектов, таких как кислородные вакансии. Кислородные вакансии могут существовать в разных возможных состояниях, и представляются обозначениями Крөгера-

Винка. Во-первых, дважды положительно заряженные вакансии без какого-либо захваченного электрона, которые обозначаются  $V^{2+}_O$  или  $V^-_O$  (обозначаются как  $F^{2+}$ -центр), являются диамагнитными, поскольку нет неспаренного электрона и, следовательно, нечувствительны к ЭПР. Поэтому  $F^{2+}$ -центр не наблюдается методом ЭПР. Во-вторых, однократно ионизированные вакансии с одним захваченным электроном, которые обозначаются как  $V^x_O$  или  $V^+_O$  (или  $F^+$ -центр), являются парамагнитными и, следовательно, чувствительными к ЭПР. Они подобны  $F^+$ -центру в галогенидах щелочных металлов и образуются, когда  $F^{2+}$ -центры захватывают электрон из зоны проводимости.  $F^+$ -центры также могут существовать в виде совокупности, такой как  $F^{2+}$ , который состоит из двух  $F^+$ -центра. Следовательно, они также являются парамагнитными. Наконец, однозарядный центр ( $V_O$ ) может стать нейтральным центром путем захвата другого электрона, образующего нейтральный F-центр или  $V^x_O$ . Тем не менее, можно отметить, что введение  $F^{2+}$ - или  $F^+$ -центра должно сопровождаться одновременным введением некоторых отрицательно заряженных центров, таких как отрицательно заряженные катионные вакансии  $V'''_{Al}$ . Этот  $F^{2+}$ -центр может захватывать один или два электрона из своих ближайших отрицательно заряженных катионных вакансий ( $V'''_{Al}$ ), что приводит к образованию  $F^+$  (кислородные вакансии, занятые одним электроном) и F-центра (кислородные вакансии, занятые двумя электронами). Если спины двух захваченных электронов в F-центре или  $V^x_O$  каким-то образом компенсируют друг друга, результирующий F-центр будет, диамагнитным. Однако, если спины не отменяют друг друга, можно ожидать существование триплетного состояния, которое является активным ЭПР и покажет два тонких перехода. В работе [192] был получен только один тонкий переход для всех образцов  $Al_2O_3$  отожженных при разных температурах, что говорит о том, что резонансный сигнал должен быть обусловлен парамагнитными  $F^+$  или  $F^{2+}_2$ -центрами.

Авторы [192] наблюдали тенденцию к увеличению интенсивности сигнала ЭПР при увеличении температуры отжига. Резонансный сигнал при  $g=2,023$  может быть  $F^{2+}_2$ -центрами (которые фактически является  $F^+$ -центрами в совокупной форме). Этому можно дать два объяснения. Это может быть термическая ионизация центров  $F_2$  и F-центров. Второе объяснение заключается в том, что при очень высокой температуре могут возникать искажения вокруг Al-октаэдров с последующим образованием кислородной вакансии вокруг Al-октаэдров. Ким и соавторы [193] также сообщили об испускании тонкой полосы в  $ZnGa_2O_4$ , которая была приписана парамагнитным одиночным кислородным вакансиям ( $V_O$ ), связанным с искаженными октаэдрическим местом [ $O_h$ ], что подтверждено ЭПР [194].

Анализ спектров люминесценции позволяет для исследовать собственные и примесные точечные дефекты. Позволяет анализировать кинетические закономерности изменения концентрации дефектов, образованных при облучении в оптически непрозрачных материалах

(порошках), непосредственное измерение спектров, поглощение которых невозможно, а в получаемых экспериментально, полосы спектра диффузного отражения, как правило, не измеряются из-за большого рассеяния. Для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  основными центрами свечения являются F- и  $F^+$ -центры, это наиболее изучаемые типы дефектов в данном материале, хотя их строение и спектральные свойства нельзя считать окончательно установленными. Возбуждение ультрафиолетом F-центра в полосе поглощения 6,1 эВ вызывает люминесценцию с максимумом полосы при 410 нм (3,0 эВ), триплет-синглетный переход [195]. Возбужденное состояние  $F^+$ -центра расщепляется на три состояния. Это можно объяснить влиянием кристаллического поля вследствие низкой симметрии. Переходам из основного состояния в возбужденное соответствуют полосы поглощения 4,8, 5,4 и 6,3 эВ. При возбуждении фотонами  $F^+$ -центра в указанных полосах поглощения происходит свечение при 320 нм (3,8 эВ) [196].

Авторы [197] приписывают  $F^+$ -центр полосе излучения с центром в 320 нм, при возбуждении 240 нм. Возбуждение при 350 нм индуцирует интенсивную полосу излучения с центром в 377 нм и его приписывают  $F^{2+}$ -центру [198]. Возбуждение при 422 нм индуцирует полосу излучения с центром в 551 нм, приписывают  $F^{2+}_2$ -центру [199]. Во многих работах наличие полосы люминесценции с 413 нм, связывают с вакансией нейтрального кислорода, которая захватывает два электрона (F-центр) [196, 200-204]. Авторы [205] приписывают полосу 504 нм (2,46 эВ) при возбуждении 303 нм (4,1 эВ) люминесценции  $F_2$ -центр (две нейтральные кислородные вакансии, которые захватили четыре электрона). Другими возможными центрами свечения, являются  $Al_i^+$ -центры, которые могут проявляться в излучении с максимумом при 516 нм (2,4 эВ), согласно [206].  $F^{2+}_2$ -центр присваивают полосе ФЛ в области 520-550 нм (2,25-2,38 эВ) [196, 202, 207-209]. Можно сделать вывод, что фотолюминесценция является методом более чувствительным к дефектам.

Таким образом, энергия полос поглощения собственных точечных дефектов в монокристаллах  $Al_2O_3$  имеет следующие значения (эВ):  $V_{Al}''' - 6,91$ ,  $V_O^X - 5,63$ ,  $V_O^\bullet - 5,4$ , 4,8, 4,15,  $V_O^{\bullet\bullet} - 3,99$ , 2,7,  $O_i'' - 6,87$ ,  $O_i' - 4,40$ ,  $O_{sp}^0 - 7,40$ ,  $O_{sp}^+ - 1,71$ ,  $Al_i''' - 6,99$  [188-195, 205]. Тогда полосы испускания этих дефектов будут согласно [205] соответствовать (эВ):  $V_{Al}''' - 0,59$ ,  $V_{Al}'' - 6,34$ ,  $V_O^X - 1,87$ ,  $V_O^\bullet - 3,35$  и 1,93,  $V_O^{\bullet\bullet} - 3,51$ ,  $O_i'' - 0,63$ ,  $O_i' - 3,10$ ,  $O_{sp}^0 - 0,11$ ,  $O_{sp}^+ - 5,79$ ,  $Al_i'' - 3,98$ ,  $Al_i''' - 0,51$ . Энергию образования этих полос оценивали в работе [210] (рисунок 12). Тогда центры поглощения в оксиде алюминия связанные с дефектами катионной и анионной подрешеток определяются (эВ): 7,4 –  $O_{sp}^0$ , 6,99 –  $Al_i'''$ , 6,91 –  $V_{Al}'''$ , 6,87 –  $O_i''$ , 6,1 – F-центр, 5,4, 4,8 –  $F^+$ -центр, 5,13 –  $Al_i''$ , 4,44 –  $O_i'$ , 4,1, 3,98 –  $Al_i^\bullet$ , 3,74 –  $V_{Al}''$ , 3,5, 3,2 –  $F^{2+}_2$ -центр или 2,7 –  $F^{2+}_2$ -центр, 1,71 –  $O_{sp}^+$  [191, 192, 210-216].

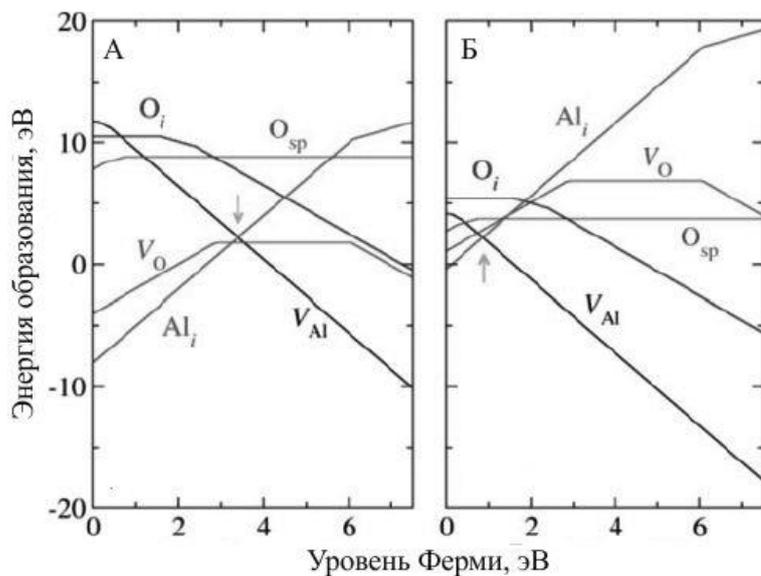
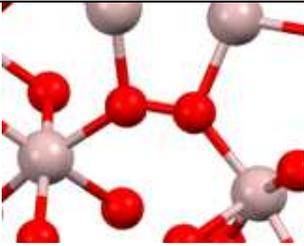
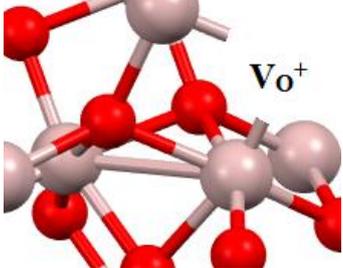
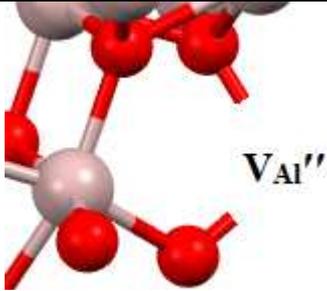
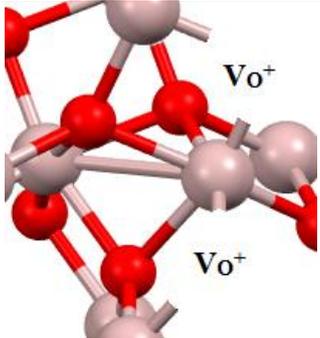


Рисунок 12 – Энергия образования дефектов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  относительно уровня Ферми в условиях избытка Al (А) и O (Б) [210]

В таблице 2 представлены энергетические положения максимумов полос поглощения дефектов, описанных выше, а также модели локальной атомной геометрии вблизи дефектов.

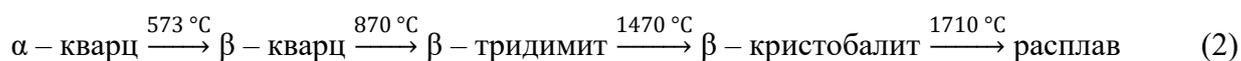
Таблицы 2 – Энергетическое положение максимумов полос поглощения дефектов в диоксиде кремния (большие светлые сферы - атомы Al; маленькие красные сферы - атомы O)

Природа дефекта	Энергия поглощения, эВ	Схема
$\text{O}_i'$	4,40, 4,44	
$\text{V}_\text{O}^+$ ( $\text{F}^+$ -центр)	4,15, 4,8, 5,4, 5,95	

$V_{Al}''$	3,74	
$V_{O}^{++}$ ( $F_2^{2+}$ -центр)	2,7	

### 1.5 Кристаллическая структура, оптические свойства и собственные дефекты диоксида кремния

Диоксид кремния  $SiO_2$  обладает сложным полиморфизмом [217-220], что сопряжено как с существенными структурными перестройками при фазовых переходах первого рода (таких, как, например, кварц – тридимит), так и небольшими изменениями структуры при переходе  $\alpha$  (низкотемпературный) –  $\beta$  (высокотемпературный) кварц. Структурные различия представлены в таблице 3. Полиморфизм диоксида кремния при атмосферном давлении описывается следующей последовательностью превращений, происходящих при нагревании:



При высоких давлениях образуются: китит (80-130 МПа, 400-500 °С), коэсит (1,5-4 ГПа, 300-1700 °С), стишовит (16-18 ГПа, 1200-1400 °С) [219]. Стишовит – единственная модификация диоксида кремния, построенная из октаэдров  $SiO_6$ .

Для любой кристаллической модификации, а также для аморфного состояния, диоксид кремния представляет собой состоящий из кремнево-кислородных тетраэдров. Тетраэдры, в свою очередь, состоят из четырех атомов кислорода с расположенным в центре атомом кремния. Тетраэдры соединяются атомами кислорода (так называемыми, мостиковыми атомами кислорода). Одной из характеристик структуры является угол Si-O-Si связи. Взаимное расположение тетраэдров  $[SiO_4]$  в пространстве определяет ту или иную модификацию диоксида кремния.

Таблица 3 – Структура различных форм диоксида кремния [219]

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм			Пространственная группа	Угол Si-O-Si, град	Плотность кг/м <sup>3</sup>
		a	b	c			
$\alpha$ - кварц	тригональная	0,491	--	0,540	$P3_121; P3_221$	144	2655
$\beta$ - кварц	гексагональная	0,500	--	0,547	$P6_222; P6_422$	146,9	2530
$\alpha$ - тридимит	ромбическая	0,988	1,710	1,630	$Fmm2$		2300
$\beta$ - тридимит	гексагональная	0,503	--	0,822	$P6_3/mmc$	180	2260
$\alpha$ - кристобалит	тетрагональная	0,497	--	0,693	$P4_12_12$	148,9	2330
$\beta$ - кристобалит	кубическая	0,713	--	--	$Fd\bar{3}m$	180,4; 137,2	2230
китит	тетрагональная	0,764	--	0,861	$P4_12_12$	155,8; 149,3	2500
коэсит	моноклинная	0,717	1,238	0,717	$C2/c$	180,1; 143,5;	3010
стишовит	тетрагональная	0,418	--	0,266	$P4mm$		4350
аморфный	--	--	--	--	--	120-180	2210

В различных модификациях диоксида кремния прочность связей неодинакова. Это влияет на величину углов Si-O-Si и расстояний Si-O, например, угол связи Si-O-Si в различных модификациях SiO<sub>2</sub> изменяется от 120 до 180°. Переходы кварц – тридимит – кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием связей, что может происходить только при высоких температурах (рисунок 13).

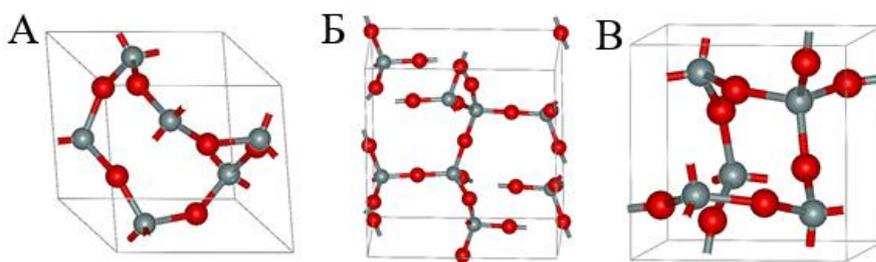


Рисунок 13 – Кристаллические решетки диоксида кремния:  $\alpha$  - кварц (А),  $\alpha$  - тридимит (Б),  $\alpha$  - кристобалит (В). Красным цветом обозначены атомы кислорода, серым – кремния [219]

Длина связи Si-O изменяется в среднем от 0,15 до 0,17 нм. В различных модификациях диоксида кремния при нормальной температуре, длина связи Si-O составляет в среднем ~ 0,162 нм, а расстояние между атомами кислорода ~ 0,264 нм. Связь Si-O обладает сравнительно высокой прочностью (энергия связи ~ 374 кДж/моль).

В диоксиде кремния существует как ковалентная химическая связь (радиус атома для  $\text{Si}^0 - 1,32 \text{ \AA}$  [156, 169]), так и ионная составляющая 51 % [221] (радиус иона для  $\text{Si}^{+4} - 0,42 \text{ \AA}$  [156, 169]). Энергия кристаллической решетки  $E_p = 13134 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  [156, 169]; энергия смещения для диоксида кремния в зависимости от фазы может составлять: для кремния 40-400 эВ, а для кислорода 20-60 эВ [222, 223].

Кварц обладает нелинейными оптическими и электрооптическими свойствами. Показатели преломления (для дневного света  $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ ):  $n_e = 1,553$ ;  $n_o = 1,544$ . Данный материал прозрачен для ультрафиолетовых и частично инфракрасных лучей, оптически анизотропен [218-220]. Диоксид кремния является широкозонным диэлектриком, ширина запрещенной зоны изменяется от 6,3 эВ до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации [218-220].

Типичная зонная структура кварца (рисунок 14) обусловлена тем, что связь Si–O образована связующими Si 3s  $p^3$ -орбиталями кремния и O 2p-орбиталями кислорода. Расчетами установлено, что верх валентной зоны  $\text{SiO}_2$  формируется узкой зоной несвязующих O 2p-орбиталей кислорода. В формирование верха валентной зоны  $\text{SiO}_2$  вносят вклад не только 3s, p, но и 3d-орбитали кремния [217, 218]. Вклад 3d-орбиталей кремния в формирование величины эффективной массы дырок и на перенос заряда в связи Si–O является неопределенным. Зонные расчеты указывают на то, что узкая зона несвязующих O 2p-орбиталей отделена запрещенной щелью от широкой зоны связующих Si 3s, p–O 2p-орбиталей [219, 220]. В то же время рентгеновские эмиссионные Si L<sub>2,3</sub>, Si K, O K-спектры не показывают наличия запрещенной зоны, разделяющей связующие Si 3s  $p^3$ –O 2p и несвязующие O 2p-орбитали [222, 223]. Наличие запрещенной зоны не подтверждается также экспериментальными рентгеновскими фотоэлектронными спектрами валентной зоны  $\text{SiO}_2$  [222, 223].

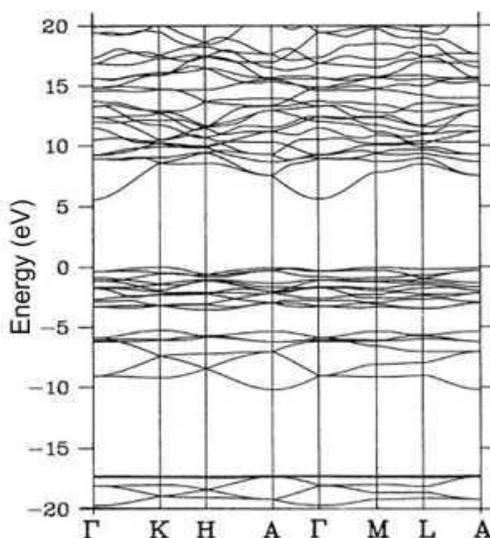


Рисунок 14 – Зонная структура  $\text{SiO}_2$  (кварц) рассчитанная OLCAO LDA методом [217]

Характерные спектры отражения порошков диоксида кремния представлены на рисунке 15, из которых следует, что во всем спектральном диапазоне он обладает высоким коэффициентом отражения.

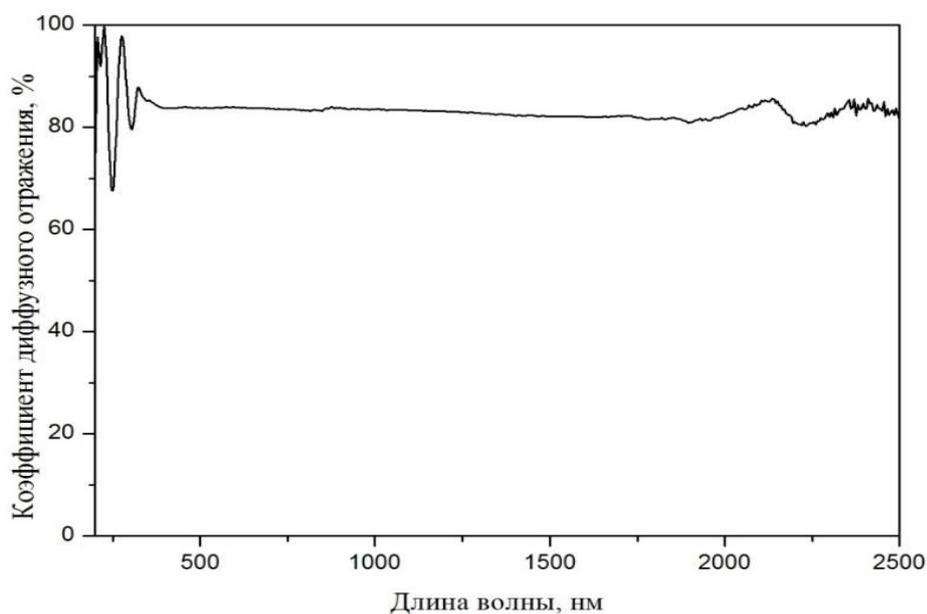


Рисунок 15 – Спектр диффузного отражения порошка SiO<sub>2</sub> [224]

Природа полос поглощения точечных дефектов SiO<sub>2</sub> известна для следующих значений энергии фотона (эВ): 7,6 – Si-Si связь [225, 226]; 6,3, 6,02 и 4,7 – поверхностные центры E'<sub>s1</sub>, E'<sub>s2</sub> и E'<sub>s3</sub>, соответственно, которые локализованы на атомах трехкоординированного кремния с неспаренным электроном ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) [227-232]; 5,75-5,85 – E'<sub>γ</sub>, положительно заряженная асимметричная кислородная вакансия [227-232]; 5,65 – силановые группы ( $\equiv\text{Si}=\text{O}$ ) [233]; 5,6 – E'<sub>δ</sub>, дырка, захваченная кислородной вакансией [227-236]; 5,4 – E'<sub>β</sub>, водород, захваченный кислородной вакансией или пероксидные радикалы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ) [227-232]; 5,05-5,16 – полоса B<sub>2</sub>, кислородные вакансии или двойные вакансии, или декоординированный кремний [229, 237, 238]; вблизи 4,8 – междуузельный озон O<sub>3int</sub>, немостиковый кислород с захваченной дыркой ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ) или пероксидные радикалы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ) [229]; 3,8 – междуузельный хлор (Cl<sub>2int</sub>) или перекись кремния  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  [229]; 3,7 – декоординированный Ge [241]; 3,15 – декоординированный Si [229]; 3,0 – поверхностные дефекты, обусловленные диоксисилановыми группами ( $\equiv\text{Si}-\text{O}$ )<sub>2</sub>Si(O<sub>2</sub>) [229, 230]; 2,9 и 2,75 – Al<sup>3+</sup>, заместивший Si<sup>4+</sup> с образованием AlO<sub>4</sub><sup>4-</sup> [239, 240]; вблизи 2 эВ – немостиковый кислород с захваченной дыркой ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ) [229]; 1,97 – пероксидные радикалы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ) [229]; 1,62 и 0,975 – междуузельный кислород O<sub>2int</sub> [229]. Представленная на рисунке 16 энергия образования дефектов в диоксиде кремния (кварц) относительно уровня Ферми была рассмотрена различными авторами [241-245]. В таблице 4 представлены энергетические

положения максимумов полос поглощения дефектов, описанных выше, а также модели локальной атомной геометрии вблизи дефектов.

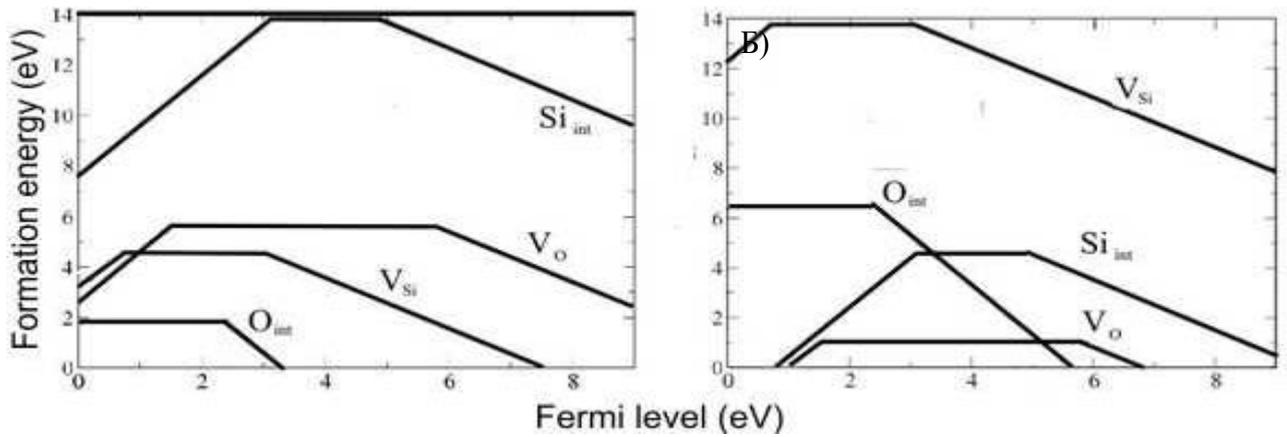
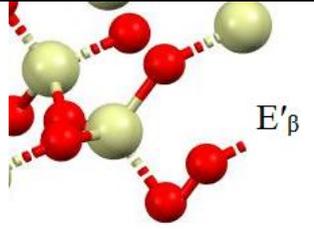
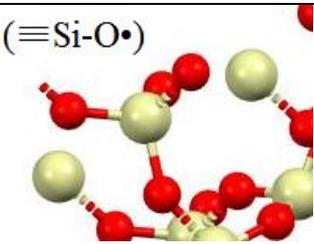
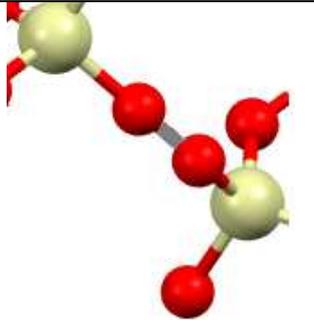
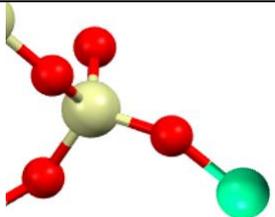
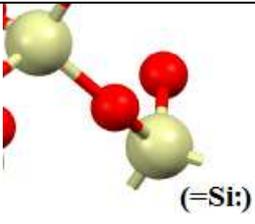
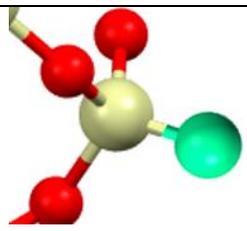


Рисунок 16 – Энергия образования дефектов в диоксиде кремния (кварц) относительно уровня Ферми в условиях избытка Si (А) и О (Б) [241]

Таблица 4 – Энергетическое положение максимумов полос поглощения дефектов в диоксиде кремния (большие светлые сферы – атомы Si; маленькие темные сферы – атомы О, большие зеленые сферы – атомы Н) при комнатной температуре

Природа дефекта	Энергия поглощения, эВ	Схема
Si-Si связь	7,6	
$E'_{s1}$ , $E'_{s2}$ и $E'_{s3}$ ( $\equiv$ Si*)	6,3, 6,02 и 4,7	
$E'_\gamma$	5,75-5,85	

E' <sub>β</sub> (≡Si-O-O*)	5,4	
(≡Si-O*)	4,9, 2	
$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ Пероксидный мостик	3,84	
Гидроксильная группа (Si-OH)		
Силиленовый центр (=Si:)		
Кремний-водородная связь		

### 1.6 Выводы по главе, постановка целей и задач

В качестве ТРП класса «Солнечные отражатели» используются эмали, керамические покрытия, покрытия на основе полимерных пленок с напыленными металлическими слоями в качестве отражателей, анодированные поверхности, плазменнонапыленные покрытия.

Наилучший теплоотвод на внешней поверхности космического аппарата обеспечивают металлизированные полимерные пленки и специальные белые краски. Такие краски (белые ТРП) изготавливают на основе оксидов металлов ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Zn_2TiO_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ), которые определяют оптические свойства, с добавлением связующих веществ (для керамических покрытий это  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , для эмалей – БМК-5, Ф-42-Л, КО-08, ПМС), обеспечивающих механическую прочность. Рабочая толщина слоя, определяющая величины  $\alpha_s$  и  $\epsilon$ , для белых ТРП составляет 100-250 мкм. Соотношение пигмента к связующему для каждого покрытия отличается, но в среднем оно равно 0,75:0,25 по массе. Из чего следует, что существенный вклад в оптические и терморadiационные характеристики вносит именно пигмент. В настоящее время разработаны покрытия с улучшенными рабочими характеристиками, например, покрытия на основе пигмента  $AlSiO_4$  и связующего  $K_2SiO_4$  ( $\alpha_s = 0,14-0,18$ ),  $ZrSiO_4/K_2SiO_3$  ( $\alpha_s = 0,11-0,15$ ), ТРСО-1 на основе пигмента  $ZnO$  и связующего  $K_2SiO_3$  ( $\alpha_s = 0,12-0,2$ ), ВЭ-16 ( $\alpha_s = 0,18-0,22$ ), АК-512 ( $\alpha_s = 0,26-0,3$ ), ТРСО-4 на основе пигмента  $Zn_2TiO_4$  и связующего  $K_2SiO_3$  ( $\alpha_s = 0,19-0,2$ ). Однако, под действием различных видов излучений (солнечный ультрафиолет, протоны, электроны) в пигментах этих покрытий происходит фотолиз и радиолиз кристаллической решетки с образованием различных видов дефектов. Такие нарушения структуры приводят к образованию центров окраски, которые уменьшают отражательную способность покрытия по всему спектру от края основного поглощения до 2500 нм и приводят к увеличению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения.

Наиболее низким коэффициентом  $\alpha_s=0,06-0,07$  и высокой стабильностью к действию факторов космического пространства обладают кварцевые стекла с напыленными пленками серебра или алюминия. Однако, они нетехнологичны при нанесении на радиаторы систем терморегулирования [12].

Одним из перспективных способов решения проблемы создания фото- и радиационно-стойких покрытий может быть использование в качестве пигмента микросфер – полых частиц с высокой удельной поверхностью. В таких структурах объемные радиационные дефекты будут возникать с меньшей вероятностью, а поверхностные дефекты будут рекомбинировать в тонком слое микросферы (рисунок 17). Предполагается, что большая часть ионизирующего излучения будет создавать дефекты в глубине покрытия так, что этот слой в наименьшей степени будет влиять на оптические свойства покрытия. Важно отметить, что наноструктурные материалы в виде микросфер могут обладать малым весом и низкой теплопроводностью по сравнению с пигментами-поликристаллами, что уменьшит собственный вес космического аппарата.

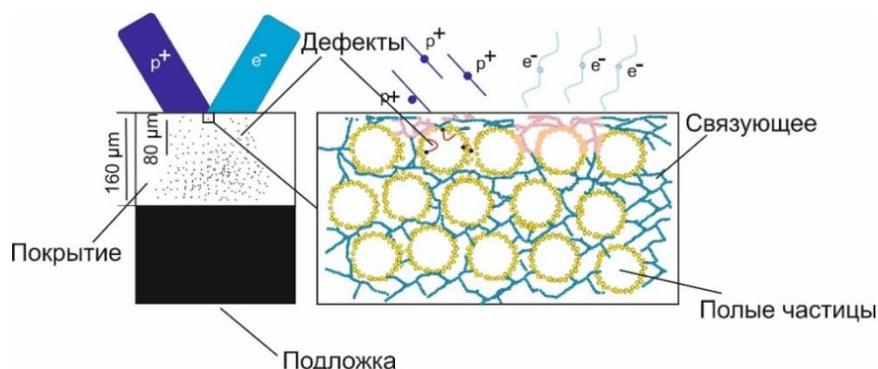


Рисунок 17 – Формирование радиационных дефектов в покрытиях на основе полых частиц

В ходе анализа литературы определено, что оптимальным способом получения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния может быть шаблонный метод с применением полистирольных шариков (PS). Этот метод прост в реализации и дешевле других. Благодаря ему, можно контролировать размер и толщину стенок сфер, поскольку образование полых или твердых частиц в известных и широко используемых методах зависит от концентрации и химической природы реагентов, и в настоящее время невозможно точно предсказать условия, при которых получатся полые частицы. Кроме того, этот метод позволит быстро и в больших количествах производить полые частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

В связи с вышеперечисленными проблемами, целью настоящей работы является исследование влияния потоков протонов и электронов на изменение отражательной способности полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния для создания на их основе отражающих покрытий с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра и высокой стабильностью к действию заряженных частиц космического пространства.

Таким образом, для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать полые частицы сферической формы оксида алюминия и диоксида кремния с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра.
2. Исследовать кристаллическую структуру и морфологию полученных полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния.
3. Выполнить анализ закономерностей изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния в зависимости от условий действия различных видов излучений.
4. Исследовать изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния при длительном действии излучений, выполнить анализ кинетики накопления точечных дефектов.

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

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

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования и методика приготовления образцов

Для синтеза полых частиц  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  использовали следующее оборудование: цифровые электронные весы, магнитная мешалка, сушильный шкаф, вакуумная печь. В таблице 5 представлены химические реактивы, используемые для синтеза полистирольных шариков, и получения полых частиц  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  на их основе.

Таблица 5 – Химические реактивы

Название	Химическая формула	Чистота, %	Компания
Наночастицы оксида алюминия	$Al_2O_3$	99,9	Aladdin Chemistry
Хитазон	$C_2H_4O_2$	98,5	Aladdin Chemistry
Поливинилпирролидон	$(C_6H_9NO)_n$	98,5	Aladdin Chemistry
Тетраэтоксисилан	$Si(OC_2H_5)_4$	98,5	Aladdin Chemistry
Персульфат аммония	$H_8N_2O_8S_2$	98,5	Aladdin Chemistry
Стирол	$C_8H_8$	98,5	Aladdin Chemistry

Объектом исследования являются синтезированные полые частицы  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , а также контрольные образцы микро- и нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  высокой чистоты (99,99 %), купленные в компании *Aladdin Chemistry*. Из полученных изображений методом РЭМ было выявлено, что средний размер микрочастиц составляет 2-4 мкм (рисунок 18.А), наночастиц 10-20 нм (рисунок 18.В) оксида алюминия. Для диоксида кремния средний размер микрочастиц 3000-10000 нм (рисунок 18.Б), наночастиц 20-40 нм (рисунок 18.Г).

Рентгеноструктурным анализом установлено (рисунок 19), что микро- и наночастицы  $Al_2O_3$  имеют симметрию кристаллической решетки корунда ( $R\bar{3}c$ ). Параметры кристаллической решетки для наночастиц составили:  $a=b=4,78$  Å,  $c=13,01$  Å. Для микрочастиц параметры кристаллической решетки составили:  $a=b=4,76$  Å,  $c=12,99$  Å. Из рентгеновских спектров (рисунок 20) для  $SiO_2$  установлено, что наночастицы и микрочастицы имеют аморфную структуру, которая определяется размытым пиком около 21 градуса.

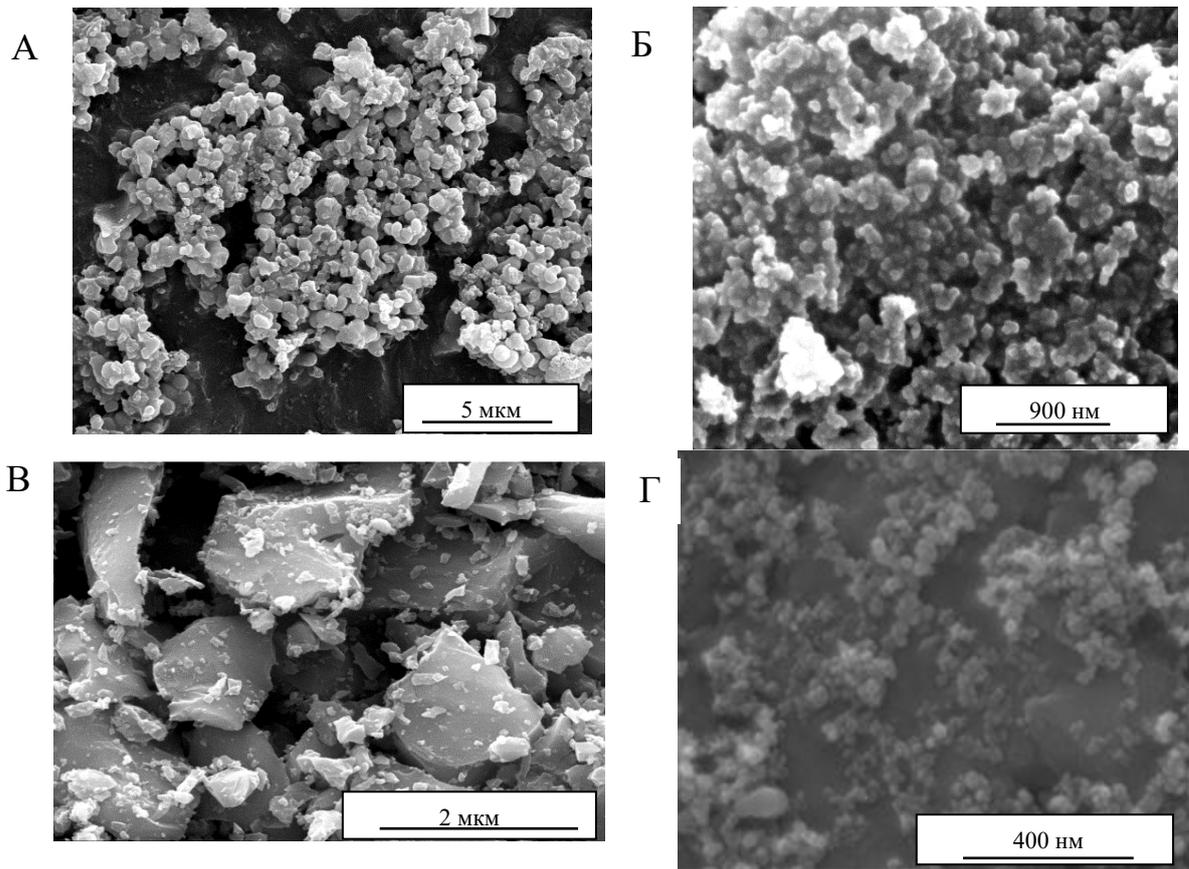


Рисунок 18 – РЭМ изображение микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (А, В), наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (Б, Г)

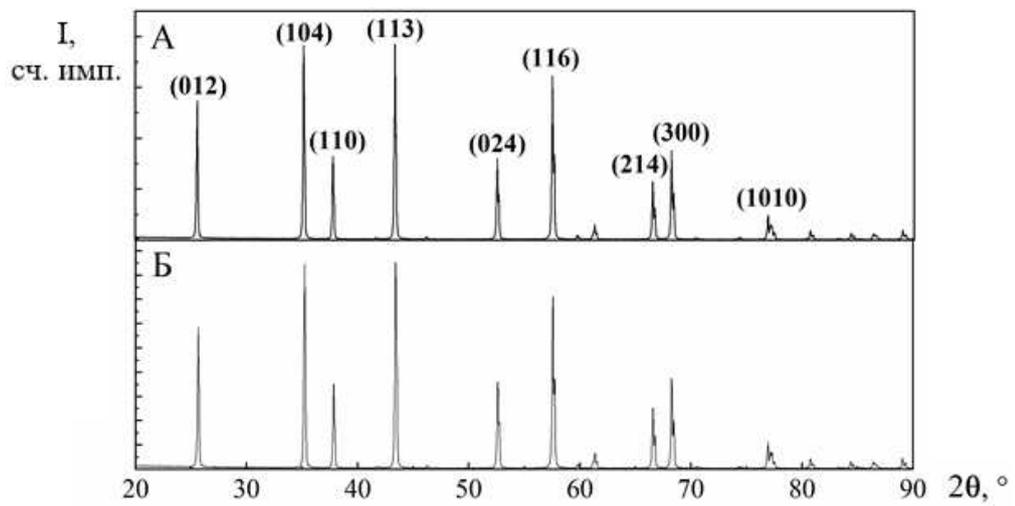


Рисунок 19 – Рентгенограмма микро- (А), наночастиц (Б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

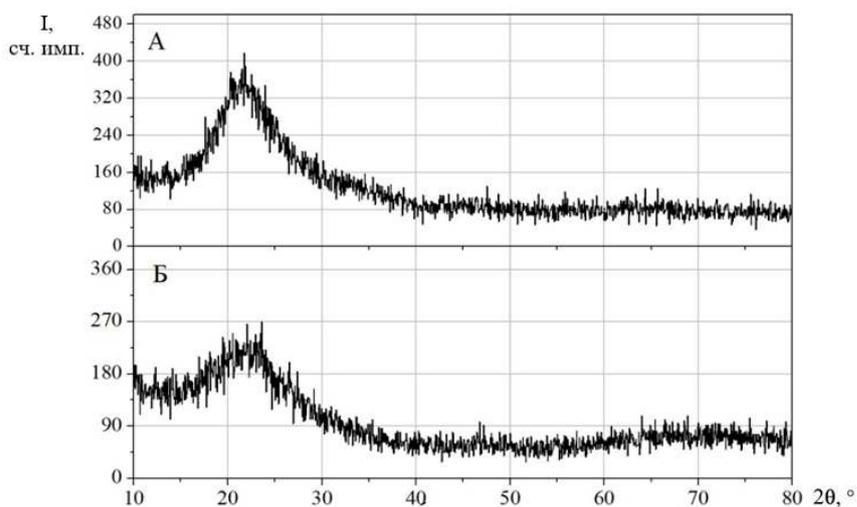


Рисунок 20 – Рентгенограмма микро- (А) и нанопорошков (Б)  $\text{SiO}_2$

Синтез полых частиц осуществлялся с применением шаблонного метода. Схема получения полистирольных шаров показана на рисунке 21. Для получения которых в 500 мл круглодонную колбу с тремя горлами заливали 300 мл этанола, затем добавляли 30 мл стирола и 0,12 г поливинилпирролидона, раствор смешивали со скоростью 300 об/мин. при температуре 80 °С в течение 30 минут. Затем добавляли водный раствор аммония персульфата в соотношениях: 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата для получения частиц полистирола микронных размеров, 0,06 г – для субмикрочастиц. Далее смешивание происходило при температуре 75 °С в течение 3 часов, до образования белого раствора. Раствор был дважды промыт 500 мл этанола, дважды центрифугирован при 2000 об/мин., после каждого этапа раствор подвергался ультразвуковому воздействию. Наноразмерные полистирольные шарики для наносфер диоксида кремния были получены следующим образом, в 500 мл круглодонную колбу с тремя горлами добавляли 270 мл деионизированной воды, 30 мл стирола, 4,5 г поливинилпирролидона. Раствор смешивали при 300 об/мин. при температуре 80 °С в течение 30 минут, затем добавляли 1,2 г аммония персульфата на 72 мл деионизированной воды. После чего раствор был подвергнут размешиванию в течении 9 часов при температуре 80 °С, до образования белого раствора. Для получения субмакросфер диоксида кремния полистирольные частицы с характерным размером 10-20 мкм были закуплены в компании Aladdin Chemistry.

Схема получения полых частиц оксида алюминия представлена на рисунке 22. Для получения полых частиц оксида алюминия поверхность полистирольных шаблонов покрывали раствором хитозана (хитозан: уксусная кислота: дистиллированная вода (2:1:40)), затем добавляли наночастицы оксида алюминия, перемешивали с большой скоростью, чтобы шаблоны полистирола и наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сформировали компактную структуру  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ , с последующим прогревом при 60 °С до полного высыхания раствора. После чего осуществляли

ступенчатую термообработку при температуре 300, 900 и 1300 °С в течение 2 часов для каждого режима в вакууме. На выходе получали белый мучнисто-сыпучий порошок.

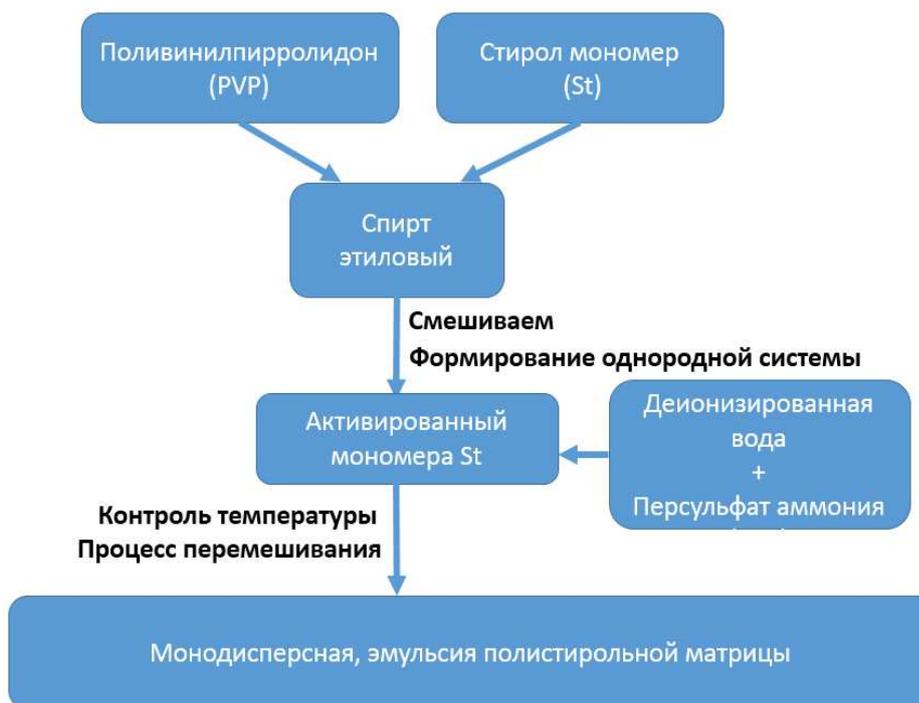


Рисунок 21 – Схема получения полистирольных шаров (PS)

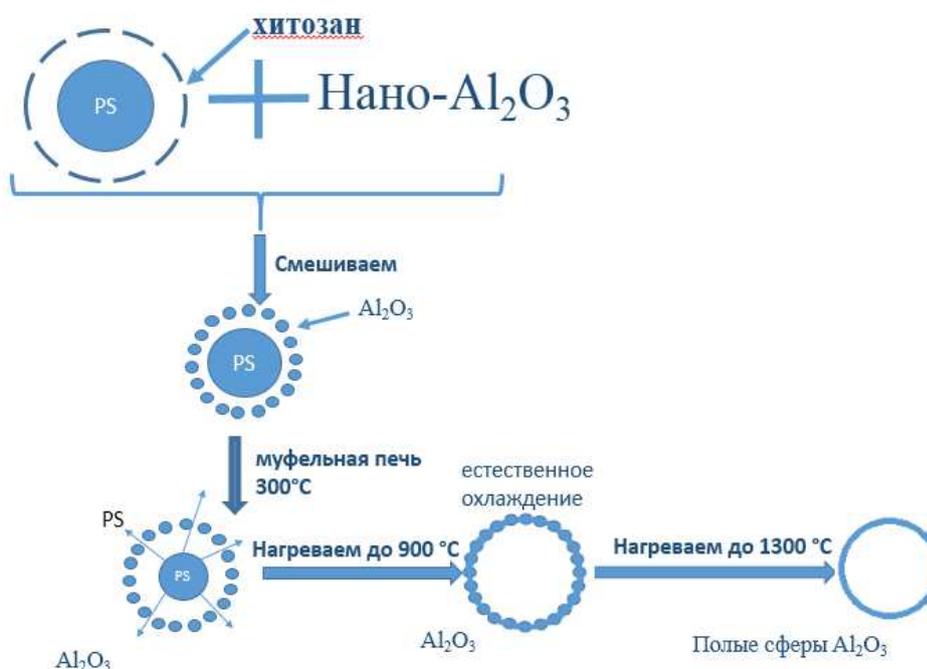


Рисунок 22 – Схема синтеза полых частиц оксида алюминия

Важно отметить, что при условиях отличных от описанных выше получить полые частицы оксида алюминия затруднительно, при изменении температуры происходит

разрушение или схлопывание частиц. При использовании наночастиц полистирола или субмикрочастиц полистирола, получить целые сферы не удастся. Это касается и других методов с применением микрошариков  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , аэрозольными методами, методом на основе эффекта Киркендалла при этом получают частицы с низкой отражательной способностью, которые соответственно не возможно использовать для изготовления ТРП с заданными характеристиками.

Из РЭМ изображений (рисунок 23) видно, что полученные частицы оксида алюминия, действительно, имеют сферическую форму со средним размером субмикросфер 300-500 нм (рисунок 23.А), для микросфер 1-3 мкм (рисунок 23.Б). На основании полученных рентгеновских спектров (рис.23.В) установлено, что субмикросферы и микросферы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют симметрию кристаллической решетки корунда ( $R\bar{3}c$ ).

Площадь удельной поверхности, измеренная на анализаторе удельной поверхности ASAP2020MP по методу БЭТ, для частиц оксида алюминия уменьшается по мере увеличения среднего размера частиц (таблица 6). Так, с наименьшим размером 10-20 нм наночастицы имеют удельную площадь поверхности  $65,4 \pm 5,2$  м<sup>2</sup>/г. По сравнению с ними, для субмикросфер, микросфер и микрочастиц удельная площадь поверхности уменьшилась на 41 %, 68 % и 92 % соответственно.

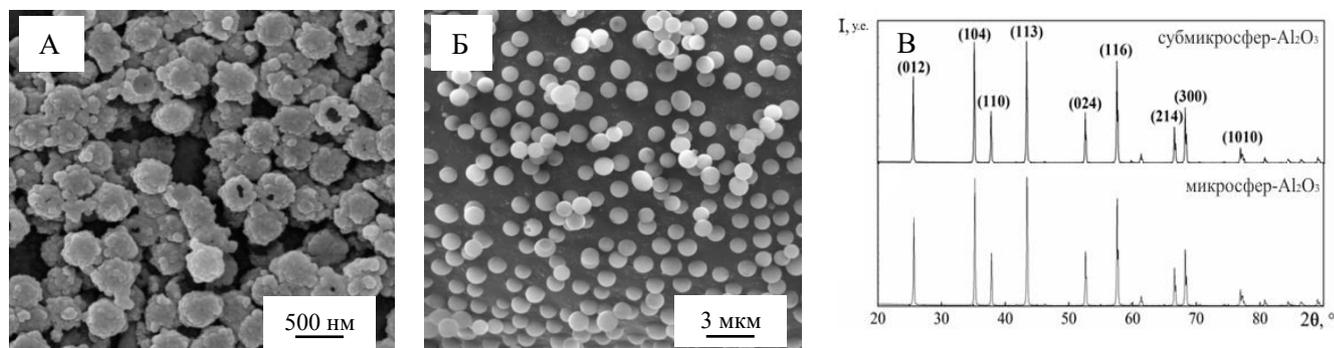


Рисунок 23 – РЭМ изображение субмикросфер (А) и микросфер (Б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и соответственно рентгенограммы (В)

Таблица 6 – Характеристики частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по среднему размеру и удельной площади поверхности

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

Чтобы получить полые частицы диоксида кремния (рисунок 24), готовили раствор с добавлением полистирольных шариков, этанола, дистиллированной воды, раствора аммиака и тетраэтоксисилана в соотношениях к объему: 5:40:10:5:1. Полученный раствор перемешивали в течение 2 часов при температуре 50 °С. После этого раствор трижды промывали этанолом и водой, центрифугируя при 3000 об/мин. после каждого промывания. На последнем этапе его высушивали и подвергали трехстадийной термообработке при температуре 200, 300 и 500 °С. На выходе получен белый мучнисто-сыпучий порошок.

Важно отметить, что при других условиях невозможно получить полые частицы диоксида кремния с высокой отражательной способностью. Это касается и других методов, основанных на твердых и жидких шаблонах в растворах керосина, масла, эмульсиях. Для данных методов затруднительно получить полые частицы диоксида кремния именно с высокими характеристиками отражательной способности.

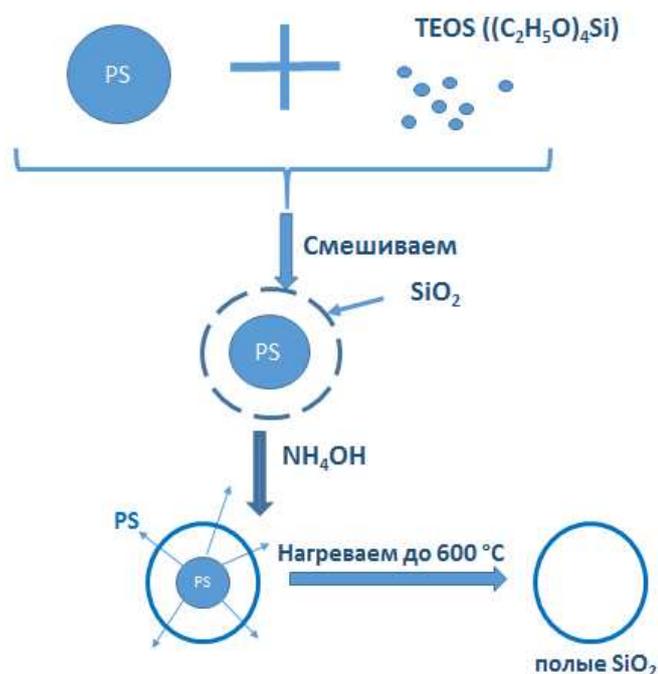


Рисунок 24 – Схема синтеза полых частиц диоксида кремния

На рисунке 25 показано РЭМ изображения полученных частиц с различными размерами диоксида кремния: наносфер, субмикросфер, микросфер, субмакросфер. БЭТ анализом установлено, что для  $\text{SiO}_2$  так же, как для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с увеличением среднего размера частиц удельная площадь поверхности уменьшается (таблица 7). Так, самая наибольшая удельная поверхность наночастиц составляет  $244,2 \pm 20,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . По сравнению с ними, для наносфер, субмикросфер, микросфер, субмакросфер и микрочастиц происходит уменьшение удельной поверхности на 58 %, 76 %, 85 %, 89 %, 97 % соответственно.

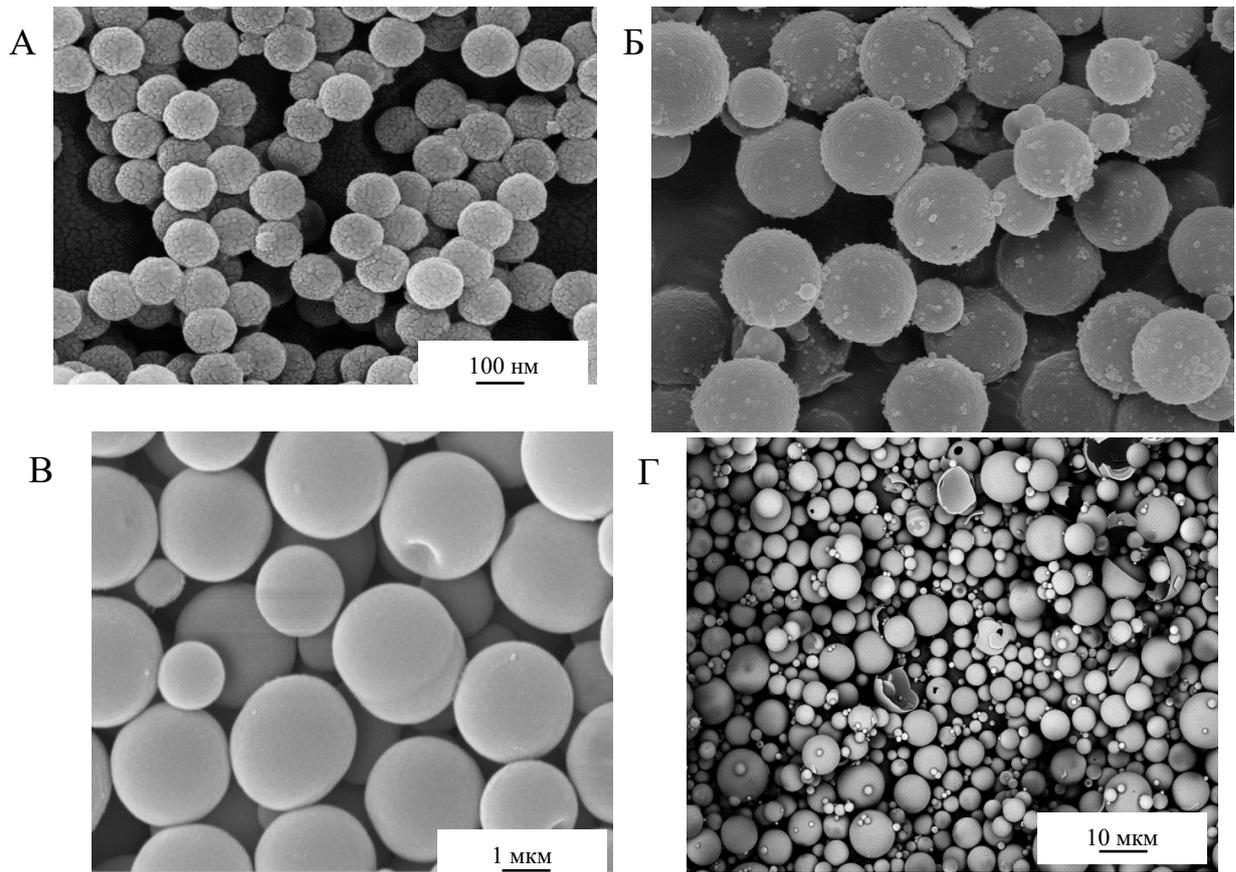


Рисунок 25 – РЭМ изображение наносфер (А), субмикросфер (Б), микросфер (В), субмакросфер (Г) частиц SiO<sub>2</sub>

Таблица 7 – Характеристики частиц SiO<sub>2</sub> по среднему размеру и удельной площади поверхности

Тип частиц	Средний размер, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
наночастицы	20-40	244,2 ± 20,1
наносферы	80-120	101,8 ± 13,8
субмикросферы	300-500	58,4 ± 8,1
микросферы	1000-3000	36,3 ± 5,9
субмакросферы	7000-13000	24,8 ± 6,6
микрочастицы	3000-10000	7,3 ± 1,8

На основании полученных рентгеновских спектров (рисунок 26) установлено, что наночастицы, наносферы, субмикросферы, микросферы, субмакросферы и микрочастицы диоксида кремния имеют аморфную структуру, которая определяется размытым пиком около 21 градуса.

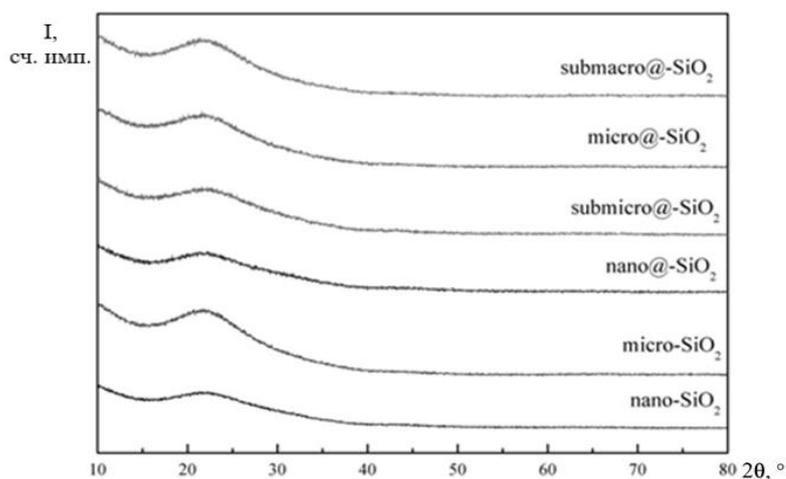
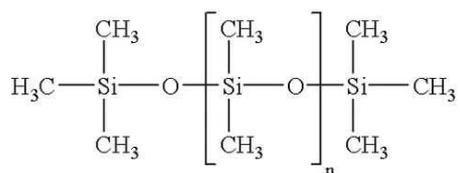


Рисунок 26 – Рентгенограмма микрочастиц, наночастиц, наносфер, субмикросфер, микросфер, субмакросфер  $\text{SiO}_2$

Из прессованных порошков готовили образцы для регистрации спектров диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) под давлением 1 МПа при диаметре стальной подложки 17 мм и высоте внешней образующей 4 мм, внутренней 2 мм, с выдержкой 2 минуты.

Покрyтия были приготовлены при смешивании 75 % по объему порошка-пигмента  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к 25 % по объему кремнийорганического лака; 50 % по объему порошка-пигмента  $\text{SiO}_2$  к 50 % по объему кремнийорганического лака. Полученные покpытия наносили на алюминиевые подложки АМГ-6, высушивали при комнатной температуре на воздухе. Толщину покpытий измеряли толщиномером лакокрасочных покpытий *Nicetu CM8801FN*, *Etari ET-15*, она составляла 200-250 мкм.

Структурная формула кремнийорганического лака:



## 2.2 Метод рентгеноструктурного анализа

Структуру и фазовый состав микро- и наночастиц, микросфер и субмикросфер оксида алюминия, а также для микро-, наночастиц, микросфер, наносфер, субмикросфер и субмакросфер диоксида кремния проводили на рентгеновском дифрактометре *Philips X'Pert PROMRD* ( $V = 40$  кВ,  $I = 40$  мА,  $\text{CuK}\alpha$ ) методом Дебая-Шеррера. Анализ рентгенограмм осуществляли в программе *Jade XRD Analys*.

Параметры элементарной ячейки рассчитывали по межплоскостным расстояниям ( $d$ ) и индексам отражения дифракционных максимумов ( $h, k, l$ ) согласно квадратичной форме для тригональной ячейки или, иначе называют, ромбоэдрической [246]. Именно этой сингонией обладает  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \quad (1)$$

Каждый параметр ячейки рассчитывали как среднее по трем вычисленным значениям, полученным в ходе решения системы уравнений.

### 2.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществляли на приборе PHI5700 фирмы *American Physical Electronics*, источник излучения  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Физические принципы метода основаны на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов  $h\nu$  падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с некоторой кинетической энергией. Электронный спектр регистрируется в виде зависимости интенсивности электронного потока от кинетической энергии регистрируемых электронов. В этих спектрах основные уровни проявляют себя в виде острых пиков. Энергетическое положение пиков дает информацию о том, какие химические элементы присутствуют в образце, а также об их химическом окружении, которое проявляется в так называемых химических сдвигах – смещениях положения пика на величину от 1 до 10 эВ при образовании химической связи. Интенсивность пика дает информацию о концентрации данного элемента в образце.

### 2.4 Методика регистрации спектров диффузного отражения

Регистрацию спектров диффузного отражения проводили на установке «Спектр-1» (ТУСУР) абсолютным методом (*in situ*) регистрации спектров диффузного отражения и на спектрометре *Lambda 950* американской фирмы *Perkin Elmer* с шагом 5 нм в области от 200 до 2500 нм, в ХТИ, Китай.

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  $O_1$  с помощью клиновой линзы. В положении “а”, когда световой поток падает на образец, в освещённости площадки  $\Delta B$  не участвует первично отражённый от образца пучок (участок  $\Delta B$  находится в тени экрана). Освещённость создаётся лишь вторичным и последующими многократными отражениями от поверхности сферы.

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 (рисунок 27). 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.

На рисунке 27 показана схема измерения спектров диффузного отражения на установке «Спектр-1»: 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.

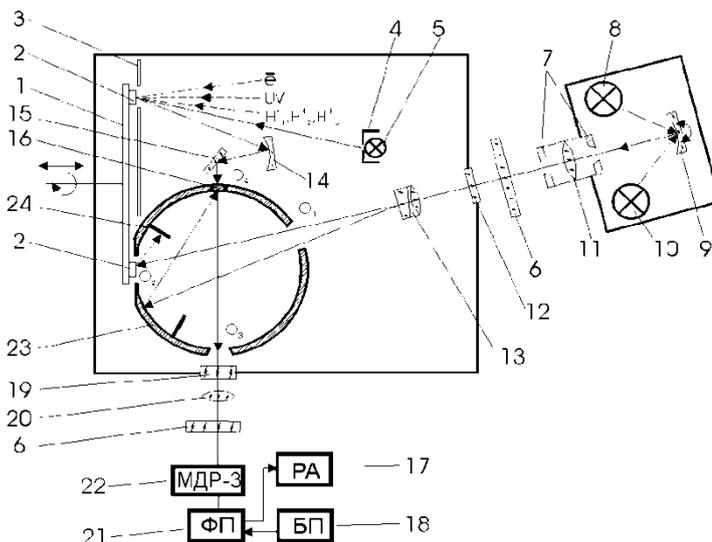


Рисунок 27 – Схема измерения спектров диффузного отражения на установке «Спектр-1» [247]

Часть элементов оптической системы измерений в области длин волн 0,2-2,2 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 внутри вакуумной камеры. Сфера диаметром 13 см изготовлена из чистого алюминия, её внутренняя поверхность обработана по специальной технологии и обладает высокой отражательной способностью и индикатрисой рассеяния, близкой к ламбертовской.

Ток фотоприёмника, регистрирующего освещённость площадки  $\Delta B$ , в этом случае равен:

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

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

$$I_{сф} = k \cdot \Phi_2 = k \cdot \frac{\Phi_0}{4\pi \cdot \partial^2} \cdot \frac{\rho}{1 - \rho'} \quad (3)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;

$\rho$  – 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;

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

$\partial$  – радиус сферы;

$\Phi_0$  – входящий в сферу световой поток.

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

Из (2) и (3) находим выражение для коэффициента отражения образца:

$$\rho_{обр} = \frac{I_{обр}}{I_{сф}} \cdot \frac{1}{\frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i) \cdot S_i}{1 - \frac{A \cdot \rho^2}{A \cdot \rho^2}}} = k \cdot \frac{I_{обр}}{I_{сф}} \quad (4)$$

Схема измерения спектрометра *Lambda 950* основана на одновременном сравнении двух монохроматических лучей, исходящих от образца и эталона (рисунок 28). Источником света в УФ-области служит дейтериевая лампа, а в видимой и ближней ИК-области – галогенная лампа накаливания, что позволяет производить измерения в широких пределах длин волн.

На рисунке 28 показаны основные элементы спектрофотометра *Lambda 950*: 1 – источник УФ- (дейтериевая лампа), видимого и ИК- (галогенная лампа накаливания) света; 2 – двойная монохроматическая решетка голографирования; 3 – зеркало точной регулировки высоты луча; 4 – деполяризатор; 5 – прерыватель, обеспечивающий разделение луча для эталона и образца; 6 – развязки для лучей с эталона и образца; 7 – камера исследования коэффициента пропускания; 8 – высокочувствительный фотоумножитель и PbS Пельтье детектор; 9 – камера исследования коэффициента диффузного отражения.

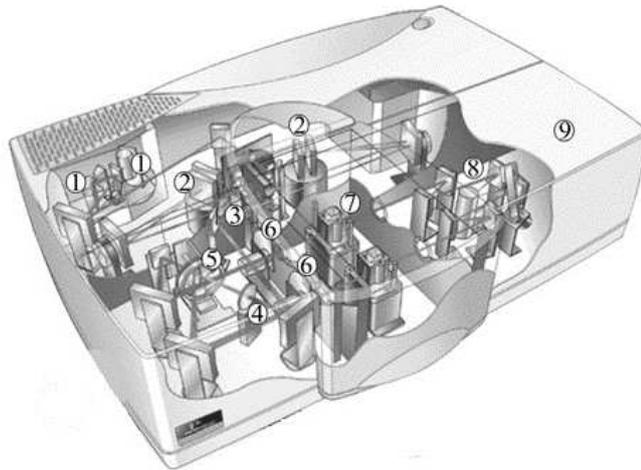


Рисунок 28 – Схема хода лучей в спектрофотометре *Lambda 950*

Непосредственная регистрация коэффициента диффузного отражения образца происходит в интегрирующей сфере диаметром 150 мм, внутренняя поверхность которой покрыта слоем  $\text{BaSO}_4$  с высокой отражательной способностью.

На рисунке 29 показана схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра *Lambda 950*: 1 – луч с образца; 2 – луч с эталона; 3 – зеркало; 4 – держатель образца для пропускания; 5 – световая ловушка; 6 – эталон; 7 – держатель эталона; 8 – образец; 9 –

держатель образца для отражения; 10 – детектор.

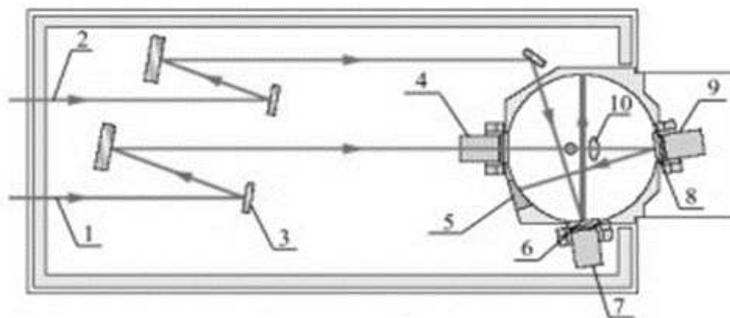


Рисунок 29 – Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра *Lambda 950*

## 2.5 Установки, имитирующие факторы космического пространства

Облучение образцов проводили в ХТИ и ТУСУР на комплексных имитаторах факторов космического пространства «КИФК» протонами и электронами с энергией 100 кэВ, флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , при плотности потока  $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , и «Спектр-1» – электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом 0,5, 1, 2, 3, 5,  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , при плотности потока  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вакуум при облучении протонами составлял  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ , при облучении электронами –  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ , облучение осуществляли при температуре образцов  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рисунке 30 схематически показан общий вид комплексного имитатора восьми факторов космического пространства (КИФК): 1 – образец; 2 – вакуумная камера; 3 – источник ЭМИ, имитирующий солнечное излучение; 4 – ускоритель протонов и электронов; 5 – источник ВУФ; 6 – система термоциклирования; 7 – охлаждающая система на жидком азоте; 8 – турбомолекулярный насос; 9 – система управления.

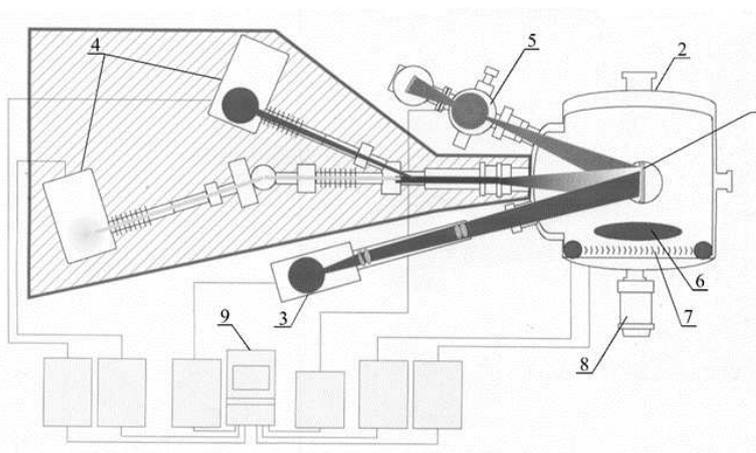


Рисунок 30 – Схема установки, имитирующей факторы космического пространства

В комплексном имитаторе КИФК имитируются:

1. Потоки протонов радиационных поясов земли с энергией частиц:  $E=30-200$  кэВ, с площадью облучения  $S=150$  см<sup>2</sup>. Ток пучка протонов имеет величину  $I_p=0,5-100$  мкА.
2. Потоки электронов с энергией частиц  $E=30-200$  кэВ, с площадью облучения  $S=150$  см<sup>2</sup>, ток пучка электронов имеет величину  $I_e=0,5-100$  мкА.
3. Имитация электромагнитного излучения заатмосферного Солнца в интервале длин волн:  $\lambda=200-2500$  нм с интенсивностью излучения  $J_c=0,14\div 0,28$  Вт/см<sup>2</sup> и площадью облучения  $S=150$  см<sup>2</sup>.
4. Имитация вакуумного ультрафиолетового (ВУФ)- и УМР-излучения Солнца в диапазоне длин волн:  $\lambda=1,24-200$  нм с интенсивностью ВУФ-излучения  $J_{\text{вУФ}}=(0,01\div 3)\cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> и площадью облучения  $S=150$  см<sup>2</sup>. Спектр излучения ВУФ-имитатора максимально приближен к спектру Солнца в указанном диапазоне длин волн.
5. Глубокий вакуум космического пространства:  $P=10^{-7}-10^{-8}$  торр.
6. Имитация условий изменения температуры материалов, элементов и систем космического аппарата в интервале температур:  $\Delta T_1=77-400$  К, а также  $\Delta T_2=4,2-400$  К в глубоком вакууме:  $P=10^{-6}-10^{-7}$  торр.
7. Имитация черноты космического пространства:  $\varepsilon \approx 0,95-0,97$ .
8. Имитация весьма низкого коэффициента возраста частиц:  $Z_0 \rightarrow 0$ .

Установка может использоваться для комплексного воздействия факторами космического пространства, так и отдельного. В вакуумной камере есть платформа, к которой прикреплены 4 металлические пластины с образцами. Системы отопления и охлаждения КИФК позволяет установить рабочую температуру в камере с погрешностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Установка «Спектр-1» [247] имитирует высокий вакуум, температуру, электромагнитное излучение Солнца, потоки электронов с энергией 5-150 кэВ и протонов с энергией до 140 кэВ. На рисунке 31 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.

На рисунке 31 показаны основные элементы установки «Спектр-1»: 1 – образец; 2 – защитный экран; 3 – сфера; 4 – клиновидная линза; 5 – азотный экран; 6 – датчик РОМС-1; 7 – загрузочный люк; 8 – датчик ПМИ-27; 9 – люминесцирующие флажки; 10 – отклоняющие катушки; 11 – фокусирующая катушка; 12 – электронная пушка; 13 – сублимационный титановый насос; 14 – осветитель на лампе ДКСР-3000; 15 – магнитный масс-сепаратор; 16 – источник ионного тока; 17 – смотровое кварцевое окно; 18 – блок осветителя для измерения отражения; 19 – баллон “охранного вакуума”; 20 – форвакуумный насос; 21 – сорбционная

ловушка; 22 – цеолитовый насос; 23 – кран ДУ-10; 24 – насос НМДО-025-1; 25 – поворотная диафрагма; 26 – поворотный столик; 27 – нижний столик- термостат; 28 – магнитный привод.

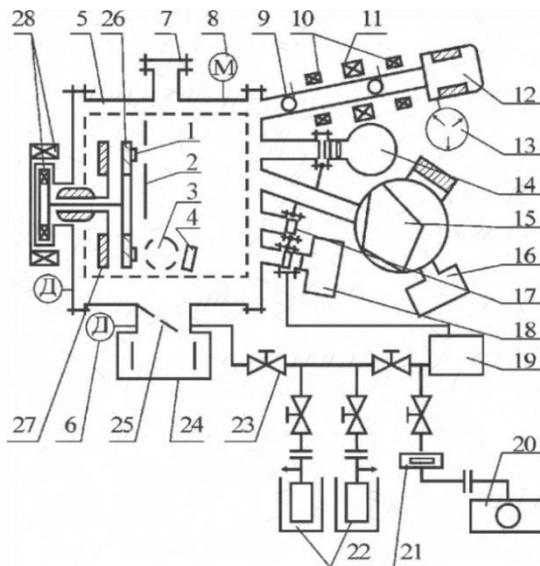


Рисунок 31 – Схема установки, имитирующей факторы космического пространства «Спектр-1»

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 80-470 К служит прижимной столик-термостат, представляющий собой плоское медное кольцо с каналом для жидкого теплоносителя и электрическим нагревателем. Температура измеряется медно-константановой термопарой, зачеканенных в подложки образцов.

Источником ускоренных электронов служит электронная пушка с катодом из  $\text{LaB}_6$ . 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 электропроводе имеются люминесцирующие флажки 9. Плотность тока электронов на мишени, регулируемая накалом катода и фокусировкой пучка, составляет  $10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-5}$  А·см<sup>-2</sup>. Источником ионов водорода ( $H^+$ ,  $H^{2+}$ ,  $H^{3+}$ ) является разряд Пеннинга при давлении  $10^{-1}$ - $10$  Па и напряжении 150-400 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  $5 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>, для ионов  $H^{2+}$  и  $H^{3+}$  она в  $\sim 3$  раза больше.

В исследованиях по воздействию квантов солнечного спектра источником является ксеноновая лампа ДКСР-3000, установленная в осветителе 14. С помощью хроматической короткофокусной параболической линзы определенный участок спектра фокусируется в плоскость образца. Плотность светового потока регулируется током лампы и положением линзы. Световой поток от ртутной лампы ДРШ-250 вводится в камеру (окно 17) через стеклянные светофильтры.

## 2.6 Методика расчета интегрального коэффициента поглощения

Критерием высокой отражательной способности является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения  $a_s$ , который, на основании международного стандарта ISO 16691:2014 для солнечных отражающих покрытий, не должен быть выше 0,2.

Значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) рассчитывается в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96) [248, 249]. Определение его производится из соотношения Кирхгофа:

$$a_s + \rho_s + \tau_s = 1 . \quad (5)$$

Поскольку исследуемые порошки являются непрозрачными материалами, то интегральный коэффициент пропускания  $\tau_s$  равен нулю, тогда между  $a_s$  и интегральным коэффициентом отражения  $\rho_s$  существует однозначная связь:

$$a_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda} . \quad (6)$$

На практике интегральный коэффициент отражения  $\rho_s$  рассчитывается суммированием значений  $\rho_\lambda$  во всем спектральном диапазоне и определяется соотношением:

$$\rho_S = \frac{\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}{\sum_{i=1}^n S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}, \quad (7)$$

где  $\rho_\lambda$  – спектральная отражательная способность;

$$\Delta\lambda_i = (\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1})/2,$$

$S_\lambda$  – спектр излучения Солнца.

Анализ полученных экспериментальных данных и прогнозирование значений  $\Delta a_s$  производили в программе *Origin*. Интегральный коэффициент солнечного поглощения рассчитывали в программе *MathCad*. Разложение на элементарные составляющие осуществляли в программах *XPS Peak* и *Origin*.

## 2.7 Метод растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп, РЭМ – прибор класса электронных микроскопов, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, также дающий информацию о составе, строении и других свойствах приповерхностных слоев. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом. Исследование морфологии поверхности образцов проводили в ХТИ на растровом электронном микроскопе высокого разрешения марки *OXFORD MX2600FE*, в режиме вторичных электронов.

## 2.8 Пакеты прикладных программ SRIM, CASINO и GEANT4 для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом

При прохождении через вещество частицы ионизирующего излучения взаимодействуют с атомами, из которых оно состоит, то есть электронами и атомными ядрами. Характер взаимодействия излучения с веществом зависит от его вида, энергии, плотности потока, а также от физических и химических свойств самого вещества. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом бывает двух типов: упругое и неупругое. Упругое рассеяние частиц – процесс столкновения частиц, в результате которого меняются только их импульсы, а внутренние состояния остаются неизменным. Неупругое рассеяние частиц – столкновение частиц, приводящее к изменению их внутреннего состояния, превращению в другие частицы или дополнительному рождению новых частиц [250].

Ионизирующие излучения при неупругом взаимодействии с электронными оболочками атомов среды сопровождается потерей энергии ионизирующего излучения на ионизацию и возбуждение атомов среды, то есть оказывает прямое ионизирующее действие на вещество, в

котором распространяется. Ионизация и возбуждение – первый результат действия излучения на вещество. Ионизация – превращение атомов или молекул в положительные ионы в результате отрыва одного или нескольких электронов. Ионизации также могут подвергаться положительные ионы, что приводит к увеличению кратности их заряда. Ионизация происходит при поглощении электромагнитного излучения (фотоионизация), при нагревании газа (термическая ионизация), при воздействии электрического поля (полевая ионизация), при столкновении частиц с электронами, ионами, атомами. Нейтральные атомы и молекулы могут в особых случаях присоединять электроны, образуя отрицательные ионы [250-252].

Дифференциальное сечение упругого рассеяния нерелятивистской заряженной частицы в кулоновском поле ядра-мишени описывается формулой Резерфорда [251]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{ZZ_A e^2}{4 \cdot E} \right) \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (8)$$

где  $\sigma$  – полное поперечное сечение рассеяния для рассеяния на любые углы,

$\Omega$  – полный телесный угол,

$Z$  и  $Z_A$  – заряды налетающей частицы и ядра-мишени,

$e$  – элементарный заряд,

$E$  – кинетическая энергия налетающей частицы,

$\theta$  – угол рассеяния.

Удельные ионизационные потери энергии при прохождении заряженных частиц через вещество определяются формулой Бете-Блоха [251]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n_e Z^2 e^4}{m_e v^2} \left( \ln \frac{2m_e v^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \delta - U \right), \quad (9)$$

где  $E$  – кинетическая энергия частицы,

$v$  – скорость частицы,

$x$  – путь, пройденный заряженной частицей в веществе,

$m_e$  – масса электрона,

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

$n_e$  – плотность электронов в среде,

$e$  – заряд электрона,

$Z$  – заряд частицы,

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

$\delta, U$  – члены, учитывающие эффект плотности и связанность К- и L-электронов.

Для определенной среды и частицы с данным зарядом  $Z$ , величина  $dE/dx$  является функцией только кинетической энергии:  $dE/dx=\phi(E)$ . Проинтегрировав это выражение по всем значениям  $E$  от 0 до  $E_{max}$ , можно получить полный пробег частицы, то есть полный путь  $R$ , который заряженная частица проходит до остановки и полной потери кинетической энергии:

$$R = \int_0^{E_{max}} \frac{1}{\phi(E)} dE \quad (10)$$

Тяжелые заряженные частицы взаимодействуют в основном с атомными электронами и мало отклоняются от направления своего первоначального движения. Поэтому, пробег тяжелой частицы  $R$  измеряют расстоянием по прямой от источника частиц до точки их остановки. Длина пробега частицы зависит от её заряда, массы, начальной энергии, а также от свойств среды, в которой частица движется. Пробег увеличивается с возрастанием начальной энергии, массивные частицы обладают меньшими скоростями, чем легкие. Медленно движущиеся частицы взаимодействуют с атомами более эффективно и быстрее растрачивают имеющуюся у них энергию.

Если налетающая частица передаст атому облучаемого вещества кинетическую энергию, превышающую пороговую энергию смещения  $E_d$ , то атом может выйти из узла в междоузельное положение, т.е. возникает первичное смещение [252, 253]. Для расчета количества первичных смещений необходимо знать полное поперечное сечение смещений  $\sigma_d$ , которое для ионизированных частиц имеет вид:

$$\sigma_d = \frac{\pi Z^2 Z_A^2 e^2}{E_{part}} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \cdot \frac{M}{M_A} \cdot \left( \frac{1}{E_d} - \frac{1}{E_{Amax}} \right) \quad (11)$$

Если иметь в виду протонное облучение космического пространства, для которого  $Z=1$ , причем, в значительном энергетическом диапазоне кулоновское рассеяние вносит основной вклад в создание смещений, то  $E_{Amax} \gg E_d$ , получаем:

$$\sigma_d = \frac{\pi Z_A^2 e^4}{E_{part} E_d} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \cdot \frac{M_p}{M_A} \quad (12)$$

Для проведения моделирования взаимодействия потока протонов с полыми и сплошными объемными частицами  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  был использован программный комплекс «SRIM», название которого является аббревиатурой: «The Stopping and Range of Ions in Matter». В комплекс также входит «TRIM» «Transport of Ions In Matter». Он позволяет непосредственно задавать параметры и осуществлять моделирование необходимых процессов взаимодействия ионов с различными соединениями. Существуют ограничения, фактически моделируется прохождение

пучка протонов через отдельные слои, а не сферы в целом. Тем не менее, слои представляют собой сечение сферы через её центр, программа позволяет рассмотреть траекторию движения в шести плоскостях. Моделирование основано на применении метода Монте-Карло. Расчеты (смещения и каскада смещений) производятся по модели Кинчина и Пиза. Данная модель базируется на трех основных положениях: нет аннигиляции частиц, столкновение является упругим, расположение атомов в мишени не является случайным.

Прохождение электронов через вещество отличается от прохождения ионов. Главная причина – малая масса покоя электрона. Это приводит к относительно большому изменению импульса при каждом столкновении, что вызывает заметное изменение направления движения электрона и, как результат, – электромагнитное радиационное излучение электронов.

Потери энергии движущимися электронами в веществе подразделяются на ионизационные и радиационные. Энергетическая зависимость удельных ионизационных потерь падает с увеличением скорости до кинетических энергий, равных удвоенной энергии покоя электрона, а затем медленно поднимается. Радиационные потери наблюдаются при ускоренном движении свободной заряженной частицы в электрическом поле ядра. Пролетая вблизи ядра, заряженная частица отклоняется от своего первоначального направления под действием кулоновской силы. Свободный заряд, движущийся с ускорением, излучает электромагнитные волны, энергия которых пропорциональна порядковому номеру элемента. Так как кулоновская сила пропорциональна порядковому номеру, то, следовательно, радиационные потери заряженных частиц значительно меньше радиационных потерь электронов. С увеличением энергии электронов их электрическое поле в перпендикулярном направлении усиливается, поэтому радиационные потери растут пропорционально кинетической энергии электронов. Следовательно, при энергии электронов равной 30 кэВ возможны только ионизационные процессы.

Для расчета сечения рассеяния электронов используется формула Мотта [254]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Mott} = \frac{\alpha^2}{4E^2 \sin^4 \theta/2} \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (13)$$

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.

Удельные ионизационные потери энергии при прохождении электрона частиц через вещество определяются формулой Бете-Блоха, в которой в процессах взаимодействия двух

электронов учитывается отклонение обеих частиц, а также квантово-механический эффект обмена, обусловленный их тождественностью [255]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi n_e e^4}{m_e v^2} \left( \ln \frac{m_e v^2 T_e}{2I^2(1-\beta^2)} - \ln 2 \left( 2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2 \right) + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left( 1 - \sqrt{1-\beta^2} \right)^2 - \delta \right), \quad (14)$$

где  $T_e$  – релятивистская кинетическая энергия электрона,

$\delta$  – поправка на эффект плотности.

При столкновении с атомными электронами и ядрами электроны значительно отклоняются от первоначального направления движения и двигаются по извилистой траектории. Для электронов вводится эффективный пробег, определяемый минимальной толщиной вещества, измеряемой в направлении исходной скорости пучка и соответствующей полному поглощению электронов.

Полное поперечное сечение смещений  $\sigma_d$  частиц в веществе при взаимодействии с электроном имеет вид:

$$\sigma_d = \pi \left( \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A e^2 \gamma}{m_e c^2 (\gamma^2 - 1)} \right)^2 \cdot \left( \frac{E_{Amax}}{E_d} - 1 \right), \quad (15)$$

где  $\gamma = \sqrt{1 - \frac{v_e^2}{c^2}}$ .

Для проведения моделирования взаимодействия потока электронов с микро-, наночастицами, полыми сферами  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  было использовано программное средство, «Casino» v.3.2. Название программы представляет собой аббревиатуру, «monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sO lids». Метод Монте-Карло, вернее группа методов, позволяют моделировать случайные величины и процессы, численно интегрировать и решать интегральные уравнения второго рода.

Также моделирование производилось в программном комплексе *GEANT4*. При моделировании учитывались процессы, используемые в наборе физики *QGSP\_BIG\_EMY*, включающие в себя: ионизацию среды, множественное рассеивание, тормозное излучение и т.д. Концентрация первично выбитых атомов, рассчитанная в *GEANT4*, определяли с помощью модифицированной формулы Кинчина-Пиза [256].

## 2.9 Выводы по второй главе

1. Предложены методы получения полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния, при которых возможно получить порошки-пигменты с высокой отражательной способностью и высокой радиационной стойкостью.

2. Приведены схемы и изложены принципы работы приборов и установок для регистрации

оптических спектров и других свойств до и после облучения порошков протонами и электронами.

3. Показано, что применение представленных экспериментальных методик достаточно для исследования деградации оптических свойств полых частиц  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и получение на их основе покрытий с высокой радиационной стойкости к действию заряженных частиц космического пространства.

### ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛЫХ, МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ $Al_2O_3$

#### 3.1 Оптические свойства полых, микро- и наночастиц оксида алюминия

Из спектров диффузного отражения (рисунок 32. А) следует, что для всех видов порошков, микро-, наночастиц, полых микросфер и субмикросфер  $Al_2O_3$  в области 250-350 нм наблюдается характерный двойной «провал» - уменьшение коэффициента отражения ( $\rho$ ) до 65-75 %. В данной области проявляются отдельные полосы поглощения, которые могут быть связаны с различными типами собственных дефектов.

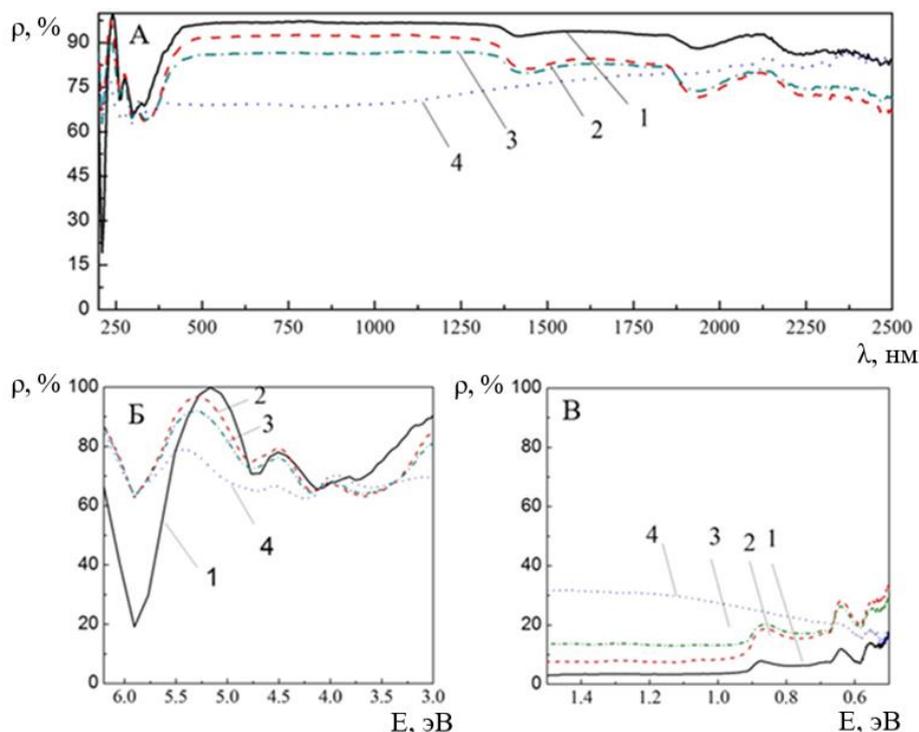


Рисунок 32 – Спектры диффузного отражения в области 250-2500 нм (А), УФ область спектров отражения (Б), ближней ИК-области (В) микрочастиц (1), наночастиц (2), микросфер (3), субмикросфер (4)  $Al_2O_3$

В области от 500 до 1200 нм коэффициент отражения субмикросфер самый низкий и составляет 67 %, для микросфер  $Al_2O_3$  он превышает 80 %, 90 % для наночастиц  $Al_2O_3$ , самый наибольший для микрочастиц практически достигает 100 %. В ближней ИК-области коэффициент отражения на 20-30 % меньше у наночастиц  $Al_2O_3$  и микросфер  $Al_2O_3$  по сравнению с

микрочастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для субмикросфер коэффициент отражения увеличивается с увеличением длины волны, и в области 2300-2500 нм имеет такое же значение, как для микрочастицы – примерно 85 %. Отличие может быть связано с большей концентрацией хемосорбированных газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и OH-групп) на поверхности частиц и большой интенсивностью полос поглощения этих газов, расположенных в данной области спектра [257].

Установлено, что отражательная способность микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  больше по сравнению с полыми и наночастицами во всем спектральном диапазоне. Полые частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают низким коэффициентом отражения в области 500 до 1800 нм, вместе с этим и высоким поглощением в ближней ИК-области, сравнимым с поглощением микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отличие в поглощении в ультрафиолетовой и видимой областях спектров полых, микро и наночастиц обусловлено различной концентрацией собственных центров поглощения оксида алюминия: F-центрами и междоузельными ионами  $\text{Al}_i$  в различном зарядовом состоянии.

### 3.2 Радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц оксида алюминия

В представленных на рисунке 33 (А) спектрах диффузного отражения для всех частиц регистрируются одинаковые полосы поглощения при 5,84, 4,84, 4,44, 3,57 эВ и полосы хемосорбированных газов при 0,84, 0,63 и 0,51 эВ. Характерная полоса поглощения для оксида алюминия – 4,44 эВ, обусловлена междоузельным кислородом  $\text{O}_i'$ , а полоса при 3,57 эВ –  $\text{V}_{\text{Al}'}$ , вакансией по алюминию. На рисунке 33 (Б) представлены спектры наведенного поглощения микро-, наночастиц, микросфер и субмикросфер оксида алюминия, полученные вычитанием спектров образцов после облучения протонами энергией 100 кэВ с флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  из спектров необлученных образцов.

Облучение протонами приводит к образованию спектров наведенного поглощения, наиболее интенсивная часть которых находится в области энергий от 2,5 до 5,5 эВ, обусловленных образованием центров окраски ( $\text{F}^+$ -центр,  $\text{F}_2^{2+}$ -центр). Наименьшая интенсивность полос поглощения у полых микро- и субмикросфер оксида алюминия. Так интенсивность полос поглощения субмикросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически в 5 раз меньше, по сравнению с полосами поглощения микрочастиц, что свидетельствует о малой концентрации радиационных дефектов в полых частица  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

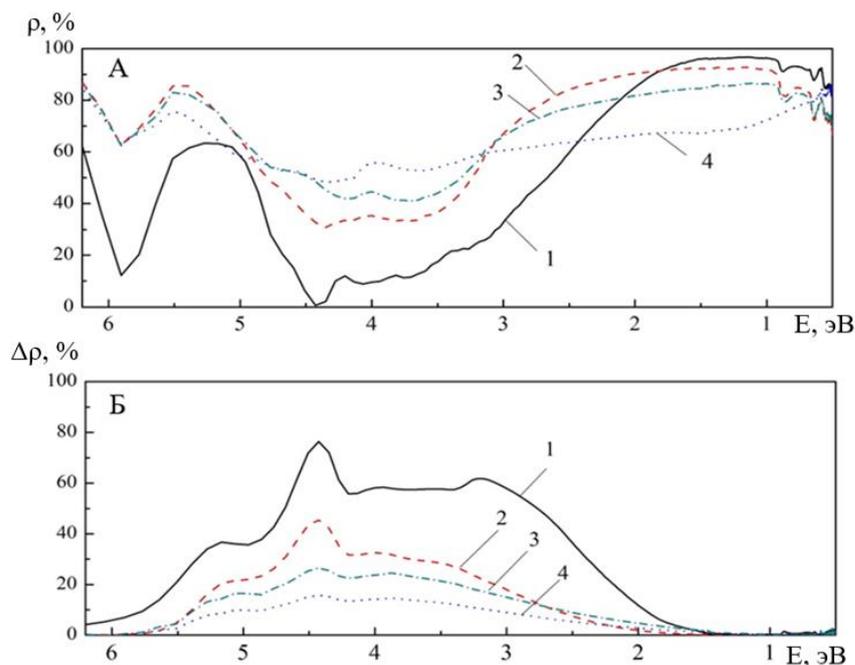


Рисунок 33 – Спектры диффузного отражения (А) и разностные спектры диффузного отражения (Б) микрочастиц (1), наночастиц (2), микросферы (3), субмикросферы (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

На рисунке 34 представлены разностные спектры диффузного отражения ( $\Delta\rho$ ) микро-, наночастиц, микросфер и субмикросфер оксида алюминия, разложенные на элементарные полосы (гауссианы) вблизи значений энергии фотонов (эВ): 5,84, 5,54, 5,13, 4,84, 4,44, 3,96, 3,57, 3,17, 2,79, 2,4, 2,12, 1,8. Эти полосы могут быть обусловлены 5,13 -  $\text{Al}_i^{\bullet\bullet}$ , 4,84 –  $\text{Al}_i^{\bullet}$ , 4,44 –  $\text{O}_i'$ , 3,96 –  $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$ , 3,57 –  $\text{V}_{\text{Al}}'$ , 3,17 –  $\text{K}(\text{V}_{\text{Al}})$ , 1,8 –  $\text{O}_{\text{sp}}^*$ , полоса 5,54 может быть обусловлена  $\text{V}_O^{\text{X}}$ , и 2,8 –  $\text{F}^{2+}_2$ -центр. Остальные полосы могут быть обусловлены переходами между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями. С учетом полуширины предыдущих полос было установлено положение других полос поглощения. Увеличение радиационной стойкости полых частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  преимущественно обусловлено уменьшением концентрации центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду по сравнению с объемными частицами. Так, площадь полосы поглощения после облучения протонами для  $\text{O}_i'$  микросфер меньше на 45 % и на 65 % по сравнению с полосой этого же дефекта наночастиц и микрочастиц соответственно. Площадь полос  $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$  после облучения протонами для микрочастиц больше на 44 % и 56 % по сравнению с нано- и полыми частицами. Если сравнить между собой площади дефектов  $\text{O}_i'$  и  $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$ , видно, что площадь дефекта  $\text{O}_i'$  больше площади  $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$  на 20 % для микро- и наночастиц, на 5 % для микросфер и на 2 % для субмикросфер. Площади дефектов  $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$  и  $\text{V}_{\text{Al}}'$  равны между собой для микрочастиц, наночастиц и микросфер. Полосы с энергией 5,84 и 5,54 эВ имеют наибольшую площадь у микрочастиц, для всех остальных типов частиц площадь полосы поглощения не превышает единицу.

Площадь дефекта  $Al_i^{\cdot}$  по сравнению с площадью дефекта  $O_i^{\cdot}$  меньше для всех типов частиц примерно на 70 %. Если сравнить площадь дефекта  $Al_i^{\cdot}$  с площадью дефекта  $Al_i^{\cdot\cdot}$  то различие составляет для микрочастиц 40 %, для наночастиц 46 %, для микросфер 40,1 % и для субмикросфер 37,5 %. Площадь дефекта  $K(V_{Al})$  микрочастиц оксида алюминия больше по сравнению с площадью этого же дефекта наночастиц на 70 %, микросфер на 75,6 % и субмикросфер на 84 %. Такой дефект как  $O_{sp}^*$  (расщепленное междоузлие) проявляется только для полых частиц оксида алюминия.

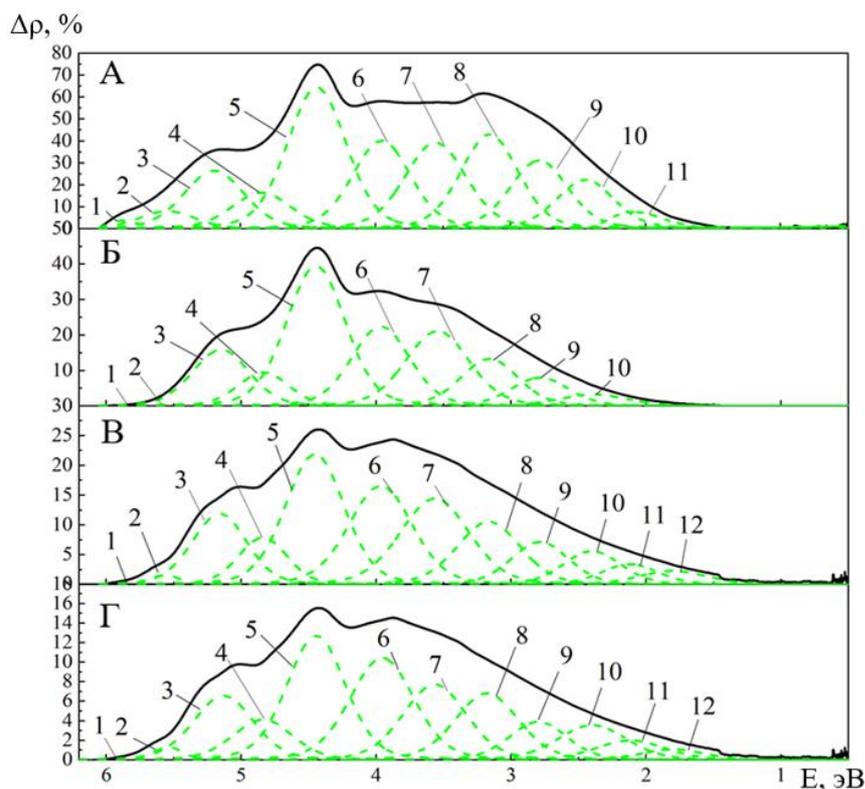


Рисунок 34 – Разностные спектры отражения микрочастиц (А), наночастиц (Б), микросферы (В), субмикросферы (Г)  $Al_2O_3$  после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Разложение спектров на элементарные полосы, эВ: 1 – 5,84 (не опознан), 2 – 5,54 (не опознан), 3 – 5,13 ( $Al_i^{\cdot\cdot}$ ), 4 – 4,84 ( $Al_i^{\cdot}$ ), 5 – 4,44 ( $O_i^{\cdot}$ ), 6 – 3,96 ( $V_O^{\cdot\cdot}$ ), 7 – 3,57 ( $V_{Al}^{\cdot}$ ), 8 – 3,17 ( $K(V_{Al})$ ), 9 – 2,79 (не опознан), 10 – 2,4 (не опознан), 11 – 2,12 (не опознан), 12 – 1,8 ( $O_{sp}^*$ )

Рентгеновские фотоэлектронные спектры для линии  $Al_{2p}$  позволили установить (рисунок 35), что после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  регистрируется увеличение интенсивности пиков для сплошных микро- и наночастиц в 6 раз, тогда как для полых микрочастиц изменение составляет 20 %. Для микрочастиц имеет место уширение линии  $Al_{2p}$  в результате облучения в сторону меньших энергий, что может свидетельствовать об образовании металлических кластеров внутри микрочастиц. Тогда как для

полых частиц завала плеча в низкоэнергетическую область не выявлено, что может быть следствием малой концентрации дефектов катионной подрешетке, включая их ассоциаты в комплексы.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры для кислородной линии O1s оксида алюминия характеризуются двумя пиками (рисунок 35.В, Г), которые располагаются вблизи 531,4 эВ, 533 эВ и могут быть обусловлены связями O-Al, O-OH, соответственно [259-262]. Для микрочастиц после облучения протонами регистрируется сдвиг в область 530 эВ, который характеризуется присутствием ионов кислорода и определяет образование дефектов по кислороду. В результате анализа кислородной линии O1s удалось установить, что только для микрочастиц после облучения протонами регистрируется сдвиг в область 530 эВ, который характеризуется присутствием ионов кислорода и определяет образование дефектов в кислородной подрешетке. Для полых частиц регистрируется изменения в спектрах только по интенсивности, что косвенно подтверждает результаты, полученные по разностным спектрам диффузного отражения, в которых регистрируются центры поглощения в полых частиц с малой интенсивностью по сравнению с объемными частицами.

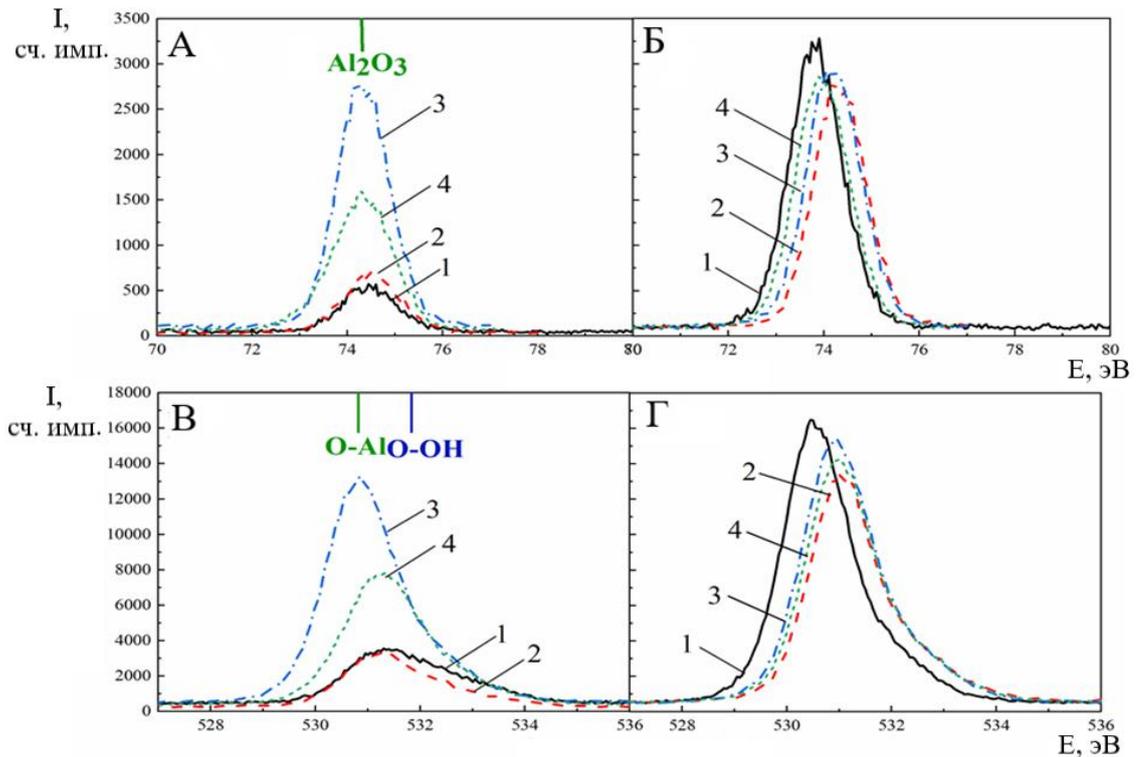


Рисунок 35 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры Al2p (А, Б) и O1s (В, Г) микрочастиц (1), наночастиц (2), микросферы (3), субмикросферы (4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до (А, В) и после (Б, Г) облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Исследовали изменение спектров диффузного отражения микро- (А), нано (В) и полых (Б) частиц, полученную при различных флюенсах электронов (рисунок 36). Из рисунка следует, что с увеличением флюенса электронов наведённое поглощение увеличивается практически по всему спектру. Наибольшая деградация характерна для микропорошков, при минимальном флюенсе в области 3,4 эВ значение  $\Delta\rho$  составляет 16,4 %. Это значение выше значений  $\Delta\rho$  микросфер и наночастиц оксида алюминия на 6,2 % и 3,6 %, соответственно. Для всех видов частиц наибольшие изменения происходят в УФ-областях спектра. В области 3-3,5 эВ значения  $\Delta\rho$  микрочастиц при  $\Phi=7\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> на 17 % больше по сравнению с флюенсом  $1\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Для микросфер и наночастиц оксида алюминия изменение составило примерно 16 % и 18 %, соответственно. В области 4,2-5 эВ для микрочастиц при  $\Phi=7\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> электронов наблюдается интенсивный пик, значение  $\Delta\rho$  составляет 27,5 %. Это связано с появлением полосы поглощения, соответствующей дефекту  $O_i'$ . Для микросфер и наночастиц оксида алюминия в данной области пик размыт сильнее.

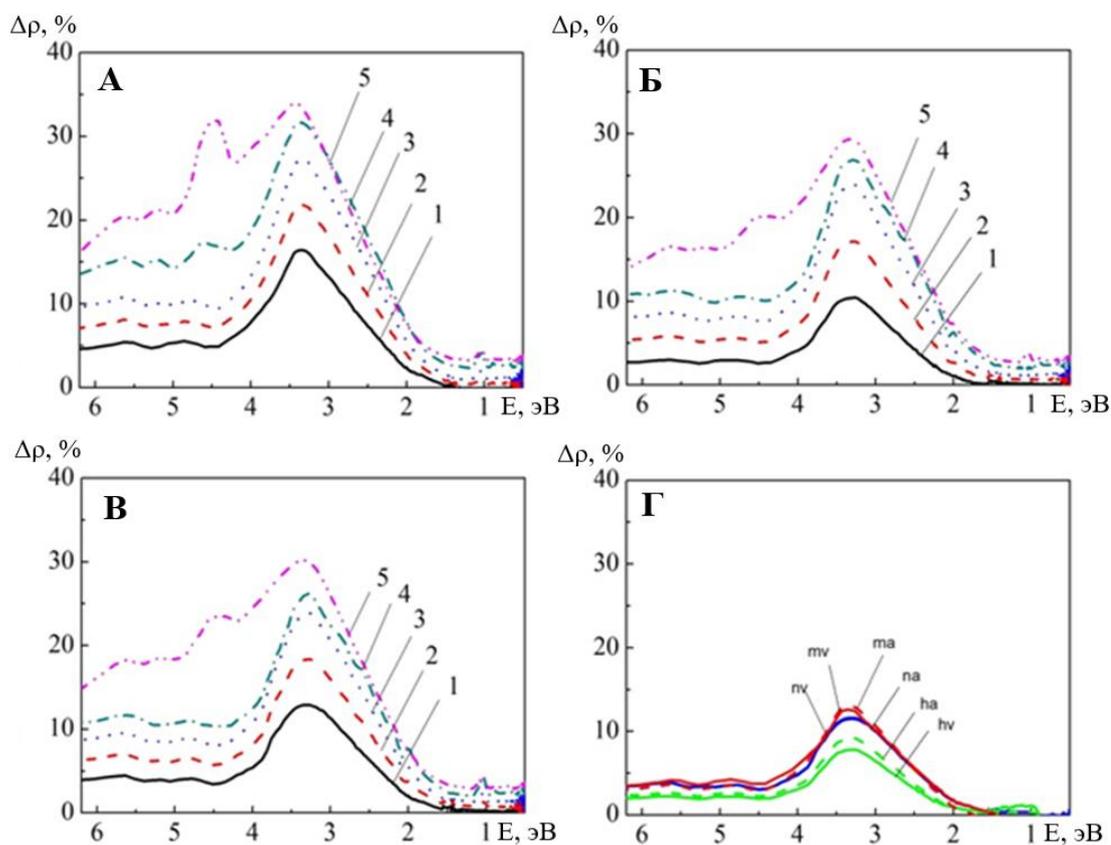


Рисунок 36 – Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц (А), микросфер (Б), наночастиц (В)  $Al_2O_3$  после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 1 (1), 2 (2), 3(3), 5(4),  $7(5)\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> измеренные на месте, и измеренные в остаточном вакууме (mv, nv, hv) и на воздухе (ma, na, ha) (Г)

Вынос в атмосферу приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения (рисунок 36.Г). В разностных спектрах диффузного отражения, регистрируемых в атмосфере, наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения по сравнению со значениями регистрируемыми непосредственно *in situ*. Такое изменение происходит из-за взаимодействия образованных облучением дефектов с газами атмосферы и, прежде всего, с кислородом. В результате этого концентрация дефектов уменьшается. Поскольку полые частицы обладают большим значением отношения удельной поверхности к объему, то в них большая часть образованных облучением дефектов будет взаимодействовать с газами атмосферы. Это приводит к большему восстановлению отражательной способности полых частиц по сравнению с объемными частицами.

Радиационные дефекты, образующиеся внутри объемных частиц при взаимодействии с атмосферой не восстанавливаются или восстанавливаются мало. В полых частицах за счет малой толщины стенок сфер, проникновение и взаимодействие кислорода с дефектами происходит быстрее, повышая тем самым степень восстановления радиационных дефектов. Таким образом, в полых и наночастицах оксида алюминия могут исчезнуть вакансии по кислороду, или произойти перераспределение зарядового состояния в дефектах.

На рисунке 37 представлена зависимость площади основных полос дефектов полых частиц и объемных сплошных микро- и наночастиц оксида алюминия от флюенса электронов 1, 2, 3, 5 и  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  с энергией 30 кэВ. С увеличением флюенса для всех типов частиц площади полос дефектов увеличиваются.

Из рисунка 37.А следует, что значение площади под полосой обусловленной центром поглощения  $\text{Al}_i^{\bullet}$  микросфер оксида алюминия с повышением флюенса монотонно возрастает. Кривые для микрочастиц и наночастиц оксида алюминия имеют ломаный характер. При  $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  площадь полосы для микрочастиц примерно равна площади полосы дефекта для микросфер, по сравнению с ними площадь полосы для наночастиц больше на 36 %. При  $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  площадь полосы дефекта  $\text{Al}_i^{\bullet}$  для микрочастиц возрастает и становится выше значения площади полосы для наночастиц. Далее при  $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  равными по площади становятся полосы для наночастиц и микросфер, для микрочастиц площадь полосы дефекта незначительно ниже. При  $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наибольшее значение имеет площадь полосы этого дефекта наночастиц, отлично от площадей полос дефекта для микросфер и микрочастиц оксида алюминия на 21 % и 10 %, соответственно.

Для микрочастиц оксида алюминия (рисунок 37.Б) максимальное значение имеет площадь полосы дефекта  $\text{O}_i^{\bullet}$  при флюенсе  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и составляет  $16,5 \% \cdot \text{эВ}$ , на 90 % больше площади полосы этого дефекта при  $\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Для микросфер кривая до  $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  равномерно возрастала, при  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдается резкий скачок, увеличение составило

примерно 60 %. Аналогичны скачок видно для кривой площади этого дефекта наночастиц оксида алюминия, увеличение составило примерно 67 %.

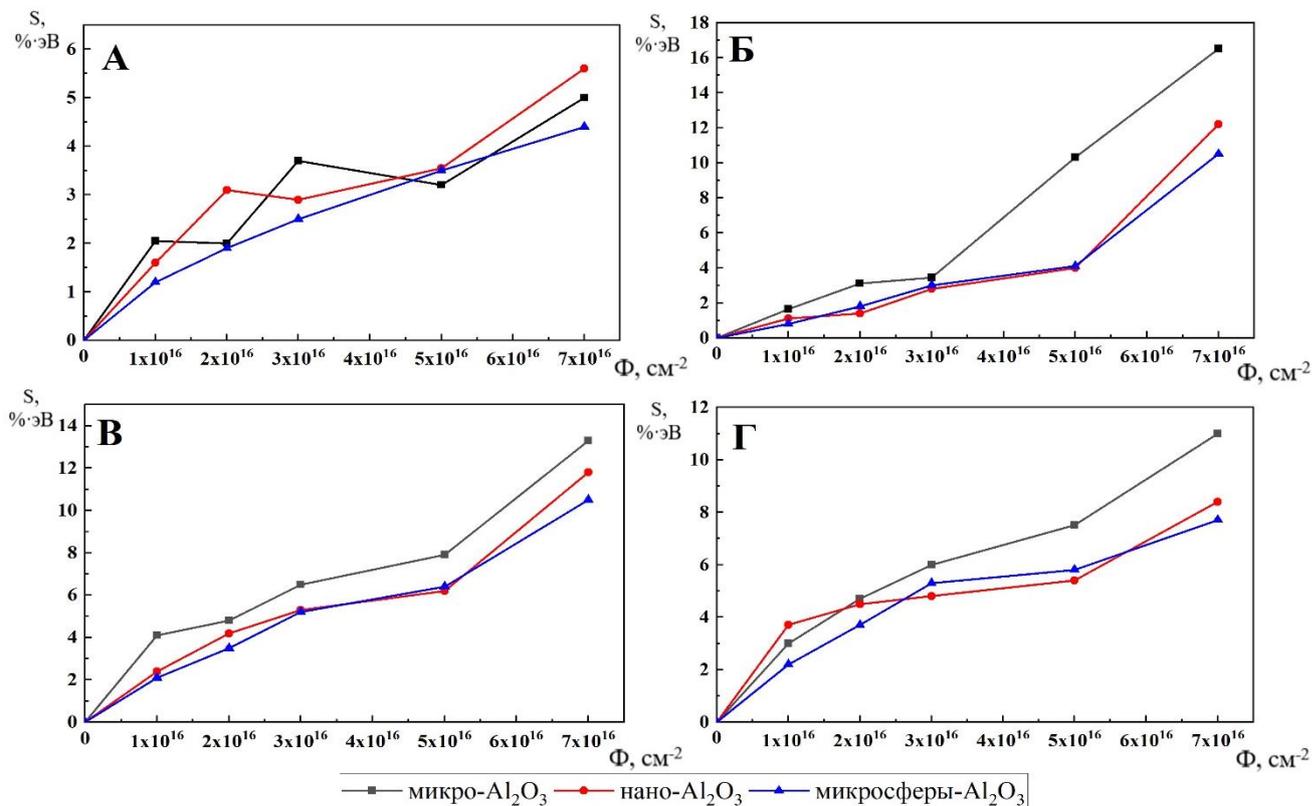


Рисунок 37 – Зависимость площади основных полос дефектов микрочастиц, наночастиц и микросфер оксида алюминия: А – 4,84 эВ ( $\text{Al}_i'$ ), Б – 4,44 эВ ( $\text{O}_i'$ ), В – 3,96 эВ ( $\text{V}_O^{**}$ ), Г – 3,57 эВ ( $\text{V}_{Al}'$ ) от флюенса электронов (1, 2, 3, 5,  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) с энергией 30 кэВ

Площадь полосы дефекта  $\text{V}_O^{**}$  для всех трех типов частиц плавно возрастает с увеличением флюенса электронов (рисунок 37.В). Значения площадей полосы для наночастиц и микросфер при флюенсе 3 и  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  имеют схожие значения  $5,1 \pm 0,1$  и  $6,3 \pm 0,1 \text{ \%} \cdot \text{эВ}$ , соответственно. Для микрочастиц при всех значениях флюенса площадь данного дефекта больше по сравнению с наночастицами и микросферами оксида алюминия. При  $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  значение площади полосы дефекта для микросфер составляет  $4,4 \text{ \%} \cdot \text{эВ}$ , что меньше по сравнению с площадями полосы дефекта для наночастиц и микрочастиц на 11 % и 21 %, соответственно.

Кривая площади полосы дефекта  $\text{V}_{Al}'$  для микросфер имеет меньшее значения при флюенсе электронов 1 и  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 37.Г). При флюенсе 3 и  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  значения становятся выше значений площади полосы дефекта наночастиц, примерно на  $0,4 \text{ \%} \cdot \text{эВ}$ , но ниже значений площади полосы дефекта микрочастиц. При  $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  максимальное значение имеет площадь полосы дефекта микрочастиц  $11 \text{ \%} \cdot \text{эВ}$ , что на 30 % выше значения для микросфер и на 23,6 % выше значения для наночастиц.

Анализ изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\Delta\alpha_s$ ) после облучения протонами в зависимости от удельной поверхности частиц ( $S_{уд}$ ) (рисунок 38), позволил установить, что радиационную стойкость микросфер и субмикросфер обоснованно можно считать выше, чем радиационная стойкость наночастиц и микрочастиц, ряд значений  $\Delta\alpha_s$ , которых соответственно равен:  $0,10 < 0,12 < 0,15 < 0,17$ .

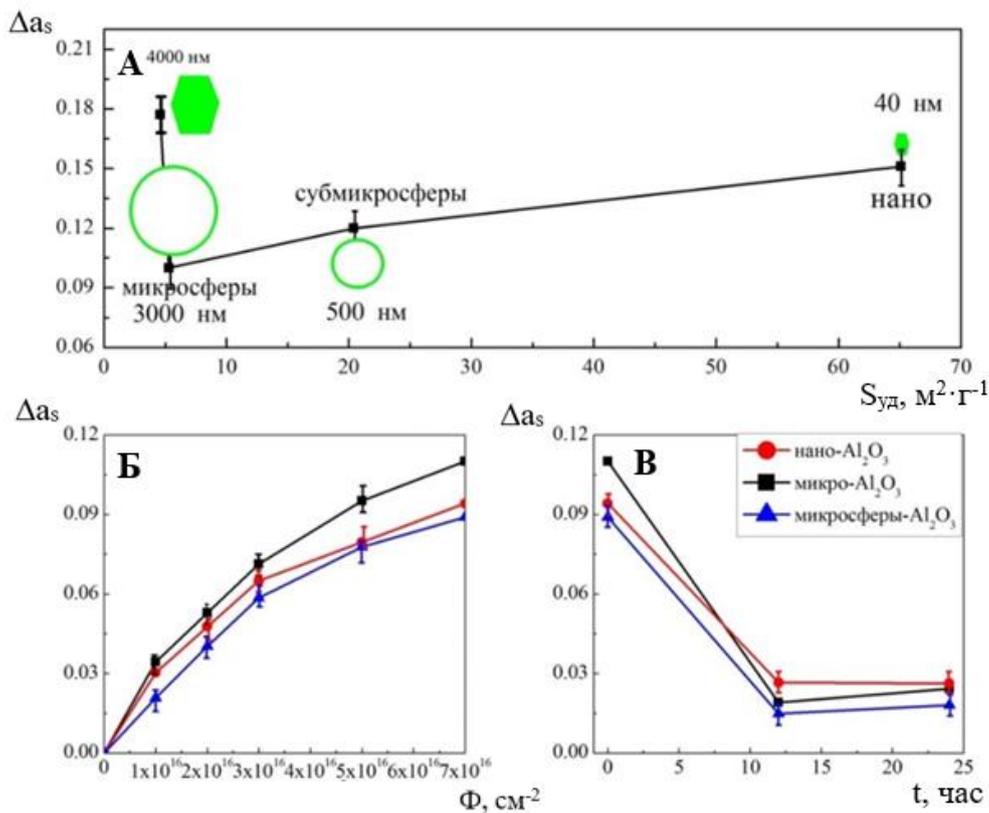


Рисунок 38 – Зависимость интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от удельной поверхности и формы частиц  $Al_2O_3$  после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15}$   $cm^{-2}$  (А). Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от флюенса электронов с энергией 30 кэВ (Б), и от времени выдержки в вакууме и на воздухе после облучения электронами (В)

Зависимость  $\Delta\alpha_s$  от флюенса электронов для исследуемых образцов имеет похожую закономерность (рисунок 38.Б). На фоне роста значений  $\Delta\alpha_s$  при увеличении флюенса электронов наименьшими значениями  $\Delta\alpha_s$  обладают микросферы. Значения  $\Delta\alpha_s$  для наночастиц и микрочастиц выше по сравнению с микросферами на 5-10 % и 10-19 % соответственно.

Рассматривая изменения значений  $\Delta\alpha_s$  в остаточном вакууме и в атмосфере воздуха, видно, как происходит отжиг дефектов (рисунок 38.В). Для микрочастиц происходит уменьшение значений  $\Delta\alpha_s$  на 25 %, а последующий вынос на воздух на 73 % по сравнению с исходным значением, полученным сразу после облучения. Для полых частиц такое изменение

составляет 77 %, а для наночастиц – 70 %. Таким образом, наибольший эффект отжига дефектов наблюдается у полых частиц, что связано с чрезвычайно развитой поверхностью.

Спектры наведенного поглощения после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 39.А, Б, В) и измеряемые на месте в остаточном вакууме (рисунок 39.Г, Д, Е) полых, микро- и наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть разложены на элементарные полосы вблизи значений энергии фотона (эВ): 5,84, 5,54, 5,13, 4,84, 4,44, 3,96, 3,57, 3,4, 3,17, 2,79, 2,4, 2,12, 1,8, 1,31, 1,16, 1,03, 0,86, 0,63, 0,51. Природа полос может быть обусловлена 5,13 –  $\text{Al}_i^{**}$ , 4,84 –  $\text{Al}_i^*$ , 4,44 –  $\text{O}_i'$ , 3,96 –  $\text{V}_\text{O}^{**}$ , 3,57 –  $\text{V}_\text{Al}'$ , 3,4 –  $\text{K}(\text{V}_\text{Al})$ , 3,17 –  $\text{K}(\text{V}_\text{Al})$ , 1,8 –  $\text{O}_{\text{sp}}^*$ , различные моды ОН-групп могут поглощать вблизи 0,86, 0,63, 0,51 эВ. Природа остальных полос поглощения не установлена, либо может быть обусловлена переходами между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями.

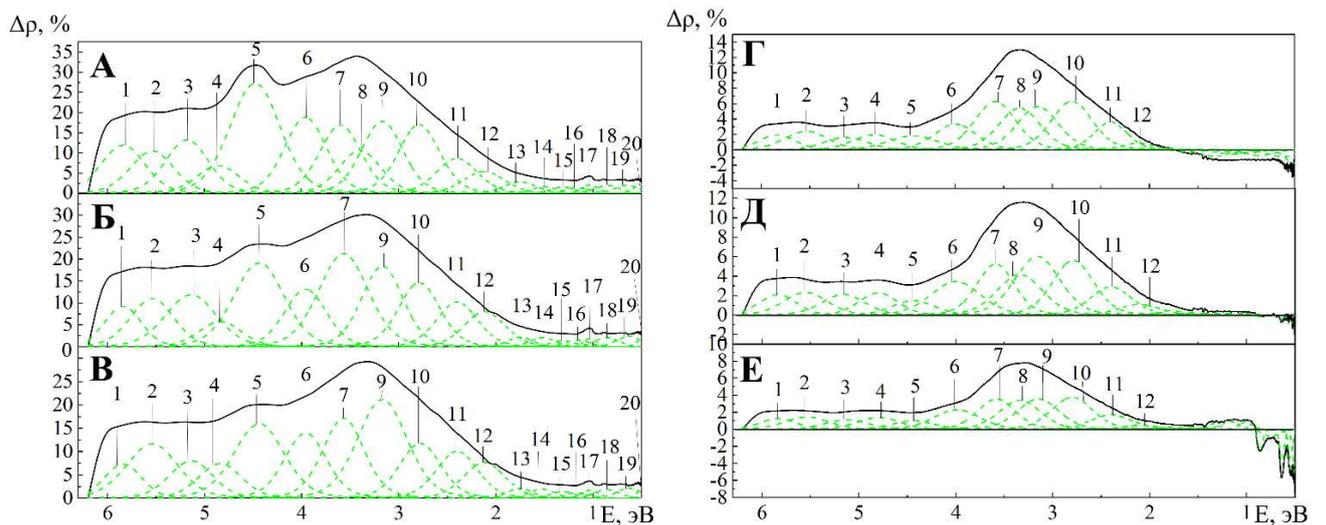


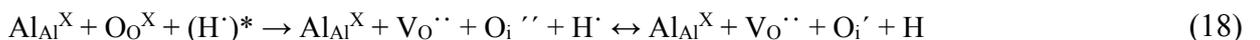
Рисунок 39 – Разностные спектры диффузного отражения микро- (А, Г), наночастиц (Б, Д), микросфер (В, Е) оксида алюминия после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (А, Б, В) и измеряемые на месте в остаточном вакууме (Г, Д, Е).

Разложение спектров на элементарные полосы (эВ): 1 – 5,84 (не опознан), 2 – 5,54 (не опознан), 3 – 5,13 ( $\text{Al}_i^{**}$ ), 4 – 4,84 ( $\text{Al}_i^*$ ), 5 – 4,44 ( $\text{O}_i'$ ), 6 – 3,96 ( $\text{V}_\text{O}^{**}$ ), 7 – 3,57 ( $\text{V}_\text{Al}'$ ), 8 – 3,4 ( $\text{K}(\text{V}_\text{Al})$ ), 9 – 3,17 ( $\text{K}(\text{V}_\text{Al})$ ), 10 – 2,79 (не опознан), 11 – 2,4 (не опознан), 12 – 2,12 (не опознан), 13 – 1,8 ( $\text{O}_{\text{sp}}^*$ ), 14 – 1,5 (не опознан), 15 – 1,31 (не опознан), 16 – 1,16 (не опознан), 17 – 1,03 (не опознан), 18 – 0,86 (ОН-), 19 – 0,63 (ОН-), 20 – 0,51 (ОН-)

Полоса 3,4 эВ проявляется только для микрочастиц после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 39.А, Б, В). Площадь полосы  $\text{O}_i'$  микрочастиц больше, чем для нано- и полых частиц на 31 % и 54 % соответственно. Три полосы: 0,86, 0,63, 0,51 эВ имеют отрицательную интенсивность в этой области спектра (рисунок 39.Г, Д, Е), что

говорит о восстановлении дефектов. Возникновение этого эффекта может быть связано с радиационным отбеливанием порошков, т.е. десорбцией молекул газов и уменьшением концентрации собственных биографических дефектов. Увеличение радиационной стойкости полых частиц оксида алюминия по сравнению с микро- и наночастицами  $Al_2O_3$  преимущественно обусловлено уменьшением концентрации центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду, а также с комплексным дефектом алюминия.

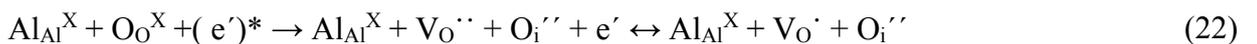
При облучении протонами микрочастиц оксида алюминия радиационные дефекты могут образовываться за счет возбуждения электронных оболочек атомов кристалла и их ионизации, а также и при упругом столкновении быстрых частиц с ядрами в узлах кристаллической решетки. Ускоренный протон, попадая в кристаллическую решетку приводят к образованию пар Френкеля в катионной подрешетке, выбиванию ионов алюминия в междоузлия ( $Al_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Al_i^{\bullet}$ ,  $Al_i^{\cdot}$ ) с образованием вакансий по алюминию в различном зарядовом состоянии  $V_{Al}^{\prime\prime\prime}$ ,  $V_{Al}^{\prime\prime}$ ,  $V_{Al}^{\prime}$ ,  $V_{Al}^X$ . Равновероятен процесс образования пар Френкеля в анионной подрешетке с образованием междоузельного кислорода  $O_i^{\prime\prime}$ ,  $O_i^{\prime}$ ,  $O_i^X$  и соответствующих вакансий  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $V_O^{\bullet}$ ,  $V_O^X$ . Наличие положительного заряда протона будет обуславливать компенсацию отрицательно заряженных дефектов в сторону положительно заряженных для междоузельного алюминия и вакансий по кислороду, или в сторону нейтрального заряда для междоузельного кислорода и вакансий по алюминию. Процессы образования междоузельных ионов алюминия и кислорода при облучении ускоренными протонами могут протекать по реакциям:



Воздействие протонами приводит к образованию разупорядоченной области, размеры и форма которой будет определяться энергией и потоком частиц. В микрочастицах возможно образование газообразных продуктов и объединения их в пузырьки при радиационно-химических превращениях элементов в кристаллической решетке (рисунок 40). Со временем такие пузырьки могут превратиться в поры, если скорость диффузии дефектов в анионной подрешетке будет достаточно высока. Часть дефектов, образованных в каскадах, исчезает за счет внутрикаскадной спонтанной рекомбинации, формирования неподвижных кластеров и аннигиляции на стоках, существующих в облучаемом материале. Окончательное распределение дефектов определяется числом и распределением первоначально смещенных атомов. Некоторая

критическая концентрация радиационных дефектов может приводить к нарушению устойчивости кристаллического состояния, его переходу в аморфное состояние.

При облучении электронами с энергии 30 кэВ прямое смещение атомов катионной или анионной подрешетке оксида алюминия нехарактерно, поэтому потери энергии могут определяться несколькими процессами. Вероятны процессы образования электронно-дырочных пар ( $Al_{Al}^{\cdot}$  и  $O_o^{\cdot}$  или  $Al_{Al}^{\cdot\cdot}$  и  $O_o^{\cdot\cdot}$ ), пространственное разделение которых приводит к разложению кристаллической решетки с образованием таких же типов дефектов, как и при упругом взаимодействии. После взаимодействия с регулярными узлами, с дефектами решетки и с ядрами атомов происходит термолизация и накопление свободных электронов в объеме на глубине пробега. Также вероятен процесс образование дефектов при действии электронов с энергией, недостаточной для прямого смещения атомов, путем многократной их ионизация и смещения ионов из-за электростатического отталкивания со стороны окружающих их ионов:



При воздействии протонов и электронов на полые частицы оксида алюминия наиболее вероятны процессы образования дефектов по Шоттки в анионной подрешетке, когда выбитые из узлов атомы кислорода выходят из объёма на поверхность, где, объединяясь в молекулы, остаются внутри объема полый частицы (рисунок 41). Образовавшиеся при этом вакансии по кислороду мигрирует вглубь сферического слоя. Образование пар Френкеля в катионной подрешетке при облучении протонами и электронами происходит по тем же механизмам, которые были описаны для поликристаллов.

Отличие в эволюции радиационных дефектов в полых частицах от дефектов в объемных сплошных частицах может заключаться в том, что в полых частицах стоками электронных возбуждений будет являться как внутренняя, так и внешняя поверхность сферы. Взаимодействие междоузельных дефектов и комплексов вакансий обуславливает наличие потока радиационно-индуцированных дефектов на постоянные стоки, а часть дефектов участвует в реакциях рекомбинации. В процессе облучения могут происходить процессы распада кластеров на точечные дефекты.

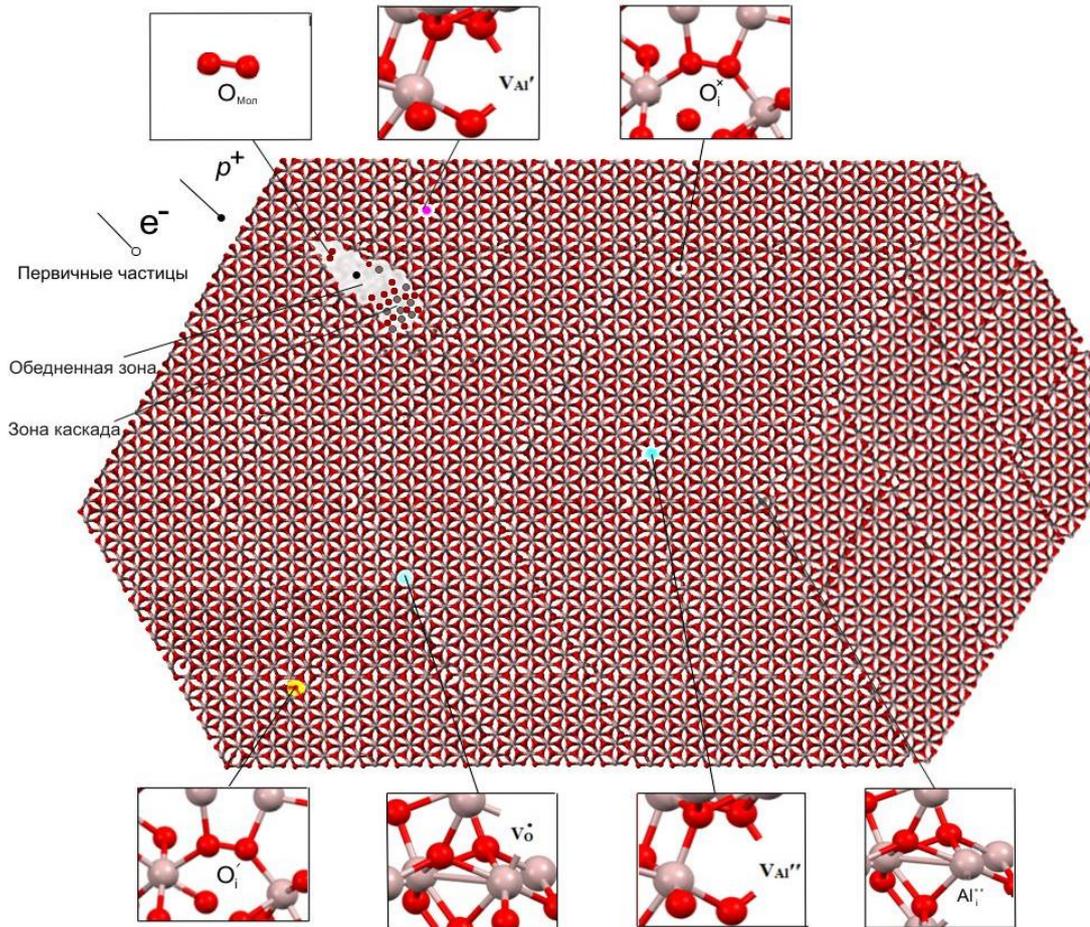


Рисунок 40 – Формирование центров поглощения во фрагменте микрочастицы оксида алюминия при воздействии ионизирующих излучений

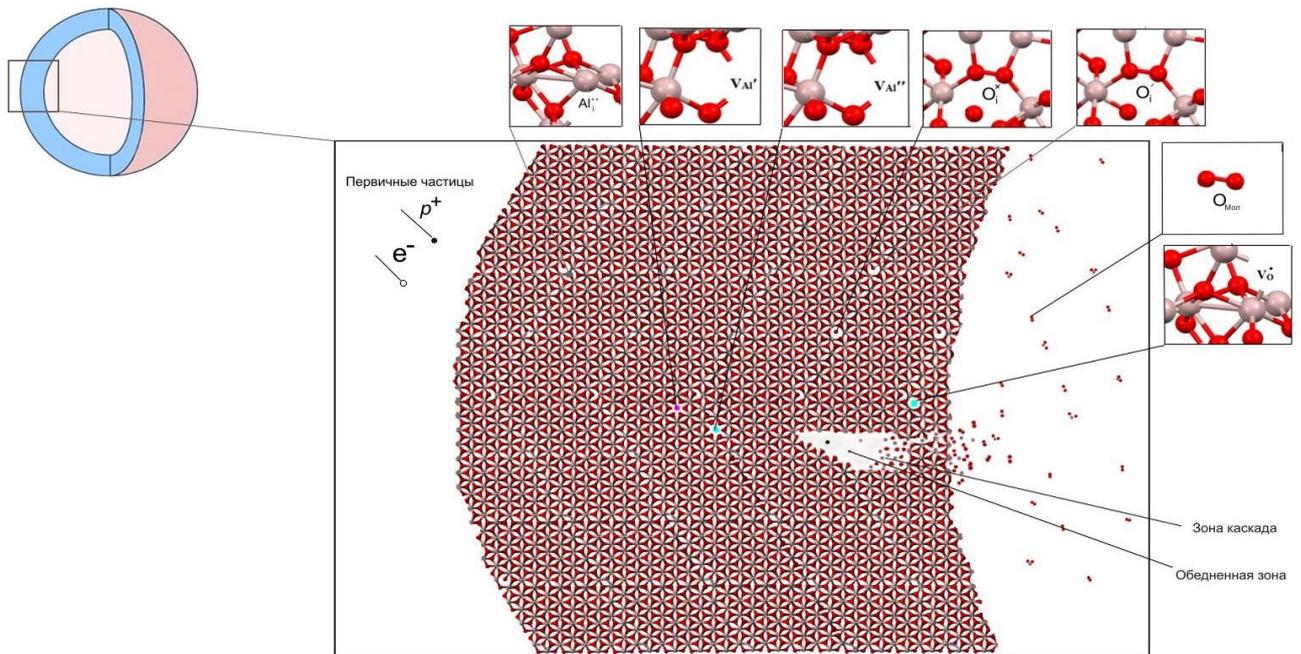


Рисунок 41 – Формирование центров поглощения во фрагменте полый частицы оксида алюминия при воздействии ионизирующих излучений

Было показано [263], что образование дефектов Шоттки в оксиде алюминия энергетически выгоднее, чем Френкеля, тогда как более поздние расчеты [264-266] показали, что кислородная пара Френкеля обладает меньшей энергией образования, чем дефекты Шоттки. Зарядовое состояние точечных дефектов в оксиде алюминия изменяется в зависимости от кислородного потенциала, энергии Ферми, а также парциального давления кислорода.

В работе [267] рассчитана энергия образования шести типов собственных точечных дефектов в различных зарядовых состояниях в оксиде алюминия в зависимости от энергии Ферми (рисунок 42). В условиях, избытка кислорода, наиболее стабильное зарядовое состояние для каждого вида дефектов зависит от положения уровня Ферми.

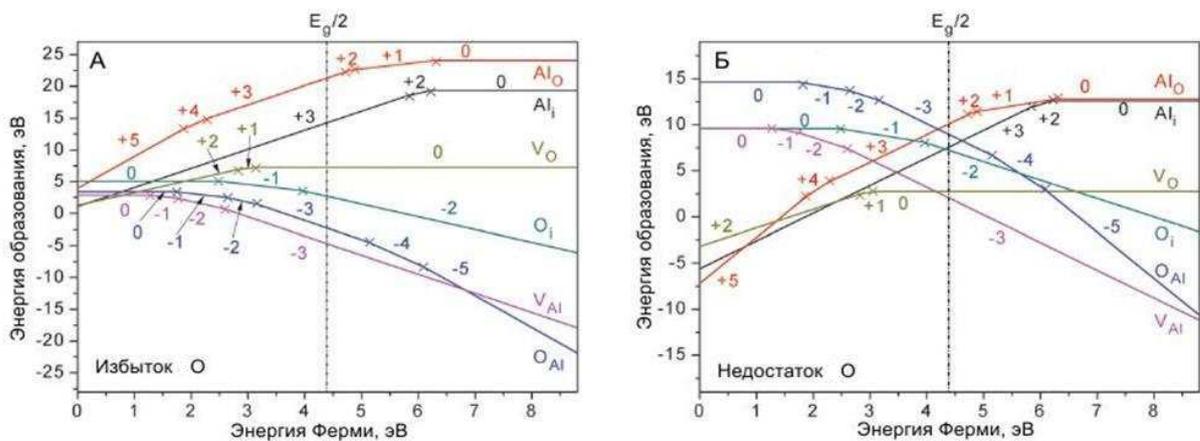


Рисунок 42 – Энергия образования собственных точечных дефектов в оксиде алюминия в различных зарядовых состояниях в зависимости от уровня Ферми в условиях избытка (А) и недостатка кислорода (Б) [267]

Когда уровень Ферми находится около вершины валентной зоны, стабильные зарядовые состояния для соответствующих видов дефектов в порядке возрастания энергий образования будут  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $V_{Al}^X$ ,  $O_{Al}^X$ ,  $Al_O^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $O_i^X$ , если уровень Ферми будет близко к дну зоны проводимости, то это приведет к образованию дефектов  $O_{Al}^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $V_{Al}^{\bullet\bullet}$ ,  $O_i^{\bullet\bullet}$ ,  $V_O^X$ ,  $Al_i^X$  и  $Al_O^X$ . Наиболее стабильные зарядовые состояния для  $Al_i$ ,  $O_i$  и  $V_{Al}$  полностью ионизируются при  $E_g/2$ , а именно  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $O_i^{\bullet\bullet}$  и  $V_{Al}^{\bullet\bullet}$ . Для кислородных вакансий  $V_O$ , наиболее стабильным зарядовым состоянием является – нейтральное ( $V_O^X$ ), для которого два электрона остаются в положении удаленного атома кислорода, то есть это фактически F-центр, который формируется в  $Al_2O_3$ , как это продемонстрировано в исследованиях оптических свойств [268,269]. С другой стороны, наиболее стабильным зарядовым состоянием для  $O_{Al}$  будет соблюдаться при условии захвата трех электронов вблизи  $E_g/2$ , что может быть обусловлено нейтральным атомом кислорода, расположенного вблизи вакансии по алюминию. Таким образом, относительная стабильность

собственных точечных дефектов в оксиде алюминия в условиях избытка кислорода имеет следующий ряд:  $V_{Al}''' > O_{Al}''' > O_i'' > V_O^X > Al_i''' > Al_O'''$ .

Зарядовые состояния и тенденции их изменения в оксиде алюминия относительно уровня Ферми в условиях недостатка кислорода имеют некоторые отличия от условия избытка кислорода. Это говорит о том, что формирование дефектов и их стабильность в полых частицах в зависимости от места их образования будет отличаться. Так условия недостатка кислорода будут определять внутреннюю часть полых частиц. В работе [267] было установлено, что относительная стабильность дефектов в условиях недостатка кислорода имеет ряд:  $V_{Al}''' > V_O^X > O_i'' > Al_i''' > O_{Al}''' > Al_O'''$  (рисунок 42. Б).

Энергия образования дефект в одном и том же положении уровня Ферми будет отличаться в зависимости от концентрации кислорода. Для вакансий по алюминию энергия их образования будет составлять - 4,86 эВ в условиях избытка кислорода, тогда как при условии недостатка кислорода она уже будет соответствовать значениям 1,91 эВ, так что разность будет составлять 6,77 эВ. А такая же разность для вакансии по кислороду будет составлять 4,38 эВ. Обращает на себя внимание образования антиструктурных дефектов  $O_{Al}$  и  $Al_O$ , в условиях избытка и недостатка кислорода. Анализ зависимостей показывает (рисунок 42), что энергия образования  $Al_O$  в условиях избытка – O, и  $O_{Al}$  и  $Al_O$  в условиях недостатка – O имеет достаточно большие значения для формирования равновесных состояний. Тогда как для антиструктурного дефекта  $O_{Al}$  в условиях избытка – O такие условия возможны.

Комплексы на основе дефектов Шоттки в оксиде алюминия могут иметь различные комбинации:  $V_{Al}''' + 3V_O^\cdot$ ,  $V_{Al}'' + 2V_O^\cdot$ ,  $2V_{Al}' + V_O^{\cdot\cdot}$ ,  $2V_{Al}''' + 3V_O^{\cdot\cdot}$ ,  $V_{Al}^X + V_O^X$ ,  $V_{Al}' + V_O^\cdot$ ,  $V_{Al}'' + V_O^{\cdot\cdot}$ . На рисунке 43 представлены изменения энергии образования каждого зарядового состояния для  $V_{Al}$  и  $V_O$  в пределах уровня Ферми при условии избытка кислорода, рассчитанные в работе [267]. Из чего следует, что наиболее устойчивые комплексы дефектов имеют энергию образования 4,18 эВ для  $2V_{Al}''' + 3V_O^{\cdot\cdot}$ , 4,15 эВ для  $V_{Al}' + V_O^\cdot$ , 3,61 эВ для  $V_{Al}'' + V_O^{\cdot\cdot}$ , 3,21 эВ для  $2V_{Al}' + V_O^{\cdot\cdot}$ . Поэтому можно ожидать различные вариации комплексных дефектов на основе дефектов по Шоттки. Наиболее часто встречающейся из них будет комплекс на основе вакансии по кислороду захвативший две дырки и две вакансии по алюминию с одним электроном.

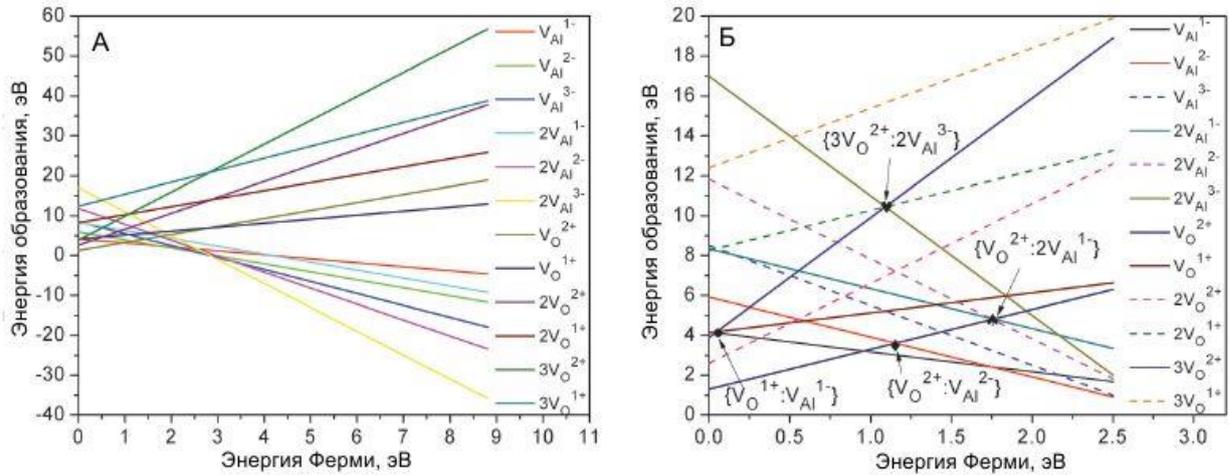


Рисунок 43 – Энергия образования вакансий алюминия и кислорода в различных зарядовых состояниях (А), возможные комбинации дефектов Шоттки в оксиде алюминия в условиях избытка кислорода (Б) [267]

В условиях недостатка кислорода согласно расчетам (рисунок 44) наиболее устойчивые будут комплексы  $2V_{Al}^{''} + V_O^{''}$  с энергией образования 6,19 эВ,  $V_{Al}^{'} + V_O^{\cdot}$  – 5,27 эВ,  $V_{Al}^{''} + V_O^{''}$  – 4,72 эВ,  $2V_{Al}^{'''} + 3V_O^{''}$  – 4,18 эВ,  $V_{Al}^{''} + 2V_O^{\cdot}$  – 3,97 эВ,  $V_{Al}^{'''} + 3V_O^{\cdot}$  – 3,54 эВ. Из чего следует, что на внутренней части полых частиц скорее следует ожидать комплексы на основе положительно заряженных двух или трех вакансий по кислороду и вакансий по алюминию с двумя или тремя электронами.

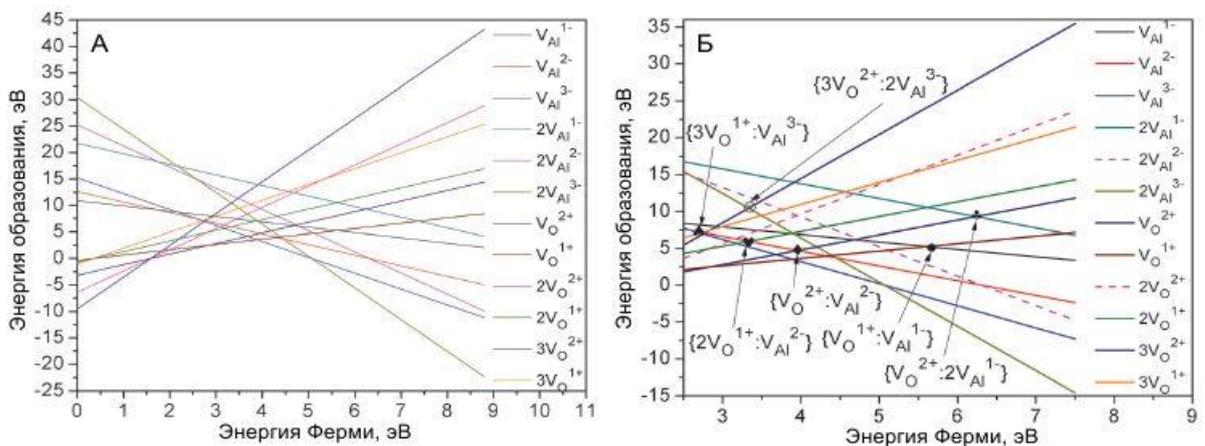


Рисунок 44 – Энергия образования вакансий алюминия и кислорода в различных зарядовых состояниях (А), возможные комбинации дефектов Шоттки в оксиде алюминия в условиях недостатка кислорода (Б) [267]

Рассмотрим некоторые аспекты формирования пар Френкеля в катионной и анионной подрешетке оксида алюминия. Из расчетов следует (рисунок 45), что в условиях избытка

кислорода в катионной подрешётке устойчивой является только пара  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Al}^{\prime\prime\prime}$  с энергией образования 4,81 эВ. Тогда как в условиях недостатка кислорода возможно образование пар  $Al_i^{\bullet} + V_{Al}^{\prime}$ ,  $Al_i^{\bullet\bullet} + V_{Al}^{\prime\prime}$ ,  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Al}^{\prime\prime\prime}$  с энергиями образования 8,80, 6,42 и 4,81 эВ. Наименьшая энергия образования дефектов характерна для пары  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Al}^{\prime\prime\prime}$ , значения которой близки между собой как в условиях избытка, так и в условиях недостатка кислорода.

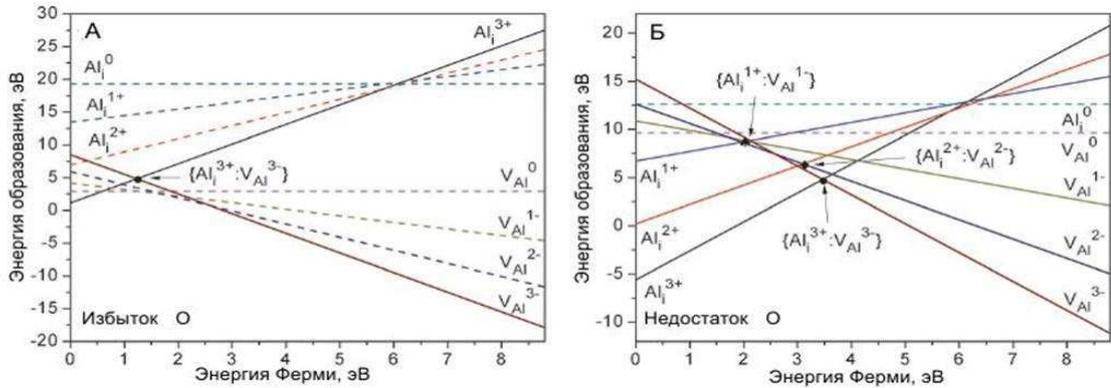


Рисунок 45 – Возможные комбинации дефектов по Френкелю в катионной подрешетке оксида алюминия в условиях избытка (А) и недостатка кислорода (Б) [267]

В анионной подрешетке устойчивыми парами Френкеля являются комбинации  $O_i^{\prime\prime} + V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $O_i^{\prime} + V_O^{\bullet}$  в условиях избытка и недостатка кислорода с энергиями образования 6,41 и 5,85 эВ (рисунок 46). Такой эффект может определяться тем, что вблизи энергии Ферми наиболее стабильным зарядовым состоянием для вакансий по кислороду является  $V_O^X$ , а не  $V_O^{\bullet\bullet}$ ; а для междоузельного кислорода –  $O_i^{\prime\prime}$ . Следовательно, процессы образования пар Френкеля в оксиде алюминия определяются процессами нейтрализации заряда, а не простой комбинацией  $O_i^{\prime\prime}$  и  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Близкие значения в энергии образования дефектов, отличие в 0,56 эВ, говорит о том, что процессы формирования пар  $O_i^{\prime\prime} + V_O^{\bullet\bullet}$  и  $O_i^{\prime} + V_O^{\bullet}$  являются конкурирующими.

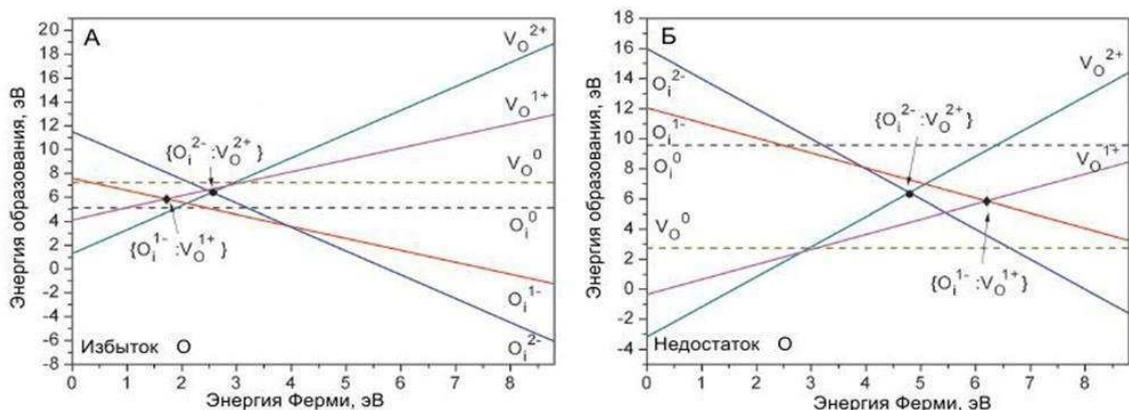


Рисунок 46 – Возможные комбинации дефектов по Френкелю в анионной подрешетке оксида алюминия в условиях избытка (А) и недостатка кислорода (Б) [267]

Поскольку при облучении протонами наибольший вклад в деградацию оптических свойств оксид алюминия вносят радиационные дефекты междоузельного кислорода, следует рассмотреть особенности его миграции в кристаллической решетке. На рисунке 47 представлены семь возможных путей миграции к атомам кислорода в узлах с расстояниями от 2,18 до 3,11 Å. Три траектории (2,52, 2,64 и 3,11 Å) лежат близко к октаэдрическим пустотам, и энергетический барьер для миграции через октаэдрические пустоты в таком случае будет равен 0,76 эВ [270]. При движении междоузельного кислорода по пути I и IV энергия будет равна 0,8–1,0 эВ. Максимальное влияние на выигрыш энергии на трассах имеют ближайшие атомы Al. В то время как пути с минимальными барьерами лежат около октаэдрических пустот, траектории с более высокой энергией проходят через тетраэдрические пустоты, где междоузельный кислород становится очень близко к атомам алюминия, что приводит к образованию связей Al-O, что делает дальнейшую диффузию затруднительной. Прохождение междоузельного кислорода по пути II и III определяется большими потерями энергии вплоть до 2 эВ. Такой эффект определяется наложением полуковалентной связи, характеризуемый наличием заряда у кислорода в узле. Следовательно, в случае взаимодействия заряженного междоузельного кислорода с таким узлом происходит электростатическое отталкивание  $O_i$  с увеличением энергии на преодоление потенциальной ямы.

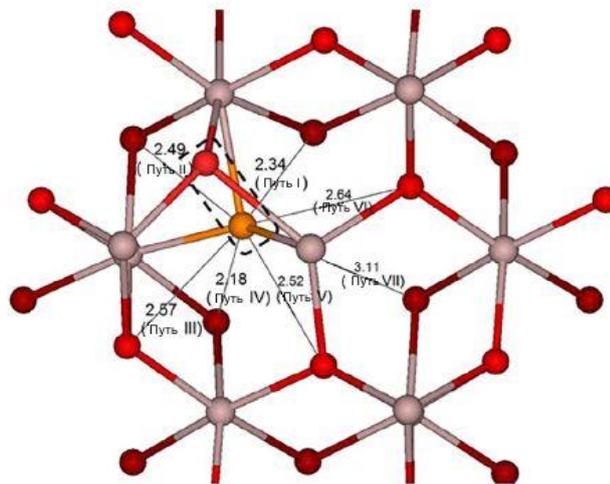


Рисунок 47 – Возможные пути миграции междоузельного кислорода  $O_i'$  (отмечен оранжевым цветом) в зависимости от расстояния между ближайшими соседями. Серым цветом отмечены атомы алюминия, красным – атомы кислорода [270]

При облучении протонами возможно формирование комплексов водорода с дефектами анионной или анионной подрешетке. На рисунке 48 представлена расчетная энергия образования междоузельного водорода (рисунок 49.А) в трех возможных состояниях заряда

( $q = +1, 0$  и  $-1$ ) как функция энергии Ферми [271]. Отрицательно и положительно заряженный междоузельный водород обладает самой низкой энергией образования во всем диапазоне значений уровня Ферми. Такое поведение характерно для систем с сильной электрон-фононной связью. Состояние же нейтрального междоузельного водорода является не устойчивой формой такого дефекта [272].

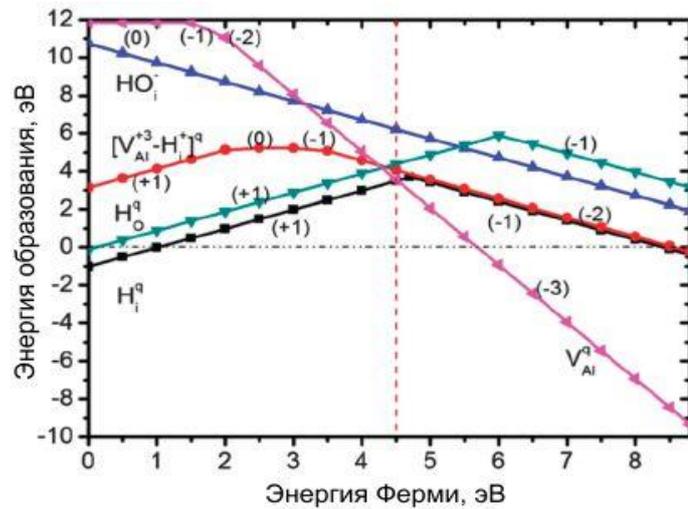


Рисунок 48 – Энергии образования дефектов, связанных с водородом в оксиде алюминия в зависимости от уровня Ферми в условиях высокой концентрации водорода. Горизонтальная пунктирная линия соответствует образованию молекулярного водорода [271]

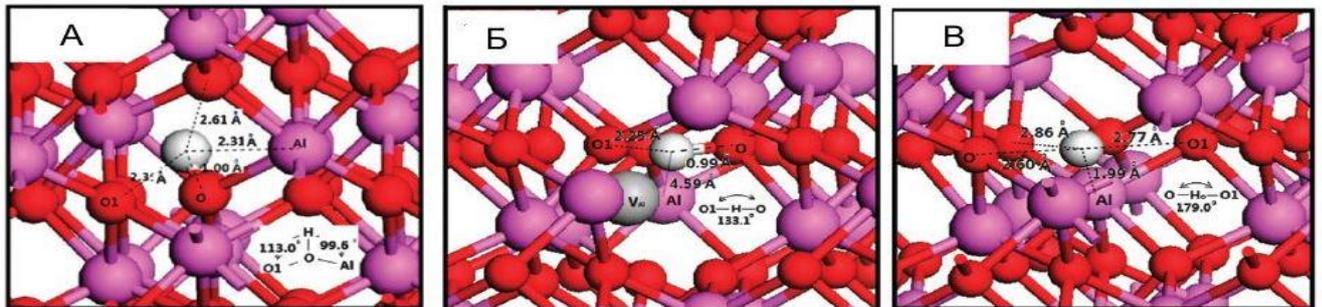


Рисунок 49 – Локальные структуры дефектов, связанных с водородом в оксиде алюминия, положительно заряженный междоузельный водород  $H_i^+$ , комплекс  $V_{Al}^{+3}+H_i^+$ , положительно заряженный водород в узле кислорода  $H_O^+$  [271]

Междоузельный водород с положительным зарядом ( $H_i^+$ ) может иметь несколько конфигураций взаимодействия в решетке оксида алюминия. Данный дефект  $H_i^+$  может связываться с одним из атомов в группировке из шести атомов кислорода вокруг вакансии алюминия с тремя электронами, образуя комплекс  $V_{Al}^{+3}+H_i^+$  (рисунок 49.Б). Данный комплекс будет устойчив, если его суммарный заряд вблизи уровня Ферми будет равен  $-2$ . Водород в

вакансии по кислороду или в узле кислорода ( $\text{H}_\text{O}$ ) может иметь различные зарядовые состояния  $q = -1, 0$  и  $+1$ . Расчет энергии образования  $\text{H}_\text{O}$  показывает, что отрицательно и положительно заряженный водород в узле кислорода будет обладать самой низкой энергией образования во всем диапазоне значений энергии вблизи уровня Ферми (рисунок 48). Помимо  $\text{H}_\text{i}$ ,  $\text{V}_{\text{Al}}''' + \text{H}_\text{i}$  и  $\text{H}_\text{O}$ , если в кристаллической решетке содержится междоузельный ион кислорода, то протон также может быть локализован на этом ионе. Это приводит к образованию комплекса  $\text{O}_\text{i}'' + \text{H}'$ , который представляет собой ОН-центр с отрицательным эффективным зарядом в октаэдрически пустом участке (рисунок 49.В). Расчеты показывают, что данный дефект имеет относительно высокую энергию образования с нижним пределом 2,0 эВ, во всем диапазоне значений энергии вблизи уровня Ферми. Из чего следует, что комплекс  $\text{O}_\text{i} + \text{H}$  будет неустойчивым. Из рисунка 48 следует, что энергия образования дефектов  $\text{H}_\text{i}'$ ,  $\text{V}_{\text{Al}}''' + \text{H}_\text{i}'$ ,  $\text{H}_\text{O}'$ ,  $\text{O}_\text{i}'' + \text{H}'$  имеет значения 3,65, 3,94, 4,47, 6,0 эВ, соответственно. Энергия образования данных дефектов в других зарядовых состояниях высокая относительно положения уровня Ферми, это означает, что они неустойчивы и будут распадаться. Таким образом, среди различных комбинаций междоузельного водорода в решетке оксида алюминия, деградация оптических свойств оксида алюминия при воздействии протонов может быть обусловлена образованием добавочных центров оптического поглощения, связанных с комплексами  $\text{V}_{\text{Al}}''' + \text{H}_\text{i}'$ .

### 3.3 Моделирование воздействия протонов и электронов на объемные и полые частицы оксида алюминия

Под действием факторов космического пространства в терморегулирующих покрытиях происходит существенное изменение оптических свойств за счет образующихся дефектов на поверхности ( $\sim 80$  мкм). Моделирование воздействия ионизирующего излучения помогает увидеть для каких материалов (состоящих из полых или объемных частиц) пропускная способность будет выше, т.е. образование дефектов на поверхности сводится к минимуму. Чем глубже в материал проникнут протоны или электроны, тем меньше будут изменения оптических свойств материала на наблюдаемой поверхности образца.

Условия моделирования воздействия протонов в программном комплексе «SRIM» для объемных сплошных микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- 1) энергия протонного пучка – 100 кэВ;
- 2) диаметр протонного пучка – 1 нм;
- 3) вещество сплошного материала –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 4) размер – 3 мкм;
- 5) число бомбардирующих протонов –  $10^4$ ;

- 6) угол падения –  $90^\circ$ ;
- 7) возникновение вторичного излучения – нет;
- 8) число одновременно отображаемых траекторий – 1000.

На рисунке 50 представлены выходные данные моделирования взаимодействия протонов с объемной микрочастицей оксида алюминия.

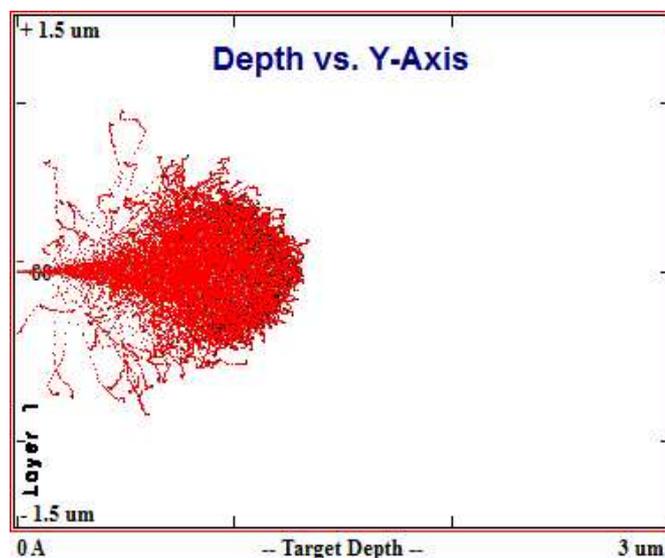


Рисунок 50 – Пробег протонов в микрочастице оксида алюминия размером 3 мкм

Условия моделирования воздействия протонов в программном комплексе «SRIM» для полых сферы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- 1) энергия протонного пучка – 100 кэВ;
- 2) диаметр протонного пучка – 1 нм;
- 3) вещество оболочки сферы –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 4) вещество внутри сферы –  $\text{O}_2$ , газ;
- 5) расстояние между внешними стенками сферы – 900 нм;
- 6) число бомбардирующих протонов –  $10^4$ ;
- 7) угол падения –  $90^\circ$ ;
- 8) возникновение вторичного излучения – нет;
- 9) число одновременно отображаемых траекторий – 1000;
- 10) толщина оболочки сферы – 50 нм;

На рисунке 51 представлены выходные данные моделирования полых сфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (внешним радиусом 900 нм и толщина стенки 50 нм).

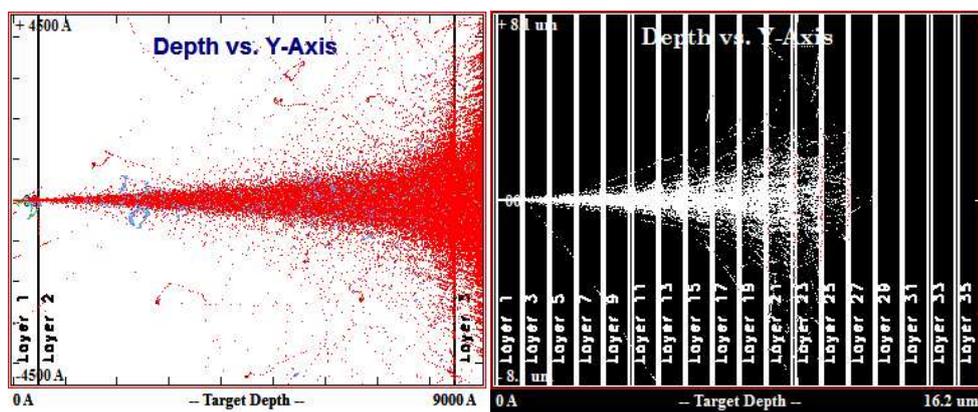


Рисунок 51 – Пробег протонов в полый частице диаметром 900 нм с толщиной стенки 50 нм (А) и ансамбле из полых частиц (Б) оксида алюминия

Анализ взаимодействия протонов показал, что глубина проникновения протонов с энергией 100 кэВ в сплошном оксиде алюминия размером 3 мкм достигает примерно 1,3-1,35 мкм (рисунок 50), радиационные дефекты сосредоточены в поверхностном слое. В полых частицах  $Al_2O_3$  (рисунок 51) протоны могут проникать на глубину 14 плотно упакованных полых частицах, что соответствует глубине проникновения на 145 мкм, что глубже, чем слой материала, который обеспечивает регистрируемые оптические свойства.

Моделирование воздействия электронов в «Casino» v.3.2. происходило при следующих параметрах для сплошного материала оксида алюминия:

- 1) энергия электронного пучка – 100 кэВ;
- 2) диаметр электронного пучка – 1 нм;
- 3) возникновение вторичных электронов – нет;
- 4) размер – 3 мкм;
- 5) материал –  $Al_2O_3$ ;
- 6) число бомбардирующих электронов –  $10^4$ ;
- 7) угол падения -  $90^\circ$ ;
- 8) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

Параметры моделирования для полых сфер  $Al_2O_3$ :

- 1) энергия электронного пучка – 100 кэВ;
- 2) диаметр электронного пучка – 1 нм;
- 3) возникновение вторичных электронов – нет;
- 4) размер сфер – 900 нм;
- 5) толщина оболочки сферы 50 нм;
- 6) общее число сфер – 6;
- 7) материал оболочки  $Al_2O_3$ ;

- 8) число бомбардирующих электронов –  $10^4$ ;
- 9) угол падения -  $90^\circ$ ;
- 10) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

*Casino* предоставляет информацию о траектории электронов, примерное значение энергии в каждой точке траектории. Рассмотрим, как изменяется траектория движения частицы, а также её энергия на протяжении пути. На рисунках 52 и 53 представлены траектории движения электронов после взаимодействия с мишенью в виде заполненной сферы  $Al_2O_3$  с диаметром 3 мкм и полый сферы  $Al_2O_3$  с диаметром 900 нм и толщиной стенок 50 нм.

Как видно, сплошные частицы с размером 3 мкм не эффективны, так как внутри материала задерживаются ионизирующие частицы, что приводит к образованию большой концентрации радиационных дефектов по сравнению с полыми частицами, в которых глубина пробега электронов больше.

В программном комплексе *GEANT4* проведено моделирование радиационного излучения, в виде распределённого потока низкоэнергетических протонов и электронов с энергиями 100 кэВ, которые падали под прямым углом относительно нормали к поверхности, с флюенсом  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 54).

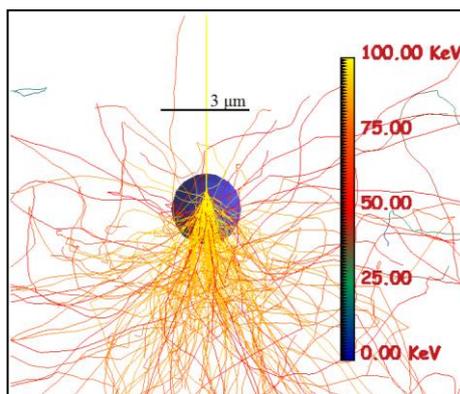


Рисунок 52 – Траектория электронов после попадания в мишень, частица  $Al_2O_3$  размером 3 мкм

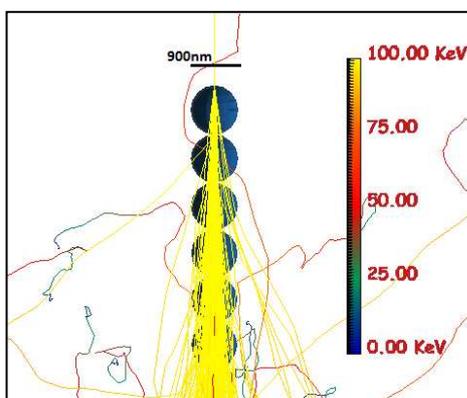


Рисунок 53 – Траектория электронов после попадания в мишень, полая сфера  $Al_2O_3$  900 нм с толщиной стенок 50 нм

Область взаимодействия была построена из объемных сплошных микрочастицы оксида алюминия с размером  $3000 \times 3000 \times 3000$  нм формой куба (рисунок 54.А, Б) и полых частиц  $Al_2O_3$  сферической формы с диаметром – 900 нм и толщиной стенок 50 нм (рисунок 54.В, Г). Данные формы были объединены в ансамбль, представляющий из себя пластину – с общим числом частиц 147, состоящих из 7 слоев, слой формируется из 21 частицы, со смещенным центральным слоем на 1,5 мкм вдоль плоскости YZ (по типу ГЦК-упаковки). Пороговая энергия смещения в соединении  $Al_2O_3$  для атомов алюминия – 50 эВ, для кислорода – 90 эВ [170]. Регистрация рожденных частиц осуществлялась на всем протяжении моделируемого объема. При моделировании учитывались такие процессы, как: ионизация среды, множественное рассеивание частиц на атомах мишени, упругие и неупругие потери энергии, тормозное излучение. Эти процессы используются в наборе физики *emstandard\_opt3*.

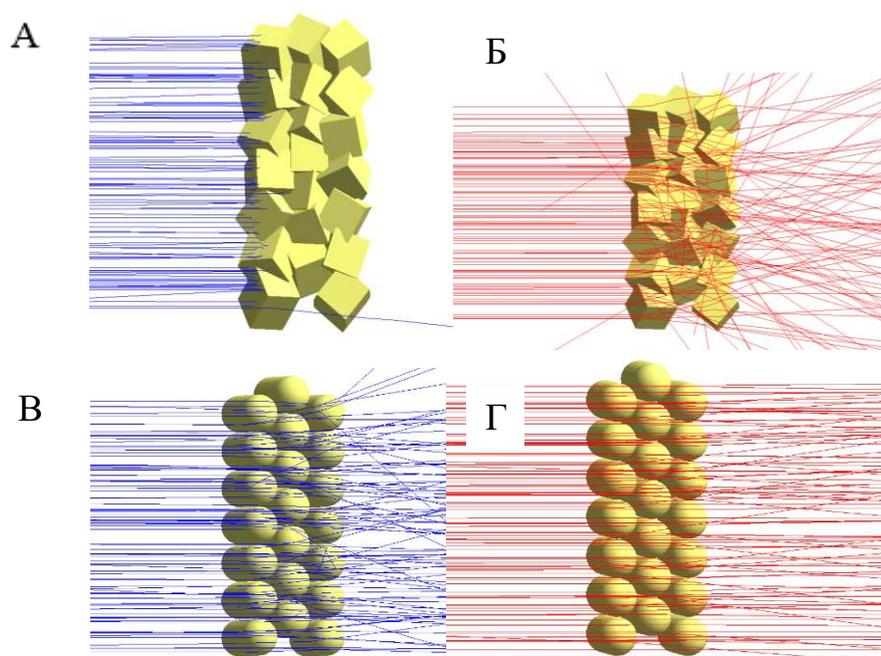


Рисунок 54 – Моделирование прохождения пучка протонов (А, В) и электронов (Б, Г) через микрочастицу  $Al_2O_3$  размером 3000 нм (А, Б) и полую сферу  $Al_2O_3$  диаметром 900 (В, Г)

Как можно видеть, прохождение пучков протонов и электронов с энергией 100 эВ через сплошной материал оксида алюминия с размером 3000 нм (рисунок 54.А, Б), совпадает с результатами полученных при моделировании в *SRIM*. При взаимодействии протонов с полую частицей происходит их рассеяние, траектория становится сложной, т. е. происходит каскадное распределение ионов в веществе (рисунок 54.В), такое смещение не значительное и происходит лишь в стенки (толщиной 50 нм). Электроны с энергией 100 эВ при движении через полые частицы оксида алюминия испытывают незначительное рассеивание по сравнению с протонами,

и при каждом акте взаимодействия атомам оксида алюминия передается малая часть энергии электрона. Эти выводы подтверждаются численными результатами моделирования представленными в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты моделирования в *GEANT4* глубины пробега низкоэнергетических протонов и электронов с энергиями 100 кэВ и флюенсом  $5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> взаимодействующих с ансамблем из сплошных и полых частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Глубина пробега, мкм		
Тип частиц	Пучок протонов	Пучок электронов
Сплошные (3000 нм)	1,552± 0,014	295,4 ± 11,3
Полые (900 нм)	14,95 ± 0,938	720,3 ± 12,2

Несмотря на различие в пробеге ионизирующих частиц в полых и сплошном материале интегральный поток протонов или электронов приведет к одинаковой концентрации радиационных дефектов, которые будут различным образом распределены в толще материала. Регистрируемое отличие радиационной стойкости определяется отличием релаксационных процессов в этих двух типах частиц: в полых частицах они будут более интенсивными, т.к. в них большая удельная поверхность, большая концентрация центров релаксации на которых гибнет часть образованных облучением дефектов.

### 3.4 Выводы по третьей главе

1. Установлено, что отражательная способность порошков субмикронных и микронных размеров полых частиц оксида алюминия, полученных осаждением наночастиц оксида алюминия на полистирольные частицы с последующим их удалением – свыше 60 % во всем спектральном диапазоне.

2. Радиационная стойкость микросфер оксида алюминия к воздействию протонов энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> выше по сравнению с радиационной стойкостью субмикросфер, микрочастиц и наночастиц оксида алюминия на 16 %, 40 %, 33 %, соответственно.

3. Радиационная стойкость микросфер оксида алюминия к воздействию электронов энергией 30 кэВ флюенсом до  $7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> по сравнению с радиационной стойкостью микрочастиц и наночастиц оксида алюминия больше на 19 % и 15 %, соответственно.

4. Увеличение радиационной стойкости полых частиц микронных размеров оксида алюминия по сравнению с радиационной стойкостью объемных микрочастиц обусловлено малой концентрацией индуцированных дефектов анионной подрешетки.

5. Моделирование воздействия протонов и электронов с энергиями 100 кэВ на ансамбль из объемных и полых частиц оксида алюминия показало, что длина свободного пробега в полых частицах больше по сравнению с объемными частицами в 10 раз при воздействии протонами и 2,4 раза при воздействии электронами.

6. Разложение разностных спектры диффузного отражения на элементарные полосы объемных и полых частиц оксида алюминия, облученных протонами с энергией 100 кэВ и электронами с энергией 30 кэВ, показало, что положение элементарных полос близко совпадает, отличие определяется интенсивностью полос поглощения в зависимости от морфологии поверхности и размера частиц.

## ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛЫХ, МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

### 4.1 Оптические свойства полых, микро- и наночастиц диоксида кремния

В спектрах диффузного отражения полых нано-, субмикро-, микро-, субмакрочастиц  $\text{SiO}_2$  в области до 500 нм, также, как и для микро- и наночастиц регистрируются два характерных «провала» – уменьшение коэффициента отражения ( $\rho$ ) до 70-80 % (рисунок 55.А), а для субмакрочастиц регистрируется уменьшение до 45 %.

В области свыше 500 нм коэффициент отражения полых частиц постепенно убывает и в ближней ИК-области составляет 30-45 % в зависимости от типа частиц. Для микропорошков и субмакропорошков он во всем интервале равен 80-85 %. В данной области спектра также регистрируются полосы поглощения, характерные для хемосорбированных на поверхности порошков газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{OH}$ -групп).

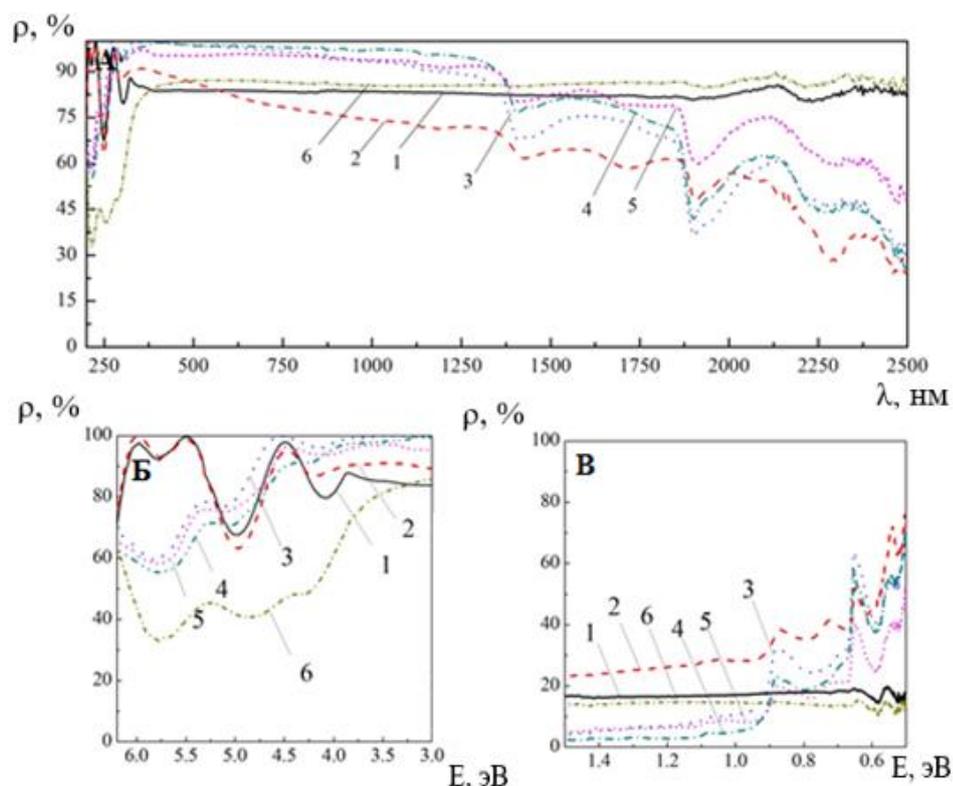


Рисунок 55 – Спектры диффузного отражения в области 250-2500 нм (А), УФ область спектров отражения (Б), ближней ИК-области (В) микро- (1), наночастиц (2), наносфер (3), субмикросфер (4), микросфер (5), субмакросфер (6) диоксида кремния

#### 4.2 Радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц диоксида кремния

В представленных на рисунке 55.Б спектрах диффузного отражения полых частиц регистрируются одинаковые полосы поглощения при 5,75, 4,9, 4,1-4,2 эВ и полосы хемосорбированных газов при 0,86, 0,76, 0,64 и 0,55 эВ (рисунок 55.В). Характерная полоса для диоксида кремния при 5,75 эВ может быть обусловлена поглощением  $E'_\gamma$ -центров, полоса при 4,9 эВ – дефектами на немостиковых атомах кислорода ( $\equiv\text{Si-O}\cdot$ ), природа полосы при 4,1 эВ неизвестна. В спектрах поглощения (рисунок 55.В) в области от 1,5 до 0,5 эВ значения коэффициента поглощения монотонно увеличиваются с ростом длины волны, что можно объяснить поглощением свободными электронами. С учетом того, что диоксид кремния является широкозонным диэлектриком, наличие свободных носителей заряда может быть обусловлено высокой удельной поверхностью нанопорошков, обладающей ненасыщенными связями, на которых локализуются различного рода дефекты, сорбируются газы и радикалы, увеличивая концентрация свободных носителей заряда.

После облучения протонами коэффициент диффузного отражения всех типов частиц диоксида кремния уменьшается (рисунок 56.А). Из разностных спектров диффузного отражения (рисунок 56.Б) следует, что действие протонов энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  приводит к образованию сплошного спектра наведенного поглощения, с максимумами в УФ- и видимой областях спектра. Максимальную интенсивность имеют наночастицы и наносферы, минимальную – микрочастицы и субмакросферы. Такое соотношение связано с поглощением дефектов  $E'_s$ , расположенных на поверхности частиц и представляющих собой локализованные на границе твердого тела атомы трехкоординированного кремния с неспаренными электронами, концентрация которых на развитой поверхности наночастиц и субмакросфер значительно больше, чем у микропорошков. Большое количество оборванных связей в аморфном кремнии приводит к образованию большого количества вакансий по кислороду, способных захватывать термолизованные протоны с образованием  $E'_\beta$ -центров.

Положение элементарных полос (гауссианов) наведенного облучения поглощения в спектрах для микро-, наночастиц и субмакросфер диоксида кремния одинаковое (рисунок 57). В высокоэнергетической области спектров регистрируется полоса 5,96 эВ, обусловленная поверхностным центром  $E'_{s2}$  [227-236], и полоса 5,46 эВ, определяемая либо вакансиями по кислороду ( $E'_\delta$ ), либо кислородными вакансиями, захватившими атомы водорода ( $E'_\beta$ ), сюда можно отнести и полосу 4,19 эВ. В низкоэнергетической области спектров полосы поглощения 4,58 эВ относят к поверхностным центрам  $E'_{s3}$ .

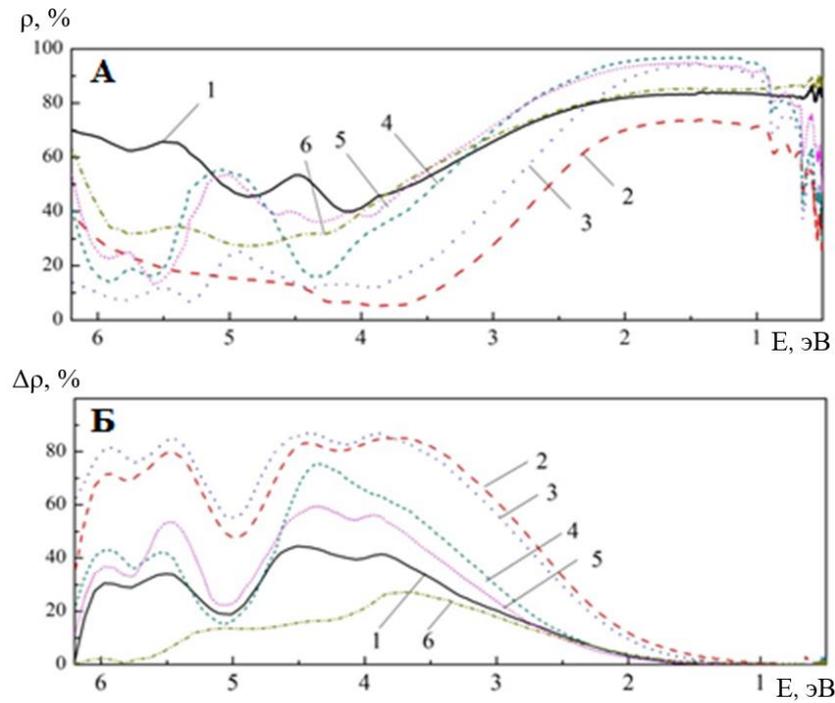


Рисунок 56 – Спектры диффузного отражения (А) и разностные спектры отражения (Б) микро- (1), наночастиц (2), наносфер (3), субмикросфер (4), микросфер (5), субмакросфер (6) диоксида кремния после облучения протонами ( $E=100$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ )

Полоса 3,84 эВ, исходя из анализа спектра ЭПР [231], может быть обусловлена радикалами  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , полоса при 3,46 эВ - центрами  $E'_\gamma$  [227-232]. Полоса 2,94 эВ может быть обусловлена поверхностными диоксасилиреновыми группами  $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}(\text{O}_2)$  [229, 230] что подтверждается результатами по фотолюминесценции наночастиц диоксида кремния. Полосы 5,05 и 2,35 эВ относятся к дефектам на немостиновых атомах кислорода ( $\equiv\text{Si}-\text{O}$ ), и полоса 1,70 эВ –  $\text{O}_{\text{int}}$  соответствует междоузельному кислороду.

Наибольшие площади всех дефектов имеют наночастицы, наименьшие субмакросферы диоксида кремния. Площади дефектов таких как  $E'_{s2}$  ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) и  $E'_\beta$  ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ) для субмакросфер очень малы. Так для наночастиц наибольшую площадь имеет дефект  $E'_\beta$  ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ), на 64 % больше, чем для микрочастиц и на 93 % больше, чем для субмакросфер. Площадь дефекта  $E'_{s2}$  ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) для субмакросфер меньше на 95,3 % по сравнению для наночастиц и на 90 % по сравнению для микрочастиц. Для субмакросфер наибольшую площадь имеет полоса дефекта ( $\equiv\text{Si}-\text{V}_\text{O}^+-\text{Si}\equiv$ ), которая по сравнению с площадью дефекта  $E'_{s2}$  ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) больше на 91 %, и близко совпадает с площадью микрочастиц. Так же равны между собой и площади дефекта  $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}(\text{O}_2)$  для микрочастиц и субмакросфер, меньше на 73,3 % по сравнению с площадью полосы для наночастиц. Большое влияние имеет дефект  $E'_{s3}$  ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) для микрочастиц и наночастиц диоксида кремния, для субмакросфер интенсивность полосы не превышает 10 %. Площадь полосы дефекта ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ) меньше площади полосы дефекта  $E'_{s3}$  ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) на 87 % для микрочастиц, на 78 %

для наночастиц и на 5 % для субмакросфер. Самое наименьшее значение площади имеет полоса дефекта ( $O_{int}$ ) для всех типов частиц.

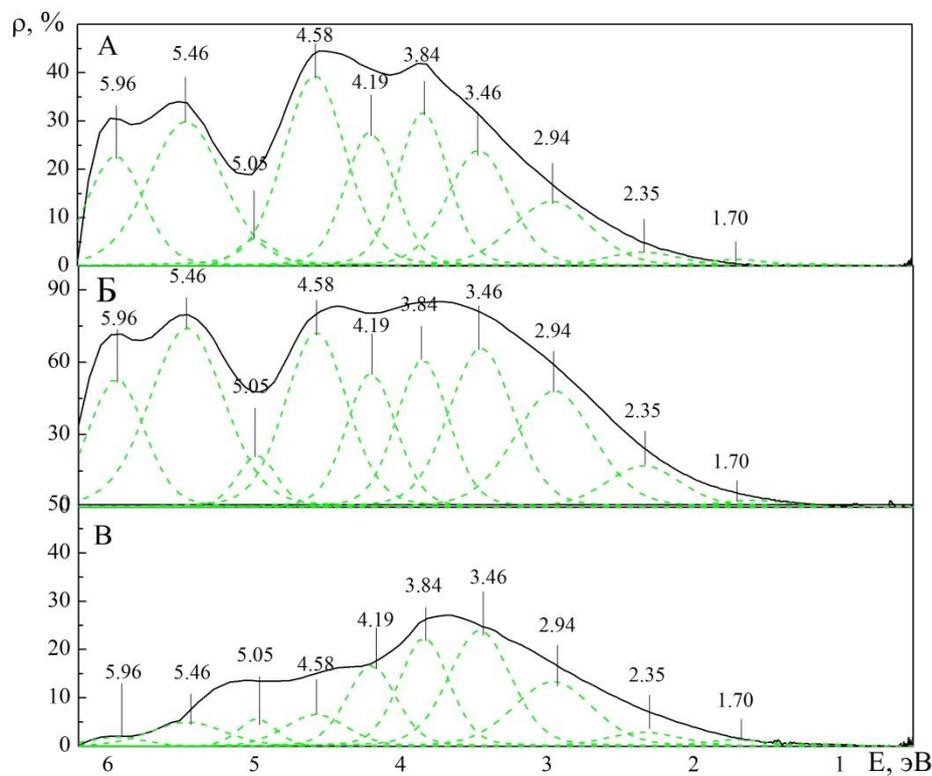


Рисунок 57 – Разностные спектры отражения микро- (А), наночастиц (Б), субмакросфер (В)  $SiO_2$  после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Разложение спектров на элементарные полосы (эВ): 5,96 –  $E'_{s2} (\equiv Si\cdot)$ , 5,46 –  $E'_\beta (\equiv Si-O-O\cdot)$ , 5,05 –  $(\equiv Si-O\cdot)$ , 4,58 –  $E'_{s3} (\equiv Si\cdot)$ , 4,19 –  $(\equiv Si-O-O\cdot)$ , 3,84 –  $(\equiv Si-O-O-Si\equiv)$ , 3,46 –  $(\equiv Si-V_O^+-Si\equiv)$ , 2,94 –  $(\equiv Si-O)_2Si(O_2)$ , 2,35 –  $(\equiv Si-O)$ , 1,70 –  $(O_{int})$

Анализ РФЭС является достаточно хорошим инструментом для выявления дефектов, связанных с мостиковым кислородом ( $Si-O-Si$ ), немостиковым кислородом ( $-O-Si$ ) и свободным кислородом ( $O^{2-}$ ) [273]. Энергия связи  $SiO_2$  и  $SiO$  имеют значения вблизи 103,3 и 101,9 эВ (рисунок 58.А). Эмиссия для  $Si2p$  в области энергий от 100 до 106 эВ определяет тип связи кремния с кислородом, фактически характеризует степень стехиометрий. Низкоэнергетическая область соответствует соединению кремния в виде оксида ( $Si=O$ ), смещение пика эмиссии в высокоэнергетическую область свидетельствует о формировании диоксида кремния ( $O-Si-O$ ). Из экспериментальных данных было установлено, что состав субмакросфер определяется монооксидом кремния, тогда как состав других образцов относится к стехиометрии  $SiO_2$  или  $Si_2O_3$ .

Рисунок 58.В показывает, что линия O1s РФЭС характеризуется тремя пиками с центрами в 531,1 532,2 эВ [275,276]. Сдвиг энергии связи O1s нано- и полых частиц от микрочастиц указывает на изменение типа связи кислорода, которое связано с образованием  $Si^{3+}$ . Фотоэлектронный пик приблизительно при 531,1 и 532,2 эВ можно отнести к решетке кислорода в  $SiO_2$  и  $Si_2O_3$  соответственно.

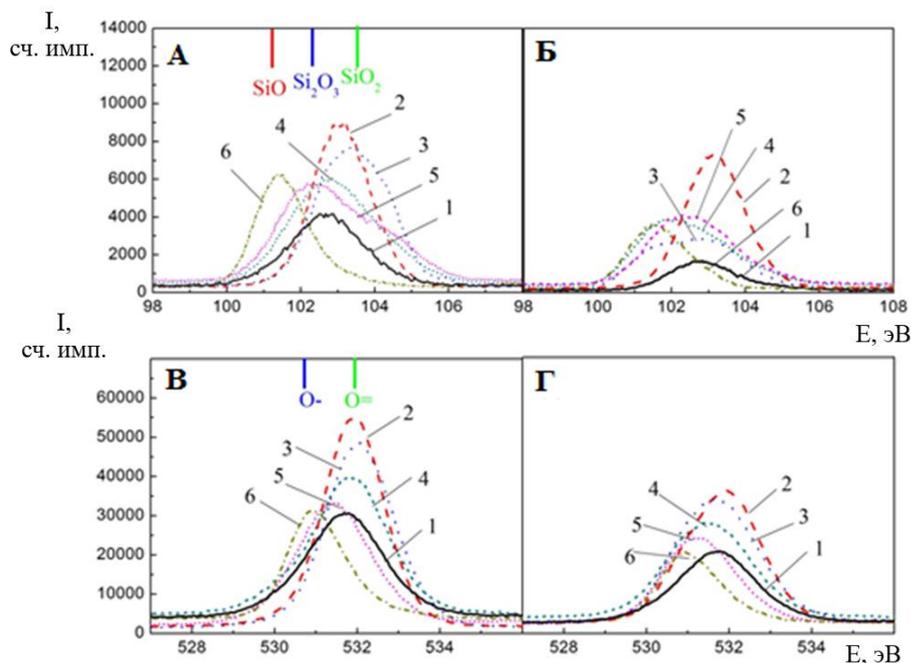


Рисунок 58 – РФЭС Si2p (А, Б) и O1s (В, Г)  $SiO_2$  микро- (1), наночастиц (2), наносфер (3), субмикросфер (4), микросфер (5), субмикросфер (6) до (А, В) и после (Б, Г) облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

На рисунке 59 приведены спектры наведенного поглощения микро-, нано- и полых частиц, полученных при различных флюенсах электронов. Из рисунка следует, что с увеличением флюенса наведённое поглощение увеличивается практически по всему спектру, за исключением УФ-области для образцов с нанопорошками, в котором такое увеличение незначительно. Наибольшая деградация характерна для микропорошков, наибольшие изменения происходят в ближней ИК-области спектра. При флюенсе  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  интенсивность интегральной полосы наведенного поглощения достигает значений 40-45 %, тогда как в видимой области значения  $\Delta\rho$  составляют 30 %. При флюенсе  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  интенсивность интегральной полосы наведенного поглощения для микрочастиц достигает значений 46 %, тогда как в видимой области значения  $\Delta\rho$  составляют 30 %. По сравнению с микропорошками деградация оптических свойств для полых частиц происходит с меньшей степенью: в видимой

области различие в интенсивности поглощения при наибольшем флюенсе ( $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) достигает значений 20 %, что практически в два раза меньше, чем у сплошных микрочастиц  $\text{SiO}_2$ .

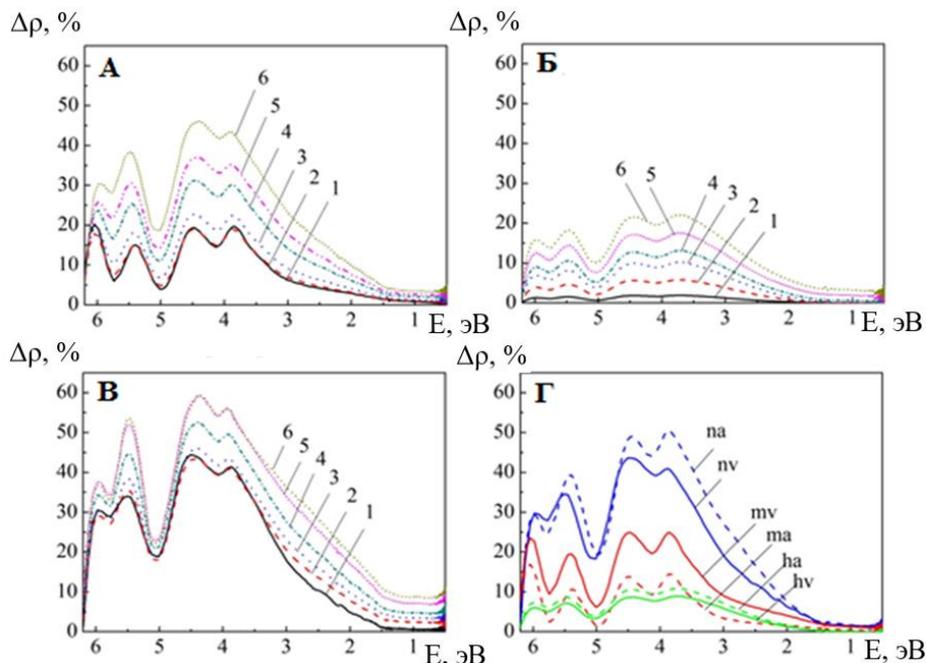


Рисунок 59 – Разностные спектры диффузного отражения микро- (А), полых (Б), нано- (В) частиц диоксида кремния после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 3(4), 5(5), 7(6)· $10^{16} \text{ см}^{-2}$ , измеренные на месте облучения (А,Б,В) и в остаточном вакууме (mv, nv, hv), и на воздухе (ma, na, ha) (Г)

Из сравнения этих спектров со спектрами рисунка 56 следует, что как при облучении электронами, так и при облучении протонами, деградация спектра диффузного отражения нанопорошков больше по сравнению с микропорошками во всей спектральной области. Кроме того, интенсивность полос поглощения при одинаковых энергиях и флюенсах после облучения протонами значительно выше по сравнению с облучением электронами. Это является следствием того, что при действии электронов данной энергии осуществляются только ионизационные процессы, действие же протонов приводит как к ионизации, так и к упругим взаимодействиям. В спектрах, как микро-, так и нанопорошков, отличие значений  $\Delta\rho$  для разных полос достигает двух и более раз. Наибольшее абсолютное значение  $\Delta\rho$  зарегистрировано в спектре нанопорошка, облученного протонами, – оно составляет более 80 %.

Расчет изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения после облучения протонами (рисунок 60.А) образцов диоксида кремния с различной морфологией поверхности показал, что наименьшее значение  $\Delta\alpha_s = 0,054$  соответствует субмакросферам, затем следуют микросферы со значениями  $\Delta\alpha_s = 0,059$ , и микрочастицы –

0,072. Отличие в значениях  $\Delta\alpha_s$  для микросфер и микрочастиц, несмотря на интенсивные пики поглощения в УФ области для полых частиц, определяется значениями  $\Delta\rho$  в видимой области вблизи 480 нм, где интенсивность солнечного излучения имеет максимум, а значения  $\Delta\rho$  для полых частиц оказались меньше, чем для микрочастиц. Для субмикросфер, наносфер и наночастиц радиационная стойкость существенно ниже.

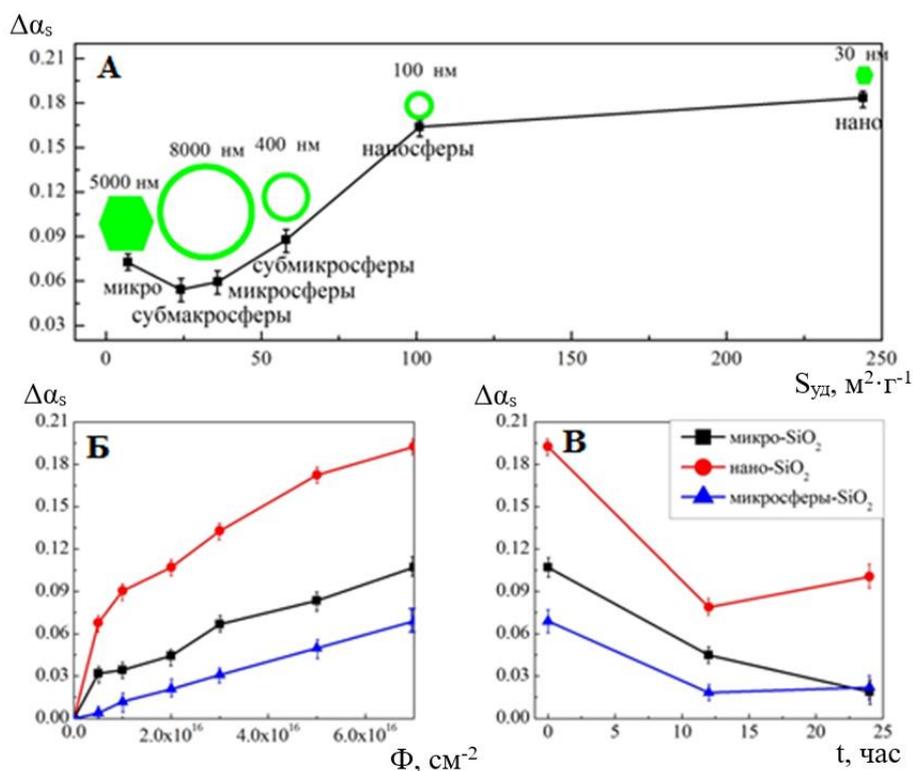


Рисунок 60 – Зависимость изменений коэффициента поглощения солнечного излучения частиц  $\text{SiO}_2$  от удельной поверхности и формы частиц после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (А). Зависимость изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от флюенса электрона с энергией 30 кэВ (Б), и от времени выдержки в вакууме и на воздухе после облучения электронами (В)

Кинетические зависимости деградации оптических свойств при облучении электронами показали (рисунок 60.Б), что радиационная стойкость как у микро-, так и у полых частиц при длительном воздействии радиации остается высокой. При наибольшем флюенсе в  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  для наночастиц составляет 0,196, для микрочастиц – 0,098, для микросфер имеет наименьшее значение – 0,066.

Обращает на себя внимание ход зависимости, в которой имеются точки перелома. Так, для микрочастиц и наночастиц наблюдается излом хода кривой при флюенсе  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Такое изменение определяется механизмом накопления дефектов. Как было показано ранее на образцах оксида алюминия: первая стадия – это накопление дефектов на поверхности, вторая

стадия – накопление дефектов в объеме. Для полых частиц характерного излома не наблюдается, поскольку процесс накопления дефектов происходит в поверхностном слое сферы.

Изменения значений  $\Delta\alpha_s$  в остаточном вакууме и в атмосфере воздуха, свидетельствует об отжиге (восстановлении) дефектов (рисунок 60.В). Для наночастиц происходит уменьшение значений  $\Delta\alpha_s$  на 47 % от 0,196 до 0,093, а последующий вынос на воздух на 71 % по сравнению с исходным значением, полученным сразу после облучения. Для полых частиц такое изменение составляет 74 %, а для наночастиц – 72 %. Таким образом эффект отжига дефектов больший у полых частиц, что связано с чрезвычайно развитой поверхностью частиц.

Для того, чтобы оценить любые типы дефектов, ответственных за поглощение, влияющих на радиационную стойкость, разностные спектры диффузного отражения были разложены на элементарные полосы (рисунок 61). Из полученных спектров следует, что для микрочастиц наибольшее поглощение обусловлено дефектами  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ,  $\equiv\text{Si}\cdot$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , интенсивность полос поглощения, которых составляет 35-40 %. Выдержка в вакууме приводит к их восстановлению, интенсивность уменьшилась до 17-20 %. Это связано с релаксацией электронов внутри решетки, поскольку такие типы дефектов связаны с носителями радикалов. Для наночастиц интенсивность полос поглощения этих дефектов достигает 33-48 %. Отжиг приводит к снижению до значений 24-36 %, что по интенсивности совпадает со значениями для микрочастиц. Для полых частиц воздействие максимального флюенса  $7\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  приводит к образованию полос поглощения с интенсивностью 12-15 %, что в два раза меньше по сравнению с микрочастицами. Воздействие вакуума и воздушной среды приводит к снижению концентрации дефектов до значений 4-7 %.

Если сравнивать результаты концентрации дефектов, которые восстановились после облучения в вакууме для микрочастиц и полых частиц, то такое сравнение покажет, что концентрация дефектов в полых частицах в три раза меньше, чем в микрочастицах. Однако, сравнение полученных данных для полых частиц и наночастиц говорит о том, что в наночастицах радиационных дефектов образуется больше. Это означает, что основным механизмом повышения радиационной стойкости полых частиц является релаксация дефектов на развитой поверхности полых частиц.

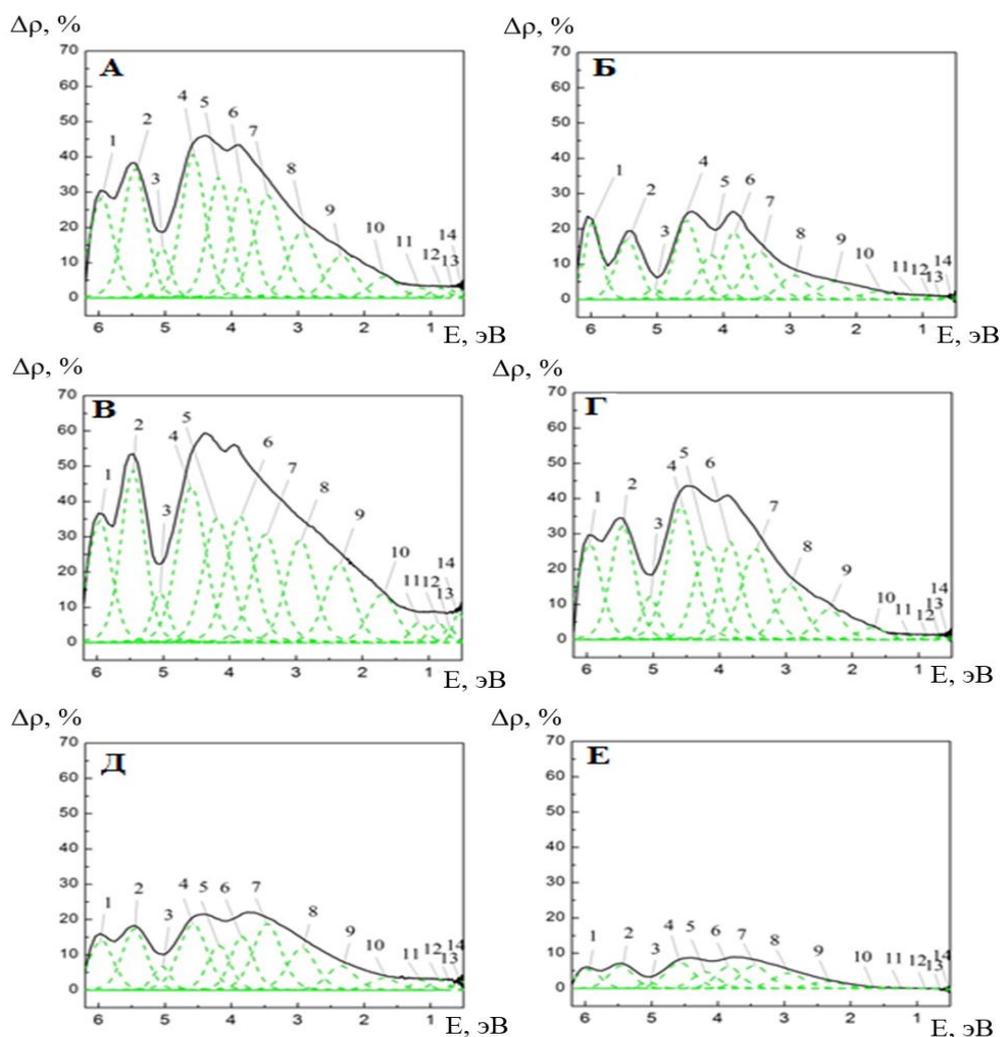


Рисунок 61 – Разностные спектры диффузного отражения микро- (А, Б), нано- (В, Г), порых (Д, Е), частиц диоксида кремния после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

(А, В, Д) на месте и измеряемые в остаточном вакууме (Б, Г, Е). Разложение спектров на элементарные полосы (эВ): 1 – 5,96 ( $\equiv \text{Si}\cdot$ ), 2 – 5,46 ( $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ), 3 – 5,05 ( $\equiv \text{Si-O}\cdot$ ), 4 – 4,58 ( $\equiv \text{Si}\cdot$ ), 5 – 4,19 ( $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ), 6 – 3,84 ( $\equiv \text{Si-O-O-Si}\equiv$ ), 7 – 3,46 ( $\equiv \text{Si-V}_\text{O}^+-\text{Si}\equiv$ ), 8 – 2,94 ( $\equiv \text{Si-O})_2\text{Si(O)}_2$ ), 9 – 2,35 ( $\equiv \text{Si-O}$ ), 10 – 1,70 ( $\text{O}_{\text{int}}$ ), 11 – 0,95 (не опознан), 12 – 0,86 ( $\text{OH}^-$ ), 13 – 0,64 ( $\text{OH}^-$ ), 14 – 0,55 ( $\text{OH}^-$ )

Из зависимостей площади основных полос поглощения различных дефектов микрочастиц, наночастиц и порых частиц диоксида кремния от флюенса электронов с энергией 30 кэВ (рисунок 62) видно, что с увеличением флюенса площадь всех полос увеличивается с увеличением флюенса.

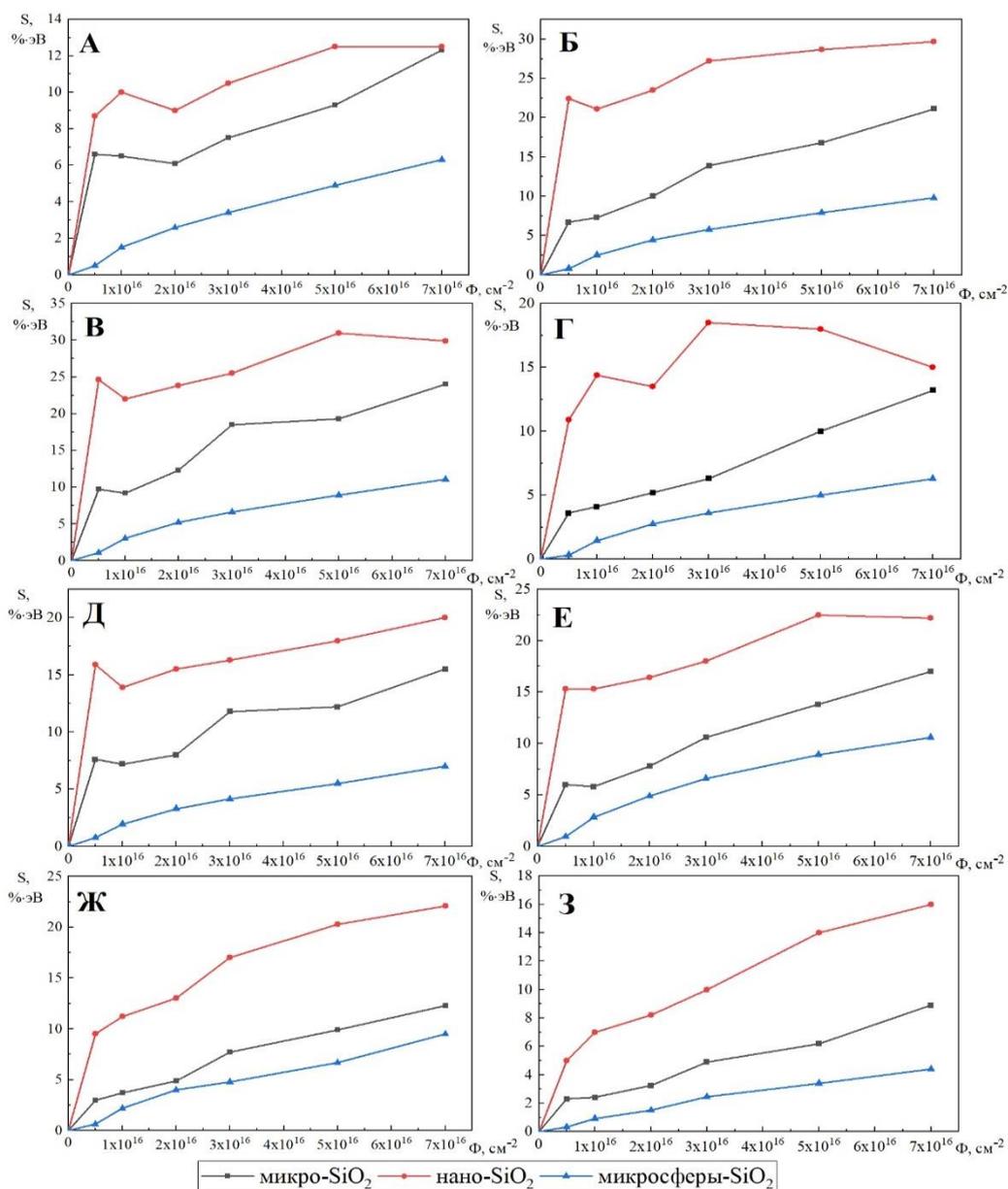


Рисунок 62 – Зависимость площади основных полос дефектов микрочастиц, наночастиц и микросфер SiO<sub>2</sub>: А – 5,96 ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ), Б – 5,46 ( $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ ), В – 4,58 ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ), Г – 4,19 ( $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ ), Д – 3,84 ( $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ ), Е – 3,46 ( $\equiv\text{Si-V}_\text{O}^+-\text{Si}\equiv$ ), Ж – 2,94 ( $(\equiv\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{O})_2$ ), З – 2,35 эВ ( $\equiv\text{Si-O}$ ) от флюенса электронов ( $0,5, 1, 2, 3, 5, 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) с энергией 30 кэВ

Из рисунка 62 видно, что на всем интервале флюенса электронов микросферы диоксида кремния имеют наименьшее значение площади полос всех дефектов, максимальные значения площади у наночастиц.

Площадь полосы дефекта ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) при  $\Phi=7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 62.А) для микрочастиц и наночастиц равны между собой, для полых частиц значение площади меньше на 48,8 %. Кривые площади полос дефекта ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) микрочастиц и наночастиц SiO<sub>2</sub> имеют ломаный характер в интервале флюенса от  $0,5$  до  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Значение площади полосы дефекта при  $\Phi=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

наночастиц составляет  $10 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , при  $\Phi=2\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  площадь уменьшается на  $1 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , далее с повышением флюенса электронов значения площадей этой полосы постепенно возрастают. Аналогичная зависимость наблюдается для микрочастиц диоксида кремния. Для полых частиц площади полосы этого дефекта на всем интервале флюенса равны площадям полосы дефекта –  $4,19 (\equiv \text{Si-O-O}\cdot)$ .

Кривая площади полосы дефекта ( $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ) наночастиц (рисунок 62.Б) в точке при  $\Phi=0,5\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  имеет значение  $22,4 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , при  $\Phi=1\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  уменьшается на  $1,3\text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , далее постепенно возрастает с повышением флюенса электронов. Для микрочастиц возрастание кривой площади полосы дефекта неравномерно возрастает на протяжении всего интервала флюенса электронов.

Значения кривой площади полос дефекта ( $\equiv \text{Si}\cdot$ ) микрочастиц (рисунок 62.В) на всем интервале флюенса электронов максимальны по сравнению с другими зависимостями для данного типа частиц. При  $\Phi=0,5\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  значение площади составляет  $9,7 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , при  $\Phi=7\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  оно увеличивается до  $24 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ . Для наночастиц значение данной полосы больше на всем интервале флюенса. При флюенсе  $0,5$  и  $7\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  значение площади полосы дефекта ( $\equiv \text{Si}\cdot$ ) больше на  $60,5 \text{ \%}$  и  $19,7 \text{ \%}$  соответственно по сравнению с значениями площади полосы этого дефекта для микрочастиц. Для наночастиц значения площадей полос этого дефекта соизмеримы со значениями полос дефекта ( $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ) (рисунок 62.Б). Для микросфер диоксида кремния (рисунок 62.В) значение площадей полосы дефекта по сравнению площадью для наночастиц облученных электронами с флюенсом  $0,5, 1, 2, 3, 5$  и  $7\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  меньше на  $95,4, 86, 78, 74, 71$  и  $62,9 \text{ \%}$ , соответственно.

На рисунке 62.Г кривая площади полосы дефекта ( $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ) наночастиц диоксида кремния имеет ломаный характер на всем интервале флюенса электронов. При  $\Phi=1\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  имеет значение площади  $14,4 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , при  $\Phi=2\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  значение уменьшается примерно на  $1\text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , далее возрастает и при  $\Phi=3\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  имеет максимальное значение –  $18,5 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ . При дальнейшем увеличении флюенса электронов значение площади уменьшается и при  $\Phi=7\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $15 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ . Для микрочастиц и микросфер таких изломов не наблюдается, происходит равномерное увеличение зависимостей.

На рисунке 62.Д зависимости площади полосы дефекта ( $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ) наночастиц и микрочастиц  $\text{SiO}_2$  имеют провал при  $\Phi=1\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , для наночастиц значение уменьшилось на  $2 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ , для микрочастиц уменьшение незначительное –  $0,4 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ . Аналогичный провал наблюдается на рисунке 62.Е для зависимости площади полосы дефекта ( $\equiv \text{Si-V}_O^+-\text{Si}\equiv$ ) микрочастиц от флюенса электронов, уменьшение составило  $0,2 \text{ \%}\cdot\text{эВ}$ . Для рисунков 62.Ж и 62.З таких провалов не наблюдается, происходит увеличение значений площади полос дефектов.

Для микрочастиц значения площадей полосы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ) (рисунок 62.Г) сравнимы со значениями площадей полос дефектов ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) (рисунок 62.А) и ( $\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}(\text{O})_2$ ) (рисунок 62.Ж) при флюенсах 3, 5 и  $7\cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Площади полос всех дефектов для полых частиц диоксида меньше чем для микро- и наночастиц, что говорит о большей радиационной стойкости полых частиц, как и было показано выше (рисунок 61).

Основываясь на типичных реакциях в аморфном диоксиде кремния под действием излучений [242, 277-279], можно предположить наличие следующих механизмов дефектообразования под действием ускоренных протонов и электронов.

Разрушение мостиковых кислородных связей при взаимодействии с ускоренными протонами или электронами с образованием дефектов на немостиковых атомах кислорода и кремния с неспаренными электронами и термолизированных протонов ( $\text{H}^*$ )<sup>\*</sup> и электронов ( $\text{e}'$ )<sup>\*</sup>:



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



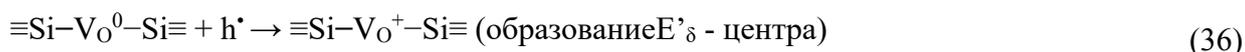
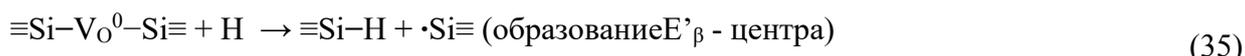
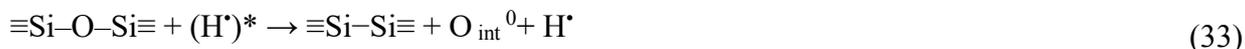
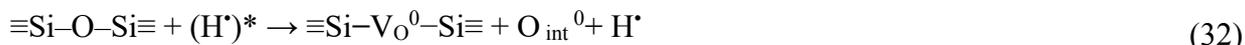
Образование гидроксильных групп при ассоциации термолизованного протона на образовавшихся дефектах кремния и кислорода:



Как отмечено в работе [280], вероятен процесс дальнейшей десорбции образовавшихся гидроксогрупп:



Вероятна и реакция с образованием кислородных вакансий ( $E'_\gamma$ ,  $E'_\delta$ ,  $E'_\beta$ -центров), либо кремни-кремниевой связи при упругом взаимодействии с мостиковым кислородом ускоренных протонов с последующей ассоциацией термолизированных протонов на вакансиях кислорода:



Образование перекисных радикалов и дефектов на немостиковом атоме кислорода:



Образование молекулярного кислорода и его уход в вакуумный объем:



Вероятны процессы фотоионизации с разрушением кремний-кремниевой связи [281]:



Отличительной особенностью аморфного диоксида кремния является наличие гибкой связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , обуславливающей неупорядоченную структуру стекла. В такой структуре высока вероятность рекомбинации образованных дефектов и релаксации продуктов реакции на поверхность поликристаллов. Вместе с тем, наличие центров оптического поглощения на поверхности поликристаллов может оказать существенное значение на деградацию оптических свойств под действием ионизирующих излучений (рисунок 63).

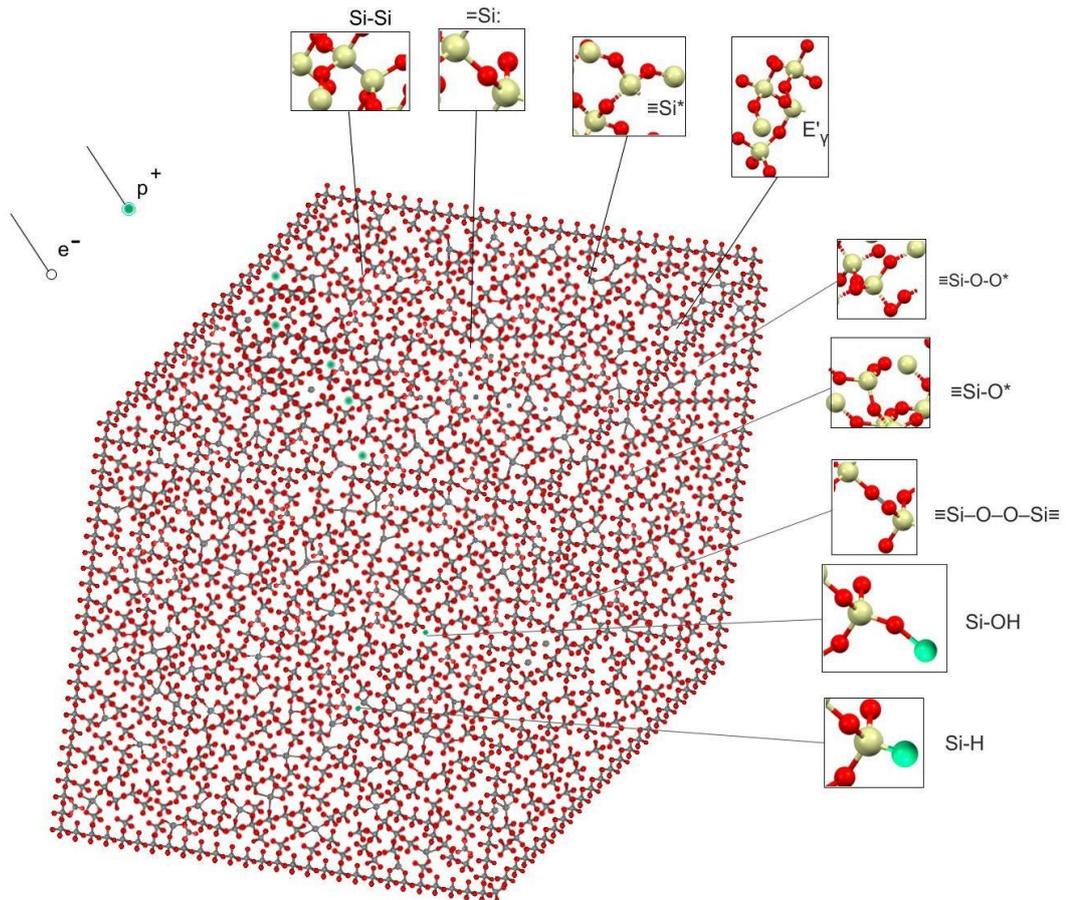


Рисунок 63 – Формирование центров поглощения во фрагменте микрочастицы диоксида кремния при воздействии ионизирующих излучений

Образование дефектов в полых частицах происходит менее интенсивно, чем в микрочастицах. Это связано с тем, что в микропорошках с крупными зёрнами в большей степени в объёме зёрна образуется радиационные дефекты, возникающие вследствие смещения атомов заряженных узлов решетки при облучении (рисунок 64). Такие дефекты в объёме зёрна восстанавливаются гораздо медленнее, чем дефекты в полых частицах. Однако возникновение радиационных дефектов в полых частицах может быть в значительной степени связано с собственными дефектами, существующими на поверхности, и высокой поверхностной энергией. Малейшее воздействие на поверхность приводит к дополнительным дефектам в структуре.

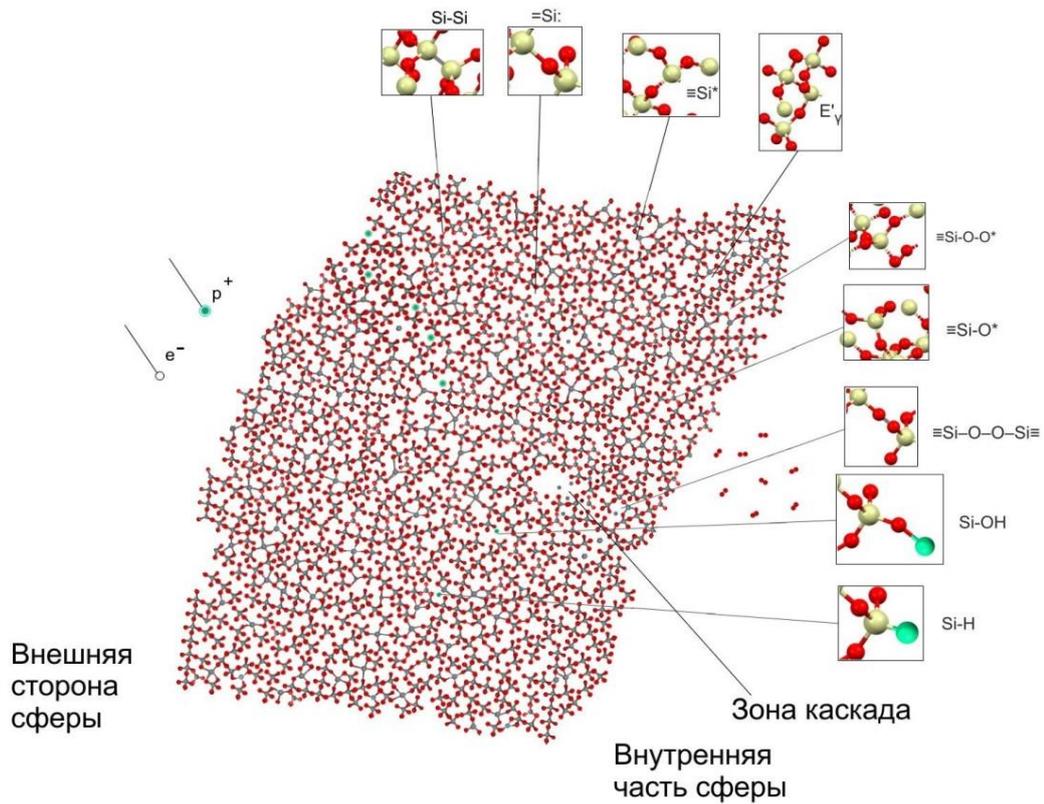


Рисунок 64 – Формирование центров поглощения во фрагменте полой частицы диоксида кремния при воздействии ионизирующих излучений

Выход кислорода со внутренней поверхности микросферы может приводить к образованию на внутренней поверхности кластеров кремния, которые могут приводить к перераспределению баланса электронной плотности в частице. Это будет приводить к изменению оптических свойств материала после облучения.

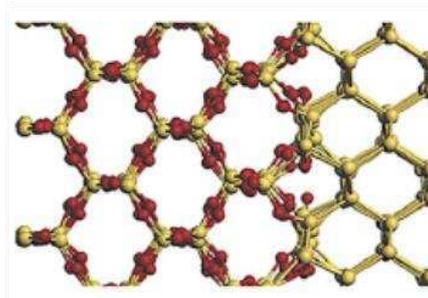


Рисунок 65 – Обедненная кислородом внутренняя часть микросферы диоксида кремния [282]

Образование междуузельного кислорода при воздействии ускоренных заряженных частиц приводит к искажению структуры диоксида кремния (рисунок 66). Междуузельный кислород в структуре  $\text{SiO}_2$  является энергетически неустойчивым, поэтому он внедряется в пероксидную связь, энергия, которая составляет 0,92 эВ [283]. Более высокое значение,

вероятно, происходит из-за того, что междоузельный кислород вносит меньшую деформацию в аморфную структуру, который имеет более крупные пустоты и более гибкую структуру; следовательно, в исходной конфигурации он имеет более низкую полную энергию. В свою очередь озонильная связь имеет меньшую энергию, чем свободная междоузельная молекула  $O_2$  в объемном аморфном  $SiO_2$  на 0,23 эВ. Таким образом, для образования озонила нужна меньшая энергия, чем энергия для диффузии молекулярного кислорода по структуре аморфного диоксида кремния или создания кислородных пузырей внутри материала.

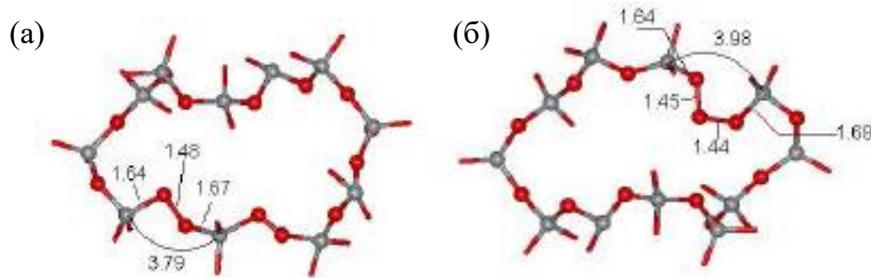


Рисунок 66 – Внедрение междоузельного кислорода в структуру диоксида кремния с образование пероксидной связи (а) и озонильной связи (б)

Диффузия междоузельного кислорода в структуре аморфного диоксида кремния сильно зависит от локальной топологии и изменяется почти непрерывно от 0,6 до 1,5 эВ для семи- и шестичленных колец с разными топологиями и продолжает увеличиваться с пяти- и четырехчленными кольцами (рисунок 67). Следовательно, релаксация кислородных дефектов в объёмных дефектах происходит менее интенсивно, чем полых частицах с тонкой стенкой из аморфного диоксида кремния.

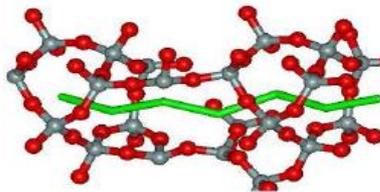


Рисунок 67 – Диффузия кислорода в структуре аморфного диоксида кремния

В работе [284] исследовались механизмы миграции нескоординированного кремний и мостикового кислорода в диоксиде кремния (рисунок 68). Миграция дефекта начинается, когда нескоординированный атом кремния ( $Si1$ ) становится четырехкратно координированным за счет связи с мостиковым атомом кислорода ( $O2$ ), вследствие чего последний разрывает связь с другим атомом кремния ( $Si3$ ). В этом процессе переключения связи через мостиковый атом

кислорода, дефект мигрирует из положения Si1 в положение Si3. В следующем случае переключения связи Si3 становится полностью координированной связью с атомом кислорода O4, тогда вблизи атом Si5 формируется дефект после разрыва связи Si5-O4. Эта последовательность переключения связи заканчивается после того, как атом кремния Si9 становится недостаточно скоординированным. Средняя скорость, при которой может распространяться каскад точечных дефектов от Si1 до Si9 составляет около 200 м/с.

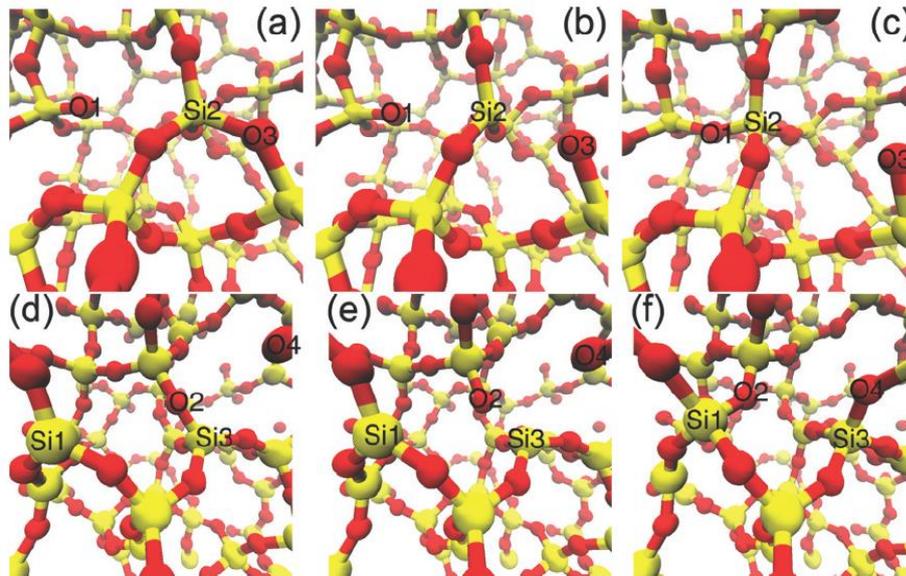


Рисунок 68 – Миграция кислородного дефекта: (а) начальное состояние, (б) переходное состояние и (в) конечное состояние. Атомы, задействованные в событии обозначены как O1, Si2 и O3. Кислородный дефект мигрирует путем переключения связи от Si2-O3 до O1-Si2. Атомные конфигурации, показывающие аннигиляцию пары дефектов: в начальном (г), переходном (д) и конечном (е) состоянии. Атомы, участвующие в событии, обозначены как Si1, O2, Si3 и O4

На рисунке 69 показан другой вид событий, при котором пара дефектов мигрирует по цепочке и уничтожается, когда два атома становятся ближайшими соседями. При этом в верхней части цепочки, нескоординированный атом кислорода (O1) связывается с атомом кремния (Si2) после того, как связь между Si2 и другим атомом кислорода (O3) разорвана. Таким образом, немостиковый кислород мигрирует от O1 к O3. Внизу цепочки нескоординированный атом кремния (Si8) образует связь с мостиковым атомом кислорода (O7), когда последний разрывает свою связь с другим атомом кремния (Si6). Затем нескоординированный дефект кремния мигрирует из Si6 в Si4, когда первый разрывается, а второй образует связь с мостиковым атомом кислорода (O5). Став ближайшими соседями, немостиковый кислород (O3) связывается с нескоординированным кремнием (Si4), и, таким образом, пара дефектов аннигилирует. Моделирование также показывает обратное события, в

которых зарождается пара нескоординированного кремния и нестиковый кислорода при разрыве связи между ними, а затем эти дефекты мигрируют друг от друга при переключении связей с ближайшими соседними атомами. Скорость переключения связей в самой длинной цепочке при миграции кислорода может составлять от  $7 \cdot 10^{11}$  до  $1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$  [284].

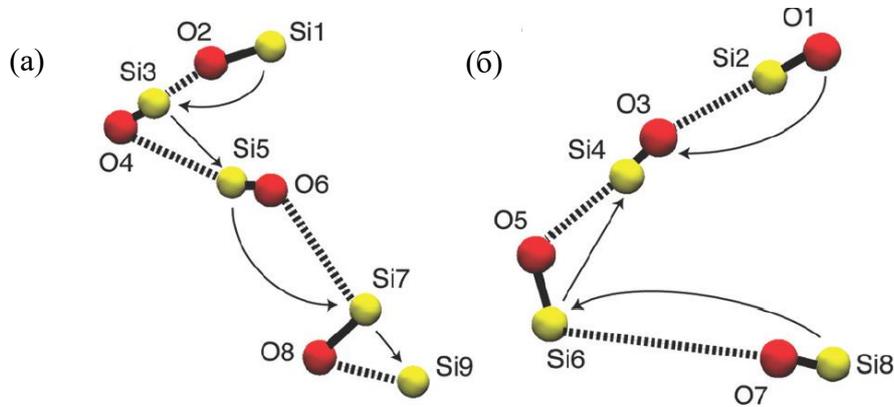


Рисунок 69 – (а) Миграцию нескоординированного кремния, и (б) аннигиляция нестикового кислорода. Желтые и красные сферы показывают положения атомов кремния и кислорода. Для наглядности показаны только участвующие в этих событиях атомы. Пунктирной и сплошной линией показаны ковалентные связи до и после каждого события. Стрелки представляют собой пути миграции дефектов [284]

Взаимодействия протонов с диоксидом кремния может приводить к образованию связи водорода в кислородной подрешетке с энергией 0,2 эВ [285], для протонов она уже будет составлять 1,65 эВ [286]. Энергия связи OH и OH<sup>-</sup> в кремниевой подрешетке составляет 0,3 эВ, что может приводить к образованию силанольных SiOH групп с различной конфигурацией и разрушению связей SiO<sub>2</sub> (рисунок 70). Формирование силанольных соединений преимущественно будет образовываться вблизи границы Si/SiO<sub>2</sub>, которая богата кислородными вакансиями и обычно накапливает внутренние напряжения.

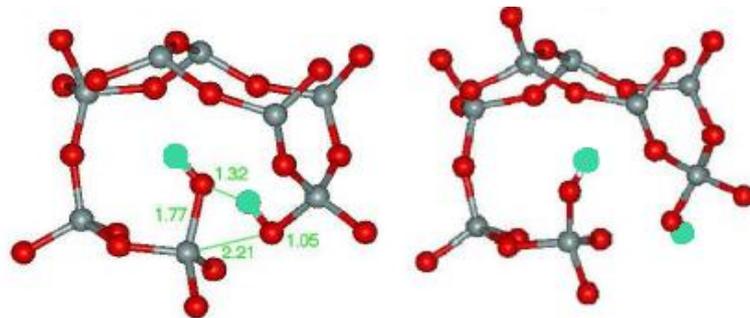


Рисунок 70 – Внедрение водорода в структуру диоксида кремния

Термолизированный водород может проникать в кислородные вакансии, образуя пустоты или создавая дефекты Si-OH и Si-H (рисунок 71). Энергия для миграции термолизованного водорода по таким дефектам может составлять 1.8 эВ [286].

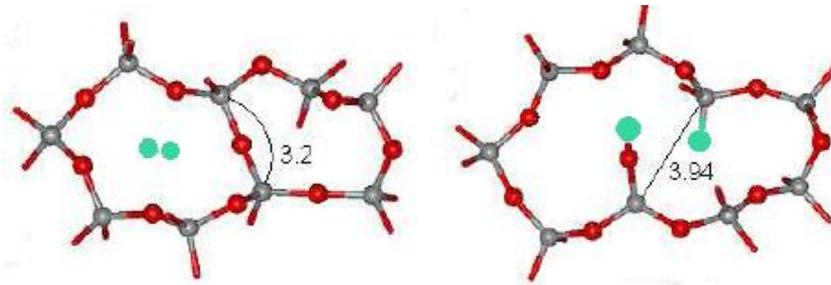


Рисунок 71 – Внедрение водорода в кислородные вакансии

Таким образом, исследования показали, что коэффициент отражения микропорошков SiO<sub>2</sub> выше, чем nano- и полых частиц SiO<sub>2</sub>, особенно в ближней инфракрасной области спектра. Это означает, что их коэффициент солнечного отражения будет иметь более высокое значение по сравнению с α<sub>S</sub> микропорошков. Установлено, что радиационная стойкость полых частиц к воздействию протонов и электронов выше, чем радиационная стойкость nano- и микрочастиц. Это связано с низкой концентрацией дефектов в полых частицах. Эффект может быть связан с релаксацией дефектов на обширной поверхности полых частиц и малыми ионизационными потерями.

#### 4.3 Моделирование воздействия ионизирующего излучения на объемные и полые частицы диоксида кремния

В деградацию оптических свойств терморегулирующих покрытий вносят изменения, такие процессы как, взаимодействия ионизирующих частиц с материалом пигментов, происходящие на поверхности зерен пигментов или приповерхностном слое. В этом случае важно знать глубину проникновения частиц в пигменты, которая зависит от энергии ионизирующих частиц. Для определения потерь энергии ионизирующих частиц и глубину их проникновения в диоксид кремния проведено моделирование прохождения пучков протонов и электронов с энергией 100 кэВ через поверхности, состоящие из микрочастиц и полых сфер диоксида кремния в программах *SRIM*, *CASINO* и *GEANT4*.

Условия моделирования воздействия протонов в программном комплексе «SRIM» для полых частиц SiO<sub>2</sub>:

- 1) энергия протонного пучка – 100 кэВ;

- 2) диаметр протонного пучка – 1 нм;
- 3) вещество оболочки сферы –  $\text{SiO}_2$ ;
- 4) вещество внутри сферы –  $\text{O}_2$ , газ;
- 5) размер сферы – 100 нм, 500 нм и далее с шагом в 500 нм, до 10000 нм;
- 6) число бомбардирующих протонов – 1000;
- 7) угол падения –  $90^\circ$ ;
- 8) возникновение вторичного излучения – нет;
- 9) число одновременно отображаемых траекторий – 1000;
- 10) толщина оболочки сферы – 7 нм;
- 11) число слоев, формирующих кластер пигментных частиц – 50 (25 сфер) (большее число слоев задать невозможно).

Рассмотрим выходные данные моделирования на примере 100 нм сферы и 10000 нм. Данные размеры выбраны как самый маленький и большой кластер-образующие объекты. Под кластером понимается ансамбль пигментных частиц в структуре лакокрасочного покрытия. На рисунках 72-75 представлены данные для сфер размером 100 нм, а на рисунках 76-79 для сфер 10000 нм:

- 1) траектория протонного пучка, рисунки 72, 76;
- 2) удельная ионизация каждого слоя, рисунки 73, 77;
- 3) относительная энергия ионов, поглощенная атомами каждого слоя, рисунки 74, 78;
- 4) возникновение вакансий, рисунки 75, 79.

Как видно, с увеличением размера капсул, возрастает степень ионизации полости, которая, в свою очередь, наполнена кислородом, так как длина пробега в веществе увеличивается.



Рисунок 72 – Траектория протонного пучка в кластере, образованном частицами диоксида кремния размером 100 нм

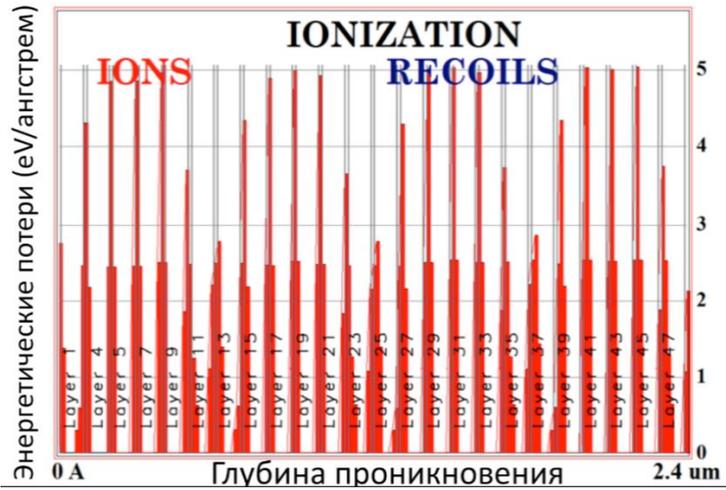


Рисунок 73 – Удельная ионизация каждого слоя мишени в кластере, образованном частицами диоксида кремния размером 100 нм

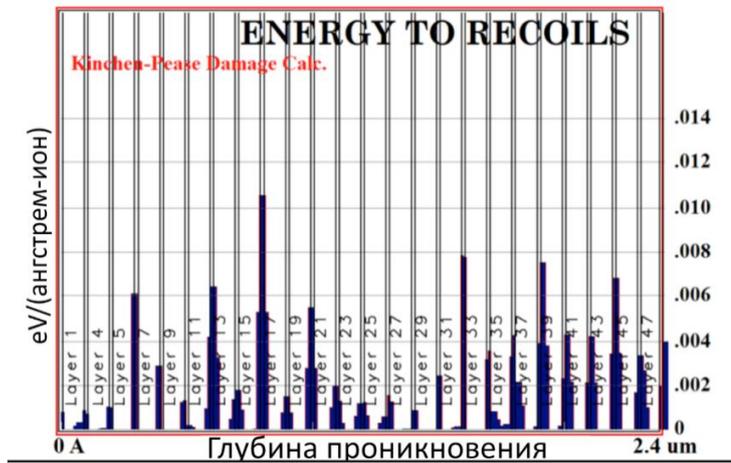


Рисунок 74 – Относительная энергия ионов, поглощенная атомами каждого слоя кластера частиц, образованного сферами диоксида кремния размером 100 нм



Рисунок 75 – Возникновение вакансий в кластере, состоящем из сфер диоксида кремния размером 100 нм

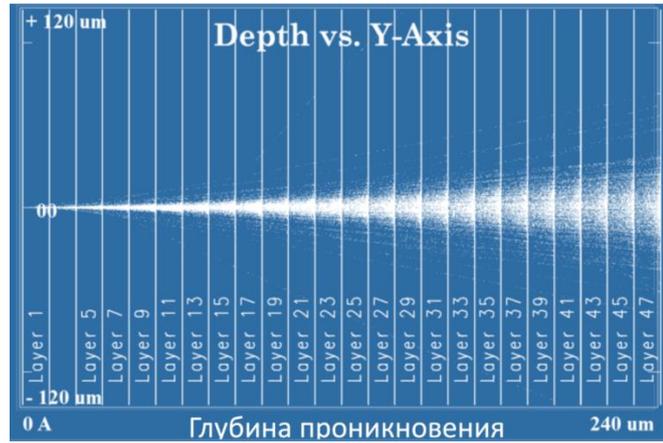


Рисунок 76 – Траектория протонного пучка в кластере, образованном частицами диоксида кремния размером 10000 нм

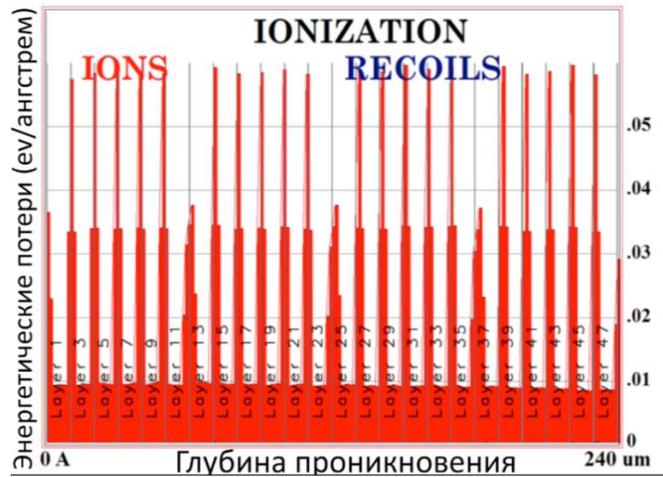


Рисунок 77 – Удельная ионизация каждого слоя мишени в кластере, образованном частицами диоксида кремния размером 10000 нм

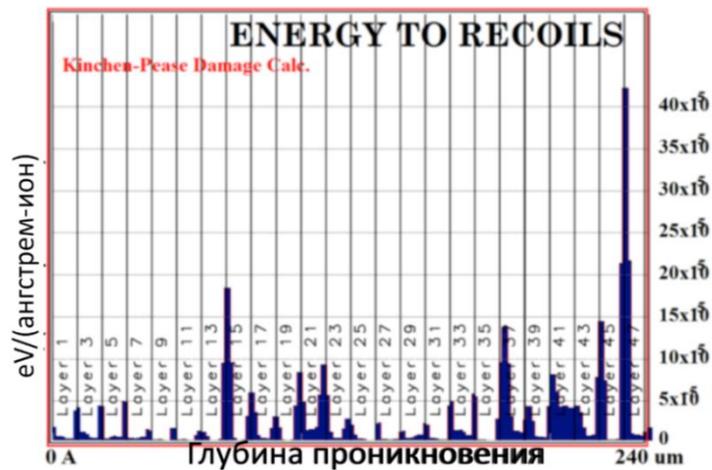


Рисунок 78 – Относительная энергия ионов, поглощенная атомами каждого слоя кластера частиц, образованного сферами диоксида кремния размером 10000 нм

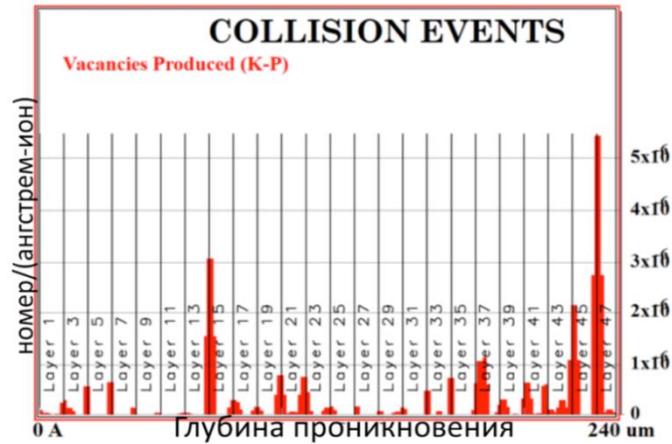


Рисунок 79 – Возникновение вакансий в кластере, состоящем из сфер диоксида кремния размером 10000 нм

Из рисунков 72, 79 видно, что траектория движения протонов, и глубина проникновения не сильно зависят от размеров кластера. Рисунки 73, 77 свидетельствуют о том, что с увеличением размера частиц диоксида кремния, образующих кластер, ионизационные потери энергии увеличиваются пропорционально росту длины пробега внутри полости. Распределение поглощенной ионами слоев энергии отображено на рисунках 74, 78. Поглощение энергии в поверхностном слое свидетельствует о том, что радиационные дефекты не оказывают влияния на оптические свойства. Также данный вывод можно сделать, проанализировав рисунки 75, 79 на которых представлено распределение вакансий в зависимости от глубины проникновения протонного пучка.

Моделирование воздействия электронов в «Casino» v.3.2. для полых сфер SiO<sub>2</sub> происходило при следующих параметрах:

- 1) энергия электронного пучка – 100 кэВ;
- 2) диаметр электронного пучка – 1 нм;
- 3) возникновение вторичных электронов – нет;
- 4) размер сфер, составляющих кластер, нм – 100, 500, 1000, 2000;
- 5) размер кластера, нм – 5000, 25000, 50000, 100000;
- 6) число элементов кластера – 450 сфер, состоящих из 50 слоев, слой формируется из 9 сфер заданного размера;
- 7) толщина оболочки сферы 7 нм;
- 8) материал оболочки SiO<sub>2</sub>;
- 9) число бомбардирующих электронов – 1000;
- 10) угол падения – 90 °;
- 11) число одновременно отображаемых траекторий – 200.

Рассмотрим, как изменяется траектория движения частицы, а также энергия на протяжении пути. На рисунках 80, 81 представлены траектории движения электронов после взаимодействия с мишенью, в виде кластера, состоящего из полых сфер  $\text{SiO}_2$ . Как видно из рисунка 81, элементы кластера свыше 2000 нм не эффективны, так как пигментное покрытие задерживает ионизирующие частицы, что не желательно.

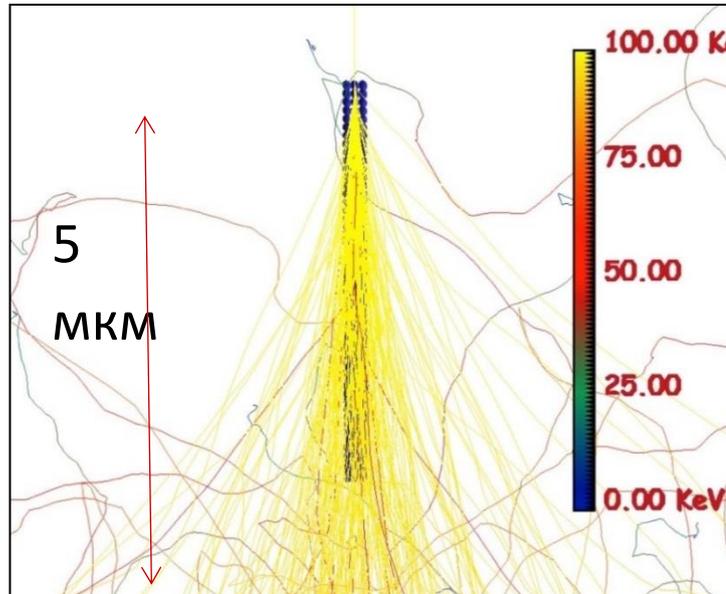


Рисунок 80 – Траектории электронов после попадания в мишень, полая сфера  $\text{SiO}_2$  диаметром 100 нм

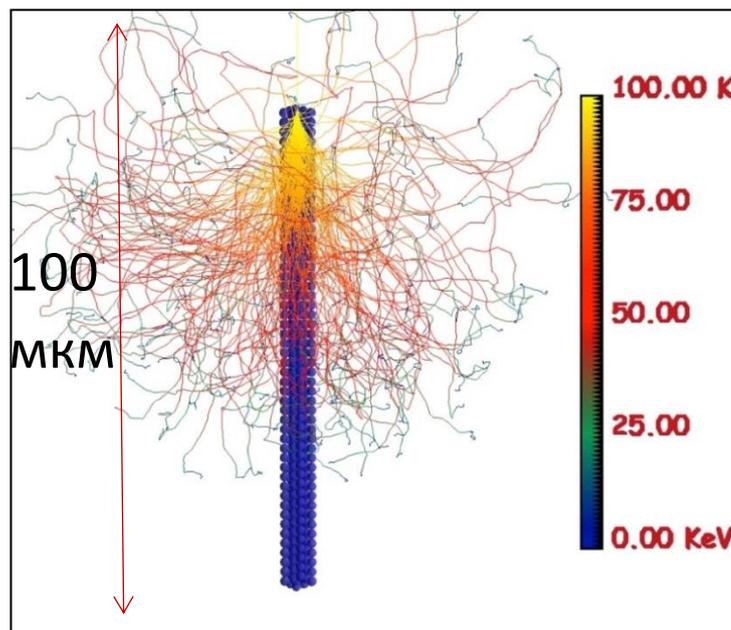


Рисунок 81 – Траектории электронов после попадания в мишень, полая сфера  $\text{SiO}_2$  диаметром 2000 нм

Аналогичным способом, как для оксида алюминия, были построены объемные микрочастицы диоксида кремния с размером  $3000 \times 3000 \times 3000$  нм формой куба, и полая сфера размером 900 нм с толщиной стенки 20 нм в программном комплексе *GEANT4* (рисунок 82). Использовался моноэнергетический пучок протонов и пучок электронов с энергией 100 кэВ, которые падали под прямым углом относительно нормали к поверхности, с флюенсом  $5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, что определяется вычислительным пределом. Данные формы собирались в ансамбль, представляющий из себя пластину – общие числа частиц 147, состоящих из 7 слоев, слой формируется из 21 частицы, со смещенным центральным слоем на 1,5 мкм вдоль плоскости YZ.

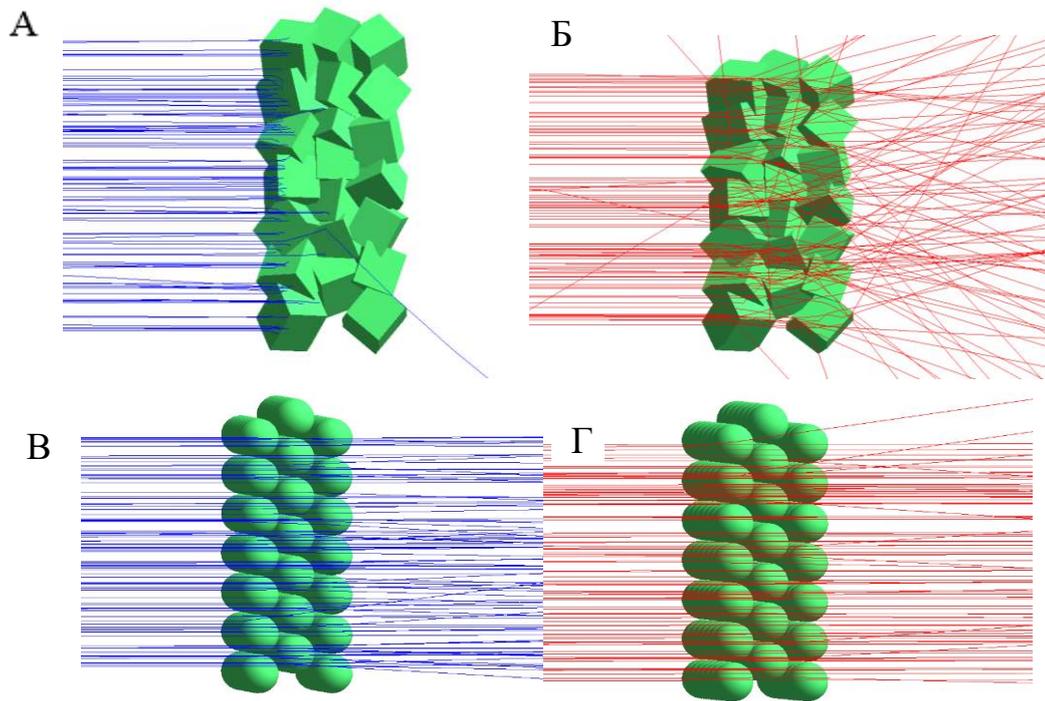


Рисунок 82 – Моделирование прохождения пучка первых 100 протонов (А, В) и электронов (Б, Г) через микрочастицу SiO<sub>2</sub> размером 3000 нм (А, Б) и полую сферу SiO<sub>2</sub> диаметром 900 нм с толщиной стенок 20 нм (В, Г)

Как можно видеть из рисунка 82, моделирование прохождения пучка первых 100 протонов с энергией 100 эВ через микрочастицу диоксида кремния, аналогично моделирование прохождения пучка протонов через микрочастицу оксида алюминия, радиационные дефекты сосредоточены в поверхностном слое (рисунок 82.А). Тогда как моделирование прохождения пучка первых 100 протонов, а также, и электронов с энергиями 100 эВ (рисунок 82. В, Г) через полые частицы диоксида кремния показало, что протоны и электроны практически не

испытывают рассеивание и проходят полностью через поверхности. Численные результаты моделирования представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты моделирования в *GEANT4* потоков низкоэнергетических протонов и электронов с энергиями 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  взаимодействующих с ансамблем из микрочастиц и полых сфер  $\text{SiO}_2$

Длина свободного пробега, мкм		
Тип частиц	Пучок протонов	Пучок электронов
Сплошные (3000 нм)	$1,986 \pm 0,020$	$1064 \pm 1,573$
Полые (900 нм)	$7,937 \pm 2,203$	$2477,3 \pm 186,7$

Высокая радиационная стойкость полых частиц диоксида кремния к действию протонов и электронов энергией 100 эВ флюенсом  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  по сравнению с микрочастицами диоксида кремния связана с тем, что в этих частицах отсутствует материал в объеме частиц, в котором могли бы сформироваться радиационные дефекты обуславливающие центры поглощения квантов света.

#### 4.4 Выводы по четвертой главе

1. Установлено, что отражательная способность в видимой области спектра порошков полых частиц диоксида кремния, синтезированных с применением шаблонов из полистирольных частиц с последующим их удалением, превышает 75 %.

2. Радиационная стойкость микросфер и субмикросфер диоксида кремния к воздействию протонов энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  выше по сравнению с радиационной стойкостью микрочастицами и наночастицами на 25 % и 70 % соответственно.

3. Радиационная стойкость микросфер диоксида кремния к воздействию электронов энергией 30 кэВ флюенсом до  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  по сравнению с радиационной стойкостью микрочастиц и наночастиц диоксида кремния выше на 36 % и 64 % соответственно.

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

5. Моделирование воздействия протонов и электронов с энергиями 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  на ансамбль из объемных и полых частиц диоксида кремния показало, что длина свободного пробега в полых частицах больше по сравнению с объемными частицами в 4 раза при воздействии протонами и 2,3 раза при воздействии электронами.

6. Разложение разностных спектры диффузного отражения на элементарные полосы объемных и полых частиц диоксида кремния, облученных протонами с энергией 100 кэВ и электронами с энергией 30 кэВ, показало, что положение элементарных полос близко совпадает, отличие определяется интенсивностью полос поглощения в зависимости от морфологии поверхности и размера частиц.

## ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

### 5.1 Оптические свойства и радиационная стойкость покрытий на основе полых микрочастиц оксида алюминия

Исследование радиационной стойкости покрытий на основе полых частиц к воздействию ионизирующего излучения и сравнение полученных результатов с результатами для покрытий на основе микропорошков представляет практический интерес в области космического материаловедения.

В терморегулирующих покрытиях космических аппаратов в качестве связующего соединения применяют кремнийорганический лак КО-921. Для исследования оптических свойств и радиационной стойкости покрытий на основе полых микрочастиц оксида алюминия, образцы были подготовлены при смешивании лака и порошков из полых частиц или микрочастиц в связующем-лаке в магнитной мешалке. Соотношение составляло при смешивании 75 % по объему порошка-пигмента и 25 % по объему кремнийорганического лака. Далее полученную смесь наносили на алюминиевые подложки АМГ-6, толщина слоя покрытия составила примерно 200-250 мкм и высушивали при комнатной температуре на воздухе не менее суток. Спектры диффузного отражения регистрировали в области 200-2500 нм.

Из спектров диффузного отражения (рисунок 83) следует, что для обоих покрытий регистрируется существенное снижение коэффициента отражения вблизи 260 нм, которое определяется фундаментальным поглощением полидиметилсилоксановых групп. Край фундаментального поглощения для  $Al_2O_3$  не характерен для данного диапазона, поскольку его значение ширины запрещенной зоны составляет порядка 6 эВ. В спектрах регистрируются полосы поглощения вблизи 855, 1675, 2150, 2280, 2345, 2465 нм, обусловленные поглощением различных групп С–Н молекул  $CH_2$  и  $CH_3$ , а также О–Н групп в полидиметилсилоксане – основным составляющим кремнийорганического лака.

Установлено, что в области от 400 до 1200 нм наименьший коэффициент отражения обоих покрытия составляет 90-95 %. Отличие в значениях коэффициента отражения исследуемых покрытий в диапазоне от 260 до 1000 нм определяется собственными дефектами оксида алюминия. Так поглощения вблизи 310 нм могут быть обусловлены  $Al^+$  дефектами, а вблизи 350 и 460 нм –  $F^+_2$  и  $F^{2+}_2$ -центрами.

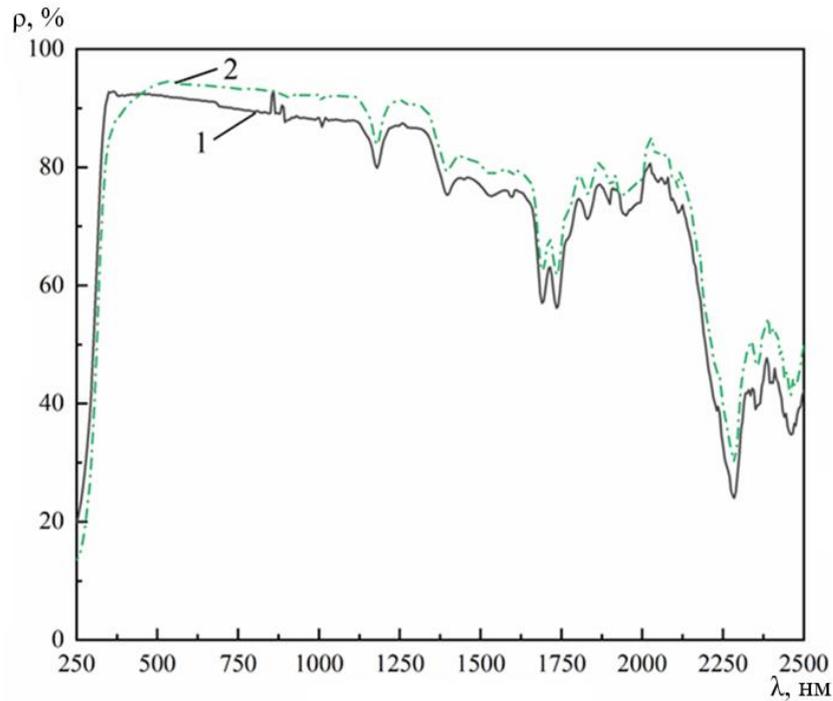


Рисунок 83 – Спектры диффузного отражения покрытий в области 250-2500 нм на основе микрочастиц (1) и микросфер (2) оксида алюминия

Облучение протонами покрытий осуществляли при таких же параметрах энергии и флюенса, как при облучении порошков-пигментов ( $E = 100$  кэВ,  $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>). Облучение электронами проводилось с энергией 30 кэВ флюенсом  $2 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Из полученных разностных спектров диффузного отражения после облучения протонами (рисунок 84) видно, что регистрируется полоса поглощения с максимумом от 4 до 2 эВ, которая обусловлена образованием свободных радикалов из-за процессов радиационной деструкции химических связей полидиметилсилоксана [287]. Максимальное значение интенсивности полос поглощения имеют покрытия на основе микрочастиц оксида алюминия, равное примерно 77 %, для покрытий на основе микросфер значение на 10 % ниже.

Рассматривая разностные спектры диффузного отражения после облучения электронами (рисунок 85), регистрируется полоса поглощения с максимумом в области от 4 до 2 эВ, однако она значительно ниже по сравнению со спектрами после облучения протонами. Так для покрытий на основе микрочастиц облучение электронами при  $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> приводит к образования интегральной полосы с максимумом вблизи 3,1 эВ значение  $\Delta\rho$  достигают 33 % (рисунок 85.А), при увеличении флюенса до  $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> значения  $\Delta\rho$  достигают 37 %. Для покрытий на основе полых частиц значения  $\Delta\rho$  при обоих флюенсах ниже на 8-12 % по сравнению покрытиями на основе объемных частиц оксида алюминия.

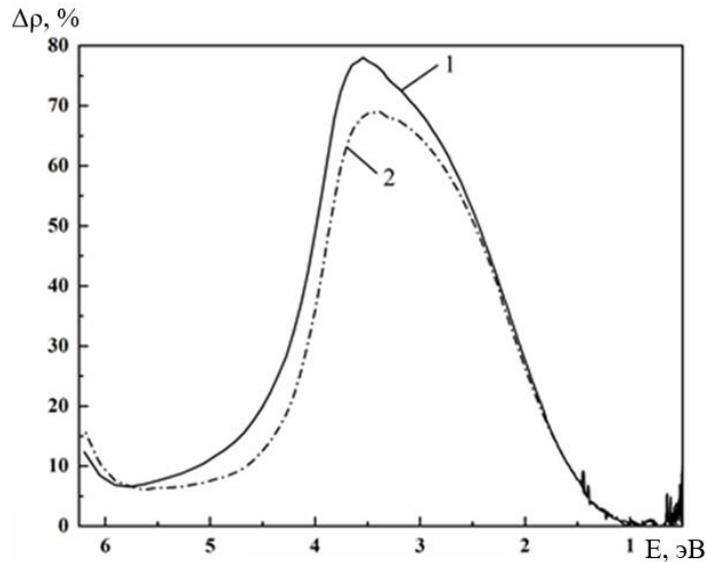


Рисунок 84 – Разностные спектры отражения покрытий на основе микрочастиц (1) и микросфер (2) оксида алюминия после облучения протонами ( $E=100$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ )

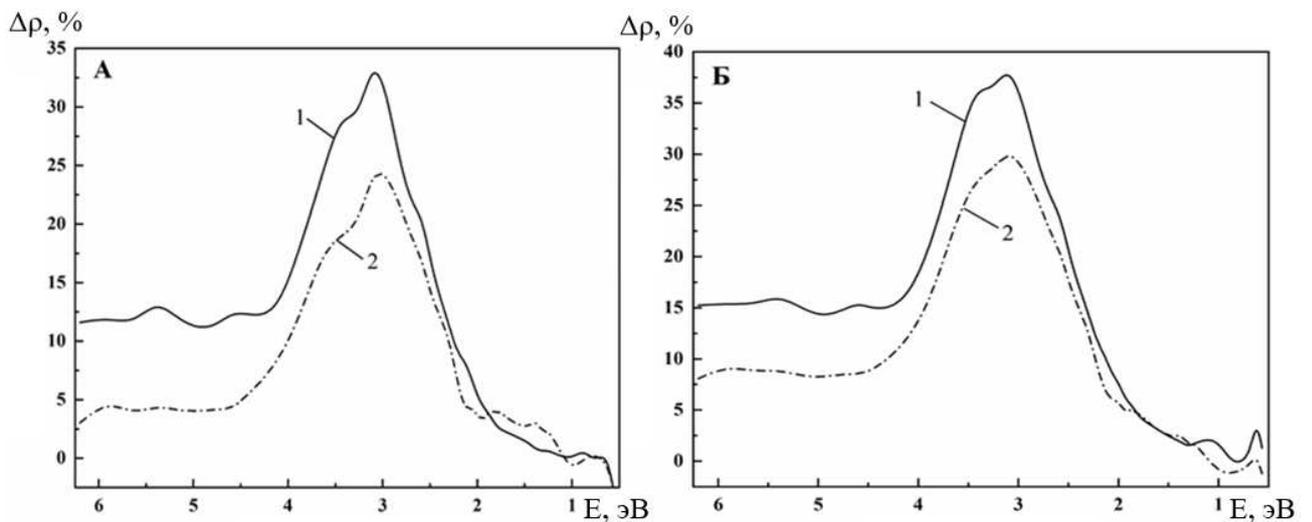


Рисунок 85 – Разностные спектры отражения покрытий на основе микрочастиц (1) и микросфер (2) оксида алюминия после облучения электронами  $2 \cdot 10^{16}$  (А) и  $5 \cdot 10^{16}$  (Б) см $^{-2}$

Расчет значений  $\Delta\alpha_s$  после облучения протонами микро- и полых частиц оксида алюминия показал, что большую радиационную стойкость имеют покрытия на основе полых микросфер оксида алюминия (таблица 10). После облучения протонами ( $E = 100$  кэВ,  $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ ) значение  $\Delta\alpha_s$  покрытия на основе микрочастиц составляет 0,247. Для покрытий на основе микросфер оно меньше на 5,6 %. При увеличении флюенса электронов от  $2 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$

После облучения электронами значение  $\Delta\alpha_s$  покрытия на основе микрочастиц составило 20,6 %, а для покрытия на основе микросфер - 16,4 %.

Таблица 10 – Значения  $\Delta\alpha_s$  покрытий на основе микрочастиц и микросфер оксида алюминия после облучения протонами и электронами. Погрешность  $\Delta\alpha_s \pm 0,002$

Тип частиц	Облучение протонами $E_p=100\text{кэВ}, \Phi=5\cdot 10^{15}\text{см}^{-2}$	Облучение электронами $E_e=30\text{кэВ}, \Phi=2\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$	Облучение электронами $E_e=30\text{кэВ}, \Phi=5\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$
Микрочастицы $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,247	0,081	0,102
Микросферы $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,233	0,071	0,085

После облучения электронами радиационно стойкими являются покрытия на основе микросфер. При  $\Phi=2\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  радиационная стойкость покрытий на основе микросфер выше по сравнению с покрытиями на основе микрочастиц на 12,3 %, при  $\Phi=5\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$  выше на 16,6 %.

## 5.2 Оптические свойства и радиационная стойкость покрытий на основе полых микрочастиц диоксида кремния

Покрытия на основе полых частиц диоксида кремния были изготовлены при смешивании 50 % по объему пигмента и 50 % по объему связующего. Смесь наносили на алюминиевые диски и протравливалась ортофосфорной кислотой.

Из полученных спектров диффузного отражения в области 250-2500 нм покрытий на основе микрочастиц и микросфер со связующим из кремнийорганического лака следует (рисунок 86), что наименьшим коэффициентом отражения в видимой области спектра обладают покрытия на основе микрочастиц, примерно на 5-10 % меньше по сравнению с покрытиями на основе микросфер. В ближней ИК-области коэффициент отражения для покрытий на основе микрочастиц достигает 30-35 %, и становится выше коэффициента отражения для покрытий на основе микросфер на 3 %. В области 250 нм для двух видов образцов коэффициент отражения имеет примерно одинаковое значение, равное 8 %.

В спектрах покрытий наблюдается множество пиков поглощения, как в ближней УФ- и видимой областях, так и в ближней ИК-области спектра. Изменение в ближней УФ-области спектра обусловлено оптическими свойствами порошков-пигментов, в ближней ИК-области обусловлено особенностями связующего.

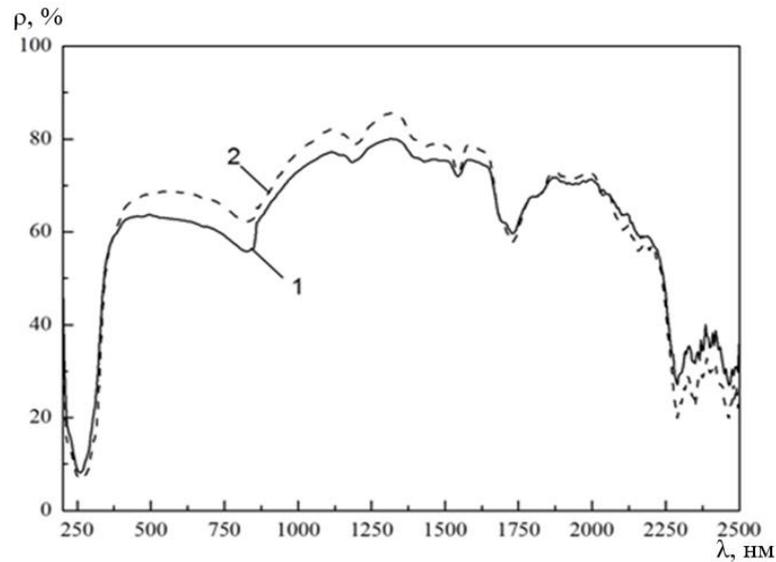


Рисунок 86 – Спектры диффузного отражения покрытий в области 250-2500 нм на основе микрочастиц (1) и микросфер (2) диоксида кремния

Из разностных спектров диффузного отражения покрытий на основе микрочастиц и микросфер диоксида кремния следует (рисунок 87), что облучение протонами энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  приводит к образованию интегральной полосы поглощения с максимумом в области от 2 до 4 эВ. Максимальную интенсивность полос поглощения имеют покрытия на основе микрочастиц диоксида кремния, равное приблизительно 47 %, для покрытий на основе микросфер значение ниже на 4 %.

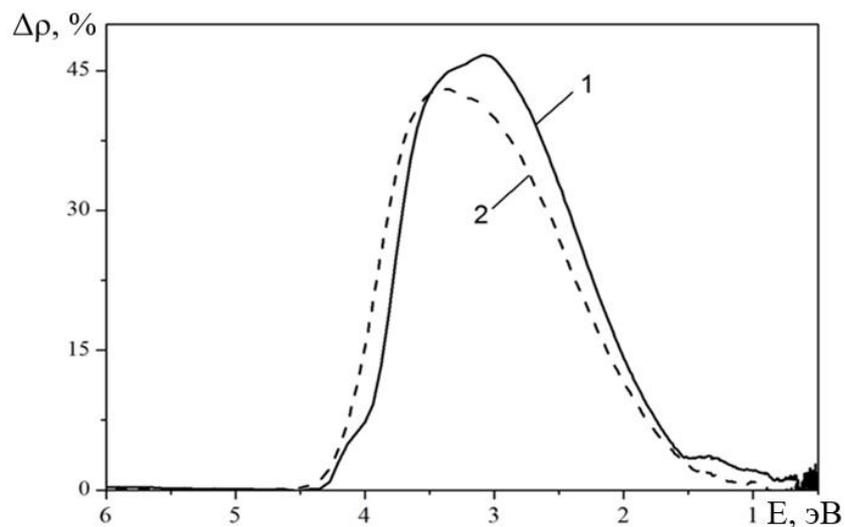


Рисунок 87 – Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе микрочастиц (1) и микросфер (2) диоксида кремни после облучения протонами ( $E=100 \text{ кэВ}$ ,  $\Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ )

Облучение образцов электронами энергией 30 кэВ флюенсом  $2 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  (рисунок 88) приводит к образованию интегрального контура поглощения на разностных спектрах поглощения, с максимумом от 2 до 4 эВ. При  $\Phi=2 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  максимальное значение интенсивности полос поглощения имеют покрытия на основе микрочастиц диоксида кремния, равное 22 %. При  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  значение увеличилось примерно на 10 % для покрытий с микрочастицами и микросферами. Однако для покрытий с микросферами диоксида кремния значение при  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  составляет 23 %.

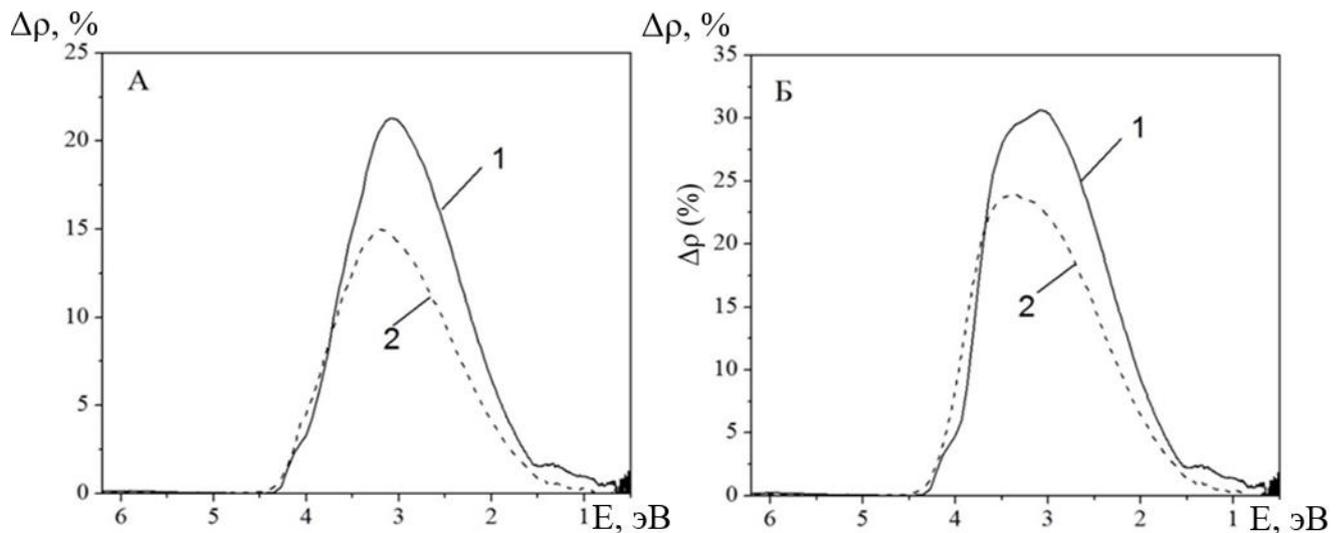


Рисунок 88 – Разностные спектры отражения покрытий на основе микрочастиц (1) и микросфер (2) диоксида кремния после облучения электронами  $\Phi=2 \cdot 10^{16}$  (А) и  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$  (Б)  $\text{см}^{-2}$

Расчет изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения  $\Delta\alpha_s$  показал (таблица 11), что наибольшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе микросфер диоксида кремния. После облучения протонами ( $E=100$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ ), максимальное значение  $\Delta\alpha_s$  имеют покрытия на основе микрочастиц диоксида кремния, составляет 0,144. Для покрытий с микросферами, это значение коэффициента ниже на 16 %. После облучения электронами как при  $\Phi=2 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ , так и при  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  максимальное значение  $\Delta\alpha_s$  также имеют покрытия на основе микрочастиц диоксида кремния. Для покрытий на основе микрочастиц значение  $\Delta\alpha_s$  выросло с увеличением флюенса на 32,6 %. Для покрытий на основе полых частиц диоксида кремния на 37,3 %. При  $\Phi=2 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  значение  $\Delta\alpha_s$  для покрытий на основе микросфер диоксида кремния по сравнению с покрытиями на основе микрочастиц, ниже на 34 %, при  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  ниже на 40,5 %.

Таблица 11 – Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения покрытий на основе микрочастиц и микросфер диоксид кремния после облучения протонами и электронами. Погрешность  $\Delta\alpha_s \pm 0,002$

Тип частиц	Облучение протонами $E_p=100 \text{ кэВ}, \Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$	Облучение электронами $E_e=30 \text{ кэВ}, \Phi=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	Облучение электронами $E_e=30 \text{ кэВ}, \Phi=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
Микрочастицы SiO <sub>2</sub>	0,144	0,064	0,095
Полые частицы SiO <sub>2</sub>	0,121	0,042	0,067

Высокая радиационная стойкость покрытий на основе полых частиц диоксида кремния может быть связана с тем, что полые частицы микронных размеров обладают недостатком атомов кислорода, что определяется стехиометрией SiO, а не SiO<sub>2</sub> характерной для микрочастиц (рисунок 58, п. 4.2). Следовательно, при облучении ионизирующим излучением в полых частицах со структурой SiO центры поглощения, обусловленные различными радикалами кислородом, будут возникать с меньшей вероятностью, поскольку атомов кислорода меньше. Центры поглощения, связанные с радикалами кремния, поглощают в УФ-области, что незначительно влияет на значения  $\alpha_s$ , которая фактически определяет радиационную стойкость. Кроме, того радикалы по кислороду образованные в процессе воздействия протонов и электронов будут сшиваться с радикалами, образованными в кремнийорганическом лаке. Таким образом, показано, что радиационная стойкость к воздействию протонов ( $E=100 \text{ кэВ}, \Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) покрытий на основе микросфер выше, чем у покрытий на основе микропорошков.

### 5.3 Выводы по пятой главе

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

2. Экспериментально и расчетами показано, что радиационная стойкость покрытий на основе микросфер диоксида кремния и оксида алюминия к воздействию протонов энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  выше по сравнению с радиационной стойкостью покрытий на основе микрочастиц на 16 % и 5,6 % соответственно.

3. Экспериментально и расчетами показано, что радиационная стойкость покрытий на основе микросфер диоксида кремния и оксида алюминия к воздействию электронов энергией 30 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  выше по сравнению с радиационной стойкостью покрытиями на основе микрочастиц на 40,5 % и 16,6 % соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе определены условия синтеза, осуществлен синтез и получены порошки полых частиц оксида алюминия и диоксида кремния с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра. Исследованы оптические свойства и радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц оксида алюминия и диоксида кремния. Установлена высокая стабильностью оптических свойств к действию протонов и электронов синтезированных частиц и покрытий, изготовленных на их основе.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие общие выводы.

1. Разработана технология получения порошков полых частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с высокой отражательной способностью на основе полистирольных сферических частиц в качестве растворимой подложки.

2. Выполнены исследования структуры, спектров диффузного отражения синтезированных полых частиц различных размеров  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Установлены закономерности изменения концентрации собственных точечных дефектов, концентрации свободных электронов и хемосорбированных газов на поверхности микро-, нано- и синтезированных полых частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при облучении протонами и электронами. Предложены механизмы взаимодействия протонов с полыми частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и механизмы образования радиационных дефектов.

3. Установлено, что отражательная способность порошков субмикронных и микронных размеров полых частиц оксида алюминия, полученных осаждением наночастиц оксида алюминия на полистирольные частицы с последующим их удалением, – свыше 60 % во всем спектральном диапазоне.

4. Радиационная стойкость микросфер оксида алюминия к воздействию протонов энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  выше по сравнению с радиационной стойкостью субмикросфер, микро- и наночастиц оксида алюминия на 16 %, 40 %, 33 % соответственно. Радиационная стойкость микросфер оксида алюминия к воздействию электронов энергией 30 кэВ флюенсом до  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  выше радиационной стойкости микро- и наночастиц оксида алюминия на 19 % и 15 %.

5. Увеличение радиационной стойкости полых частиц микронных размеров оксида алюминия по сравнению с радиационной стойкостью объемных микрочастиц обусловлено малой концентрацией наведенных дефектов анионной подрешетки.

6. Установлено, что отражательная способность порошков полых частиц диоксида кремния, синтезированных с применением шаблонов из полистирольных частиц с последующим их удалением, – свыше 75 % в видимой части спектра.

7. Радиационная стойкость микросфер и субмикросфер диоксида кремния к воздействию протонов энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> выше, чем радиационная стойкость микрочастиц и наночастиц, на 25 % и 70 % соответственно. Радиационная стойкость микросфер диоксида кремния к воздействию электронов энергией 30 кэВ флюенсом до  $7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> по сравнению с радиационной стойкостью микрочастиц и наночастиц диоксида кремния выше на 36 % и 64 % соответственно.

8. Увеличение радиационной стойкости полых частиц микронных размеров оксида алюминия по сравнению с объемными микрочастицами обусловлено малой концентрацией индуцированных дефектов E'<sub>γ</sub>, E'<sub>δ</sub>, E'<sub>β</sub>-центров.

9. Установлено, что покрытия с пигментом из полых частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают большей на 5,6 % радиационной стойкостью по сравнению с покрытиями на основе микрочастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; покрытия с пигментом из полых частиц SiO<sub>2</sub> обладают большей на 16 % радиационной стойкостью по сравнению с покрытиями на основе микрочастиц SiO<sub>2</sub>.

В заключение автор выражает глубокую благодарность доктору физико-математических наук, доценту В.В. Нещименко, под руководством которого выполнялась данная работа. Особая благодарность автора – научному консультанту, заслуженному деятелю науки РФ, доктору физико-математических наук, профессору М.М. Михайлову за поддержку в организации экспериментов и консультации по интерпретации полученных экспериментальных данных.

Автор выражает искреннюю признательность коллективам лаборатории радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, лаборатории оценки воздействия факторов космического пространства на материалы Харбинского политехнического университета, а также лаборатории космического материаловедения Амурского государственного университета, в которых выполнялись на протяжении нескольких лет диссертационные исследования.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРОМ

Публикации, опубликованные в журналах:

1. Iurina, V.Yu. Size Effect on Optical Properties of Silicon Dioxide Hollow Particles / V. Yu. Iurina, V.V. Neshchimenko, Chundong Li, A.N. Dudin // *Solid State Phenomena*. – November 2020. – V. 312. – P.26-31.
2. Iurina, V. Yu. Optical Properties and Radiation Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microparticles, Nanoparticles and Microspheres / V. Yu. Iurina, V.V. Neshchimenko, Chundong Li. // *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*. – March 2020. – V. 14 – No.2. – P.253-259.
3. Дудин, А.Н. Радиационные дефекты, индуцированные воздействием протонов в полых частицах оксида цинка / А.Н. Дудин, В.В. Нецименко, В.Ю. Юрина // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*. – 2020. – № 8. – С.78-85.
4. Mikhailov, M.M. Modification of Organosilicon Compounds with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles in Order To increase Radiation Resistance / M.M. Mikhailov, S.A. Yur'ev, A.S. Bakhtaulova, V.Yu. Yurina // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2020. – V.62. – P.81-85.
5. Mikhailov, M.M. Comparison of the optical property degradation of oxide micro- and nanopowders irradiated by 100 keV protons / M.M. Mikhailov, V.I. Iurina, V.V. Neshchimenko, Chundong. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V.389. – P.125620.
6. Mikhailov, M.M. Thermal control coatings based on pigments modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / M.M. Mikhailov, V.V. Neshchimenko, A.N. Sokolovskiy, V.Yu. Yurina // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – V.131. – P.340-345.
7. Iurina, V.I. Color centers induced by proton exposure in aluminum oxide hollow particles / V.I. Iurina, V.V.Neshchimenko, M.M. Mikhailov, & C. Li // *AIP Conference Proceedings* 2051. – 2018. – 020108.
8. Солнечный отражатель на основе порошка BaSO<sub>4</sub>, модифицированного наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Михайлов М.М., Юрьев С.А., Лапин А.Н., Нецименко В.В., Юрина В.Ю., Ващенко И.С. Патент на изобретение RU 2702688 C1, 09.10.2019. Заявка № 2019108514 от 25.03.2019.С. Патент на изобретение RU 2702688 C1, 09.10.2019. Заявка № 2019108514 от 25.03.2019.

Список докладов с участием автора по теме диссертации:

1. Юрина Ю.В., Нецименко В.В. Отражательная способность покрытий на основе диоксида кремния // *Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XVIII региональной научной конференции, Хабаровск, 10–12 ноября, 2020 г.* / под

ред. А. И. Мазура и К. А. Драчева. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2020., 2020. С. 158-159.

2. Iurina V.I., Neshchimenko V.V., Li Chundong. Size effect on optical properties of silicon dioxide hollow particles // Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia, Ju-ly 30 – August 03, 2020: Proceedings. – Vladivostok : Dalnauka Publishing, 2020. – p.143

3. Юрина Ю.В., Нешименко В.В. Центры окраски микросфер оксида алюминия индуцированные воздействием электронов // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XVII региональной научной конференции. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, Благовещенский гос. пед. ун-т, 2019. С. 108-110.

4. Юрина В.Ю. Синтез полых частиц оксида алюминия на основе подложек из полистирола // Молодежь XXI века: шаг в будущее: материалы XX региональной научно-практической конференции (23 мая 2019 г., Бла-говещенск): в 3 томах. – Благовещенск: Изд-во Амурского гос. ун-та, 2019. – Т. 3. – С. 187.

5. Юрина В.Ю., Нешименко В.В., Чундун Ли. Оптические свойства и радиационная стойкость полых, нано- и микрочастиц  $Al_2O_3$  // Тезисы докладов XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. М.И. Панасюка, Н.Г. Чеченина, Ю.А. Ермакова. – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2019. – С. 16.

6. Дудин А.Н., Нешименко В.В., Юрина В.Ю. Радиационные дефекты в полых частицах  $ZnO$ , индуцированные воздействием низкоэнергетических протонов // Тезисы докладов XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. М.И. Панасюка, Н.Г. Чеченина, Ю.А. Ермакова. – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2019. – С. 62.

7. Юрина В.Ю., Нешименко В.В., Михайлов М.М. Радиационная стойкость эпоксидной смолы модифицированной наночастицами оксида алюминия // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Том 1. / Под ред. Ю.Г. Слижова. «Офсет Центр», Томск, 2019. – С. 155-156.

8. V.I. Iurina, V.V. Neshchimenko and LiChundong. Optical properties and radiation stability of  $Al_2O_3$  hollow microspheres // 2018 ASRTU Meeting in Guangzhou, Abstract - Venue 3, Guangzhou, P. R. China, 2018. – P. 135-137.

9. Юрина В.Ю., Нешименко В.В., Михайлов М.М., Ли Чундун. Центры окраски в полых частицах оксида алюминия индуцированные воздействием протонов // Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках

Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» 1-5 октября 2018 года, Томск, Россия. Издательский Дом ТГУ, 2018. С. 443-444.

10. Юрина В.Ю. Особенности спектров диффузного отражения покрытий на основе полых частиц оксида алюминия // МОЛОДЕЖЬ XXI ВЕКА: ШАГ В БУДУЩЕЕ: матер. XIX регион. науч.-практ.конф. (Благовещенск, 23 мая 2018 г.). В 3 т. – Благовещенск: Изд-во Дальневосточного гос. аграрного ун-та,– Т. 3. Физико-математические науки. Химические науки. Науки о земле. Информационные технологии. Технические науки. Философские науки. Безопасность жизнедеятельности. Юридические науки – 2018. – С. 63-64.

11. Юрина В.Ю., Нецименко В.В. Оптические свойства полых, микро- и наночастиц оксида алюминия // Современные проблемы науки. Материалы Российской национальной научной конференции с международным участием (22 декабря 2017 г.). – Часть I. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2017. – С. 151-152.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caruso F. Nanoscale Particle Modification via Sequential Electrostatic Assembly, *Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles* // Wiley-VCH, Weinheim. – 2003. – P. 246–283.
2. Sattler K. D. *Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials* // Taylor&Francis Publisher, CRC Press. – 2010. – P. 787.
3. Грачева И. Е. Наноматериалы с иерархической структурой пор / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – С.107.
4. Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин // Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – С. 456.
5. Пчеляков О.П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский. // ФТП.-СПб.:Наука. –2000. –Т. 34. – вып. 11. – С. 1281–1299.
6. Kolonitskii Petr D. Electrosurface and adsorption properties of nanodimensional chromium oxide. St Petersburg State University. / Petr D.Kolonitskii, D.M.Dolin, N. G.Sukhodolov. // Vestnik of St Petersburg University. Physics and Chemistry. – 2018. – V. 5(63). – P. 68–73.
7. Panin V.E. Fundamental Role of Local Curvature of Crystal Structure in Plastic Deformation and Fracture of Solids / V. E. Panin, V.E. Egorushkin // AIP Conf. Proc. Melville, NY: American Institute of Physics. – 2014. – V. 1623. – P. 475–478.
8. Панин В.Е. Пластическая дисторсия – фундаментальный механизм в нелинейной мезомеханике пластической деформации и разрушения твердых тел. / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, А.В. Панин, А.Г. Чернявский // Физическая мезомеханика 19.1. – 2016. – Т. 19., № 1. – С. 31–46.
9. Chen S. New opportunities for transparent ceramics. / S. Chen, Y. Wu // Am Ceram Soc Bull. – 2013. – V. 92. – P. 32–37.
10. Arnal P. M. High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation / P. M. Arnal, M. Comotti, and F. Schüth //Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – V. 45. – P. 8224–8227.
11. Соловьянчик Л.В. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на поверхностные свойства кремнийорганических покрытий. / Л.В. Соловьянчик, А.А. Пыхтин, В.С. Ведникова, С.В. Кондрашов, Б.Ф. Павлюк // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14, № 5–6. – С. 31–36.
12. Михайлов, М.М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов / М.М. Михайлов. – Новосибирск: Сиб.изд.фирма РАН «Наука», 1999. – С.192.

13. Neshchimenko V.V. Optical radiation stability of ZnO hollow particles / V.V. Neshchimenko, Li Chundong, M.M. Mikhailov, Lv Jinpeng // *Nanoscale*. – 2018. – V. 47, № 10. – P. 22335–22347.
14. Neshchimenko V. V. Radiation Resistance of Nanomodified Organosilicic Enamel / V.V. Neshchimenko, Li Chundong, M. M. Mikhailov // *Dyes and Pigments*. – 2017. – V. 145. – P. 354–358.
15. Mikhailov M.M. Thermal control coatings based on pigments modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / M.M. Mikhailov, V.V. Neshchimenko, A.N. Sokolovskiy, V.Yu. Yurina // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – V. 131. – P. 340–345.
16. Srinivasarao M. Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths / M. Srinivasarao // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – P. 1935–1961.
17. Vigneron J.P. Natural photonic crystals / J.P. Vigneron, & P. Simonis // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407, № 20. – P. 4032–4036.
18. Ameen D.B. A Lattice Model for Computing the Transmissivity of the Cornea and Sclera / D.B. Ameen, M.F. Bishop, & T. McMullen // *Biophysical Journal*. – 1998. – V. 75, № 5. – P. 2520–2531.
19. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics / E. Yablonovitch // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 2059–2062.
20. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices / S. John // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 2486–2489.
21. Ge J. Responsive Photonic Crystals / J. Ge, Y. Yin // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 1492–1522.
22. Romanov S.G. Anisotropic photoluminescence in incomplete three-dimensional photonic band-gap environments / S.G. Romanov, A.V. Fokin, R.M.D.L. Rue // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 1821.
23. Lin S. Y. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths / S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, J. Bur // *Nature*. – 1998. – V. 394. – P. 251–253.
24. Joannopoulos J. D. Photonic crystals: putting a new twist on light / J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. H. Fan // *Nature*. – 1997. V. 387, P.830.
25. Fujita M. Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light emission in photonic crystals / M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, S. Noda // *Science*. – 2005. V. 308. – P. 1296–1298.
26. Ganesh N. Enhanced fluorescence emission from quantum dots on a photonic crystal surface / N. Ganesh, W. Zhang, P.C. Mathias, E. Chow, J.A.N.T. Soares, V. Malyarchuk, A.D. Smith, B.T. Cunningham // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – V. 2. – P. 515–520.

27. Li K. H. III-nitride Light-emitting Diode with Embedded Photonic Crystals / K.H. Li, K.Y. Zang, S.J. Chua, H.W. Choi // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – 181117.
28. Ra Y. H. Scalable Nanowire Photonic Crystals: Molding the Light Emission of InGaN / Y. H. Ra, R. T. Rashid, X. Liu, J. Lee, Z. Mi // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – 1702364.
29. Blanco A. CdS photoluminescence inhibition by a photonic structure / A. Blanco, C. López, R. Mayoral, H. Mi'guez, F. Meseguer, A. Mifsud, J. Herrero // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. V. 73. – P. 1781.
30. Joannopoulos J. D. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light / J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade // Princeton University Press, New Jersey. – 2011. – P. 121–142.
31. Martorell J. Observation of inhibited spontaneous emission in a periodic dielectric structure / J. Martorell, N. M. Lawandy // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. – 1877.
32. Tong B.Y. Fluorescence-lifetime measurements in monodispersed suspensions of polystyrene particles / B.Y. Tong, P.K. John, Y.T. Zhu, Y.S. Liu, S.K. Wong, W.R. Ware // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1993. – V. 10. – P. 356–359.
33. Lawandy N. M. Fluorescence-lifetime measurements in monodispersed suspensions of polystyrene particles: comment / N.M. Lawandy // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1993. – V. 10. – P. 2144–2147.
34. Petrov E. P. Spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal / E. P. Petrov, V. N. Bogomolov, I. I. Kalosha, S. V. Gaponenko // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – P. 77–80.
35. Megens M. Comment on “Spontaneous Emission of Organic Molecules Embedded in a Photonic Crystal” / M. Megens, H. P. Schriemer, A. Lagendijk, W. L. Vos // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 5401–5401.
36. Megens M. Fluorescence lifetimes and linewidths of dye in photonic crystals / M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W. L. Vos // *Phys. Rev. A.* – 1999. – V. 59. – P. 4727.
37. Li Z. Y. Spontaneous Emission from Photonic Crystals: Full Vectorial Calculations / Z. Y. Li, L. L. Lin, Z. Q. Zhang // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, 4341.
38. John S. Quantum optics of localized light in a photonic band gap / S. John, J. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 12772-12789.
39. John S. Spontaneous emission near the edge of a photonic band gap / S. John, T. Quang // *Phys. Rev. A.* – 1994. – V. 50. – P. 1764.
40. Suzuki T. Emission power of an electric dipole in the photonic band structure of the fcc lattice / T. Suzuki, P. K. L. Yu // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1995. – V. 12. – P. 570–582.

41. Lodahl P. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals / P. Lodahl, A. F. Van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, W. L. Vos // *Nature* – 2004. – Vol. 430. P. 654–657.
42. Ishizaki K. Formation of a surface-mode gap by modification of the surface structure / K. Ishizaki, S. Noda // *Nature*. – 2009. – V. 460. – P. 367–370.
43. Tao C. Coupling of nanoparticle plasmons with colloidal photonic crystals as a new strategy to efficiently enhance fluorescence / C. Tao, W. Zhu, Q. An, H. Yang, W. Li, C. Lin, F. Yang, G. Li // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. V. 115, № 41. – P. 20053–20060.
44. Wu Z.Y.H. Upconversion luminescence properties of three-dimensional ordered macroporous CeO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> / Z.Y.H. Wu, J. Liao, S. Lai, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yin // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 586. – P. 485–487.
45. Xu W. A novel strategy for improving upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er nanocrystals by coupling with hybrids of silver plasmon nanostructures and poly(methyl methacrylate) photonic crystals / W. Xu, Y. Zhu, X. Chen, J. Wang, L. Tao, S. Xu, T. Liu, H. Song // *Nano Res.* – 2013. – V. 6. – P. 795–807.
46. Haynes C. L. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics / C. L. Haynes, R. P. Van Duyne // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – Vol. 105. – P. 5599–5611.
47. Furumi S. Self-organized colloidal crystals for photonics and laser applications / S. Furumi, H. Fudouzi, T. Sawada // *Laser Photonics Rev.* – 2009. – V. 4. – P. 205–220.
48. Su X. Manipulating the emission intensity and lifetime of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> simultaneously by embedding it into CdS photonic crystals / X. Su, X. Sun, S. Wu, S. Zhang // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – P. 7666–7673.
49. Benisty H. Photonic Crystals / H. Benisty, C. Weisbuch // (Ed: E. Wolf) *Progress in Optics*. – 2006. – V. 49. – P. 177–313.
50. L. Cui, Y. Li, J. Wang, E. Tian, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, L. Jiang, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 5499.
51. Freymann G. von. Bottom-up assembly of photonic crystals / G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 2528–2554.
52. Yablonovitch E. Donor and acceptor modes in photonic band-structure / E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, J. D. Joannopoulos // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67. – P. 3380–3383.
53. Blanco A. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres / A. Blanco, E. Chomski, S. Grubtchak, M. Ibsate, S. John,

S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel // *Nature*. – 2000. – V. 405. – P. 437–440.

54. Takahashi, S. Direct creation of three-dimensional photonic crystals by a top-down approach / S. Takahashi, K. Suzuki, M. Okano, M. Imada, T. Nakamori, Y. Ota, K. Ishizaki, S. Noda // *Nat. Mater.* – 2009. – V. 8. – P. 721–725.

55. Aoki, K. Coupling of quantum-dot light emission with a three-dimensional photonic-crystal nanocavity / K. Aoki, D. Guimard, M. Nishioka, M. Nomura, S. Iwamoto, Y. Arakawa // *Nat. Photonics*. – 2008. – V. 2. – P. 688–692.

56. Park, S. G. Cu<sub>2</sub>O inverse woodpile photonic crystals by prism holographic lithography and electrodeposition / S. G. Park, M. Miyake, S. M. Yang, P. V. Braun // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 2749–2752.

57. Aurélien, D. Photonic crystal light-emitting sources / D. Aurélien, B. Henri, W. Claude // *Rep. Prog. Phys.* – 2012. – V. 75. – P. 126501.

58. Sprik, R. Optical emission in periodic dielectrics / R. Sprik, B.A. Van Tiggelen, A. Lagendijk // *Europhys. Lett.* – 1996. – V. 35. – P. 265–270.

59. X. D. Liu, Y. Q. Wang, B. Y. Cheng, D. Z. Zhang, *Phys. Rev. E* 2003, 68, 036610.

60. Vats, N. Theory of fluorescence in photonic crystals / N. Vats, S. John, K. Busch // *Phys. Rev. A*. – 2002. – V. 65. – P. 043808.

61. Fan, S. Channel drop tunneling through localized states / S. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, H. A. Haus // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 960.

62. A. Mekis, A. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides / A. Mekis, J. C. Chen, I. Kurland, S. Fan, P. R. Villeneuveand, J. D. Joannopoulos // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3787–3790.

63. Rennon, S. 12 $\mu$ m long edge-emitting quantum-dot laser / S. Rennon, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel // *Electron. Lett.* – 2001. – V. 37. – P. 690.

64. Thompson, G.E. Porous anodic film formation on aluminium / G.E. Thompson, G.C. Wood // *Nature*. – 1981. – V. 290. – P. 230–232.

65. Masuda, H. Highly order nanochannel-array architecture in anodic alumina / H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – P. 2770–2772.

66. Asoh, H. Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al / H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, & H. Masuda // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148. – B152–B156.

67. Lutich, A.A. Anisotropic Light Scattering in Nanoporous Materials: A Photon Density of States Effect. / A.A. Lutich, S.V. Gaponenko, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, V.A. Sokol, V. Parkhutik // *Nano Letters*. – 2004. – V. 4. – P. 1755-1758.
68. Sakoda, K. *Optical Properties of Photonic Crystals*, Springer, Berlin, 2001.
69. Лютич, А.А. Люминесценция тербия и европия в структурах ксерогель-пористый анодный оксид алюминия / А.А. Лютич, И.С. Молчан, Н.В. Гапоненко // *Опт. спектр.* – 2004. – № 97. – С. 871.
70. Гапоненко, Н.В. Плёнки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Учебное пособие. — Мн.: Бел-наука, 2003. – 136 с.
71. Gaponenko, S.V. Raman scattering enhancement using crystallographic surface of a colloidal crystal / S. V. Gaponenko, A. A. Gaiduk, O. S. Kulakovich, S. A. Maskevich, N. D. Strelak, O. A. Prokhorov, V. M. Shelekhina // *Письма в ЖЭТФ*. – 2001. – V. 74. – P. 343–345.
72. Martorell, J. Observation of inhibited spontaneous emission in a periodic dielectric structure / J. Martorell, N.M. Lawandy // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. – P. 1877–1880.
73. Astratov, V.N. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects / V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, and Y.A. Vlasov // *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D-Condens. Matter At. Mol. Chem. Phys. Fluids Plasmas Biophys.* – 1995. – V. 17. – P. 1349–1354.
74. Bogomolov, V.N. Photonic band gap in the visible range in a three-dimensional solid state lattice / V.N. Bogomolov, S. V. Gaponenko, A. M. Kapitonov, A. V. Prokofiev, A. N. Ponyavina, N. I. Silvanovich, S. M. Samoilovich // *Applied Physics A*. – 1996. – V. 63. – P. 613–616.
75. Miguez, H. Evidence of FCC crystallization of SiO<sub>2</sub> nanospheres / H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J.S. Moya, L. Vazquez // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 6009–6011.
76. Romanov, S.G. The Effect of the Photonic Stop-Band upon the Photoluminescence of CdS in Opal / S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.I. Alperovich, N.P. Johnson, and R.M. De La Rue // *Physica Status Solidi*. – 1997. – V. 164. – P. 169–173.
77. Bogomolov, V. N. Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals / Bogomolov, V. N., Gaponenko, S. V., Germanenko, I. N., Kapitonov, A. M., Petrov, E. P., Gaponenko, N. V., ... Samoilovich, S. M. // *Physical Review E*. – 1997. – V. 55. – P. 7619–7625.
78. Ponyavina, A. Statistical theory of multiple scattering of waves applied to three-dimensional layered photonic crystals / A. Ponyavina, S. Kachan, N. Silvanovich. // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 2004. – V. 21. – P. 1866–1875.
79. Vlasov, Y. A. Single-domain spectroscopy of self-assembled photonic crystals / Y. A. Vlasov, M. Deutsch, & D. J. Norris // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 76. – P. 1627–1629.

80. Petrov, E. P. Spontaneous Emission of Organic Molecules Embedded in a Photonic Crystal / E.P. Petrov, V.N. Bogomolov, I.I. Kalosha, & S.V. Gaponenko // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – P. 77–80.
81. Petrov, E.P. Spontaneous Emission of Organic Molecules Embedded in a Photonic Crystal / E.P. Petrov, V.N. Bogomolov, I.I. Kalosha, and S.V. Gaponenko // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – P. 77–80.
82. Wijnhoven, J.E. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania / J.E. Wijnhoven, W.L. Vos // *Science*. – 1998. – V. 281. – P.802–804.
83. Vlasov, Yu.A. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Yu.A. Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C. Sturm & David J. Norris // *Nature*. – 2001. – V. 414. P. 289–293.
84. Mazurenko, D.A. Ultrafast optical switching in three-dimensional photonic crystals / D. A. Mazurenko, R. Kerst, J. I. Dijkhuis, A. V. Akimov, V. G. Golubev, D. A. Kurdyukov, A. B. Pevtsov, and A. V. Selkin // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 213903.
85. Davydov, V. Yu. Fabrication and structure of an opal-gallium nitride nanocomposite / V. Yu. Davydov, R. E. Dunin-Borkovski, V. G. Golubev, et al.// *Semicond. Sci. Technol.* – 2001. – V.16. – L5–L7.
86. Yoshino, K. Temperature tuning of the stop band in transmission spectra of liquid-crystal infiltrated synthetic opal as tunable photonic crystal / K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, & M. Ozaki // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 75. – P. 932–934.
87. Kitzerow, H.-S. Tunable Photonic Crystals using liquid crystals / H.-S. Kitzerow, J.P. Reithmaier. // *Photonic Crystals: Advances in design, Fabrication, and Characterization*. – 2004. – P. 175–198.
88. Golubev, V.G. Phase transition-governed opal-VO<sub>2</sub> photonic crystal / V.G. Golubev, V. Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79. – P. 2127–2129.
89. Joannopoulos J.D., Meade R.D., Winn J.N., *Photonic Crystals*, Princeton University Press, Princeton, NJ, USA, 1995.
90. Leung, K.M. Full vector wave calculation of photonic band structures in FCC dielectric media / K.M. Leung, Y.F. Liu // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. – P. 2646–2649.
91. Zhang, Z. Electromagnetic wave propagation in periodic structures: Bloch wave solution of Maxwell's equations / Z. Zhang, S. Satpathy // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. – P. 2650–2653.
92. Sozuer, H.S. Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method / H.S. Sozuer, J.W. Haus, R. Inguva // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V. 45. – P. 13962–13972.
93. E. Yablonovitch, E. Photonic band structure: The face-centered-cubic case / E. Yablonovitch, T.J. Gmitter // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 63. – P. 1950–1953.

94. Haus, J.W. A Brief Review of Theoretical Results for Photonic Band Structures / J.W. Haus, J. Mod // Opt. – 1994. V. 41. – P. 195–207.
95. Biswas, R. Photonic band gaps in colloidal systems / R. Biswas, M.M. Sigalas, G. Subramania, K.-M. Ho // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – P. 3701–3705.
96. Wijnhoven, J.E.G.J. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania / J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos // Science. – 1998. – V. 281. – P. 802–804.
97. Thijssen, M.S. Inhibited Light Propagation and Broadband Reflection in Photonic Air-Sphere Crystals / M.S. Thijssen, R. Sprik, J.E.G.J. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, A. Lagendijk, W.L. Vos // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 83. – P. 2730–2733.
98. Yang, H. Mesoporous silica with micrometer-scale designs / H. Yang, N. Goombs, G.A. Ozin // Adv. Mater. – 1997. V. 9. – P. 811–814.
99. Vlasov, Y.A. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Y.A. Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm, D.J. Norris // Nature. – 2001. – V. 414. – P. 289–293.
100. Busch, K. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems / K. Busch, S. John // Phys. Rev. E. – 1998. – V. 58. – P. 3896–3908.
101. Moroz, A. Photonic band gaps of three-dimensional face-centred cubic lattices / A. Moroz, C. Sommers // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – V. 11. – P. 997–1008.
102. Junying, T. A recyclable sacrifice-template route to prepare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres / T. Junying, T. Peng, P. Hongchang, N. Guiling // J. Materials Letters. – 2018. – V. 210. – P. 35–38.
103. Shchukin, D.G. Smart Inorganic / Organic Nanocomposite Hollow Microcapsules / D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, and H. Möhwald // J. Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – V. 42. – P. 4472–5.
104. Gao, C. Swelling and Shrinking of Polyelectrolyte Microcapsules in Response to Changes in Temperature and Ionic Strength / C. Gao, S. Leporatti, S. Moya, E. Donath, and H. Möhwald, // J. Chem. Eur. – 2013. – V. 9. – P. 915–20.
105. Sauer, M. pH-Sensitive Nanocontainers / M. Sauer, D. Streich, and W. Meier // J. Adv. Mater. – 2011. – V. 13. – P. 1649–51.
106. Park, M.K. Self-Assembly and Characterization of Polyani-line and Sulfonated Polystyrene Multilayer-Coated Colloidal Particles and Hollow Shells / M. K. Park, K. Onishi, and R. C. Advincula // [J]. Lang-muir. – 2013. – V. 19. – P. 8550–4.
107. Zhong, Z. Y. Preparation of Mesoscale Hollow Spheres of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> by Templating Against Crystalline Arrays of Polystyrene Beads / Z.Y. Zhong, Y. D. Yin, B. Gates, and Y. N. Xia // J. Adv. Mater. – 2010. – V. 12. – P. 206–9.
108. Caruso, F. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating / F. Caruso, R.A. Caruso, and H. Möhwald // J. Science. – 1998. – V. 282. – P. 1111–4.

109. Kim, S.W. Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions / S.W. Kim, M. Kim, W.Y. Lee, and T. Hyeon // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 7642–3.
110. Sun, X. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN Semiconductor Hollow Spheres / X. Sun, and Y. D. Li // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 43. – P. 3827–31.
111. Ma, Y.R. Facile Synthesis of Hollow ZnS Nanospheres in Block Copolymer Solutions / Y.R. Ma, J.M. Ma and H.M. Cheng // *Langmuir.* – 2013. – V. 19. – P. 4040–2.
112. Peng, Q. ZnSe Semiconductor Hollow Microspheres / Q. Peng, Y.J. Dong and Y.D. Li // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 42. – P. 3027–30.
113. Wang, D. Polyelectrolyte-Coated Colloid Spheres as Templates for Sol–Gel Reactions / D. Wang and F. Caruso // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 14. – P. 1909–13.
114. Jafelicci, M. Jr. Hollow Silica Particles from Microemulsion / M. Jr. Jafelicci, M. R. Davolos, F. José dos Santos and S. José de Andrade // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – V. 247. – P. 98–102.
115. Wang, Y. Template Synthesis of Nanostructured Materials Via Layer-by-Layer Assembly / Y. Wang, A.S. Angelatos and F. Caruso // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. P. 848–58.
116. Tong, W. Single Polyelectrolyte Microcapsules Fabricated By Glutaraldehyde-Mediated Covalent Layer-By-Layer Assembly / W. Tong, C. Gao, and H. Möhwald // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – V. 27. – P. 2078–83.
117. Such, G.K. Ultrathin, Responsive Polymer Click Capsules / G.K. Such, E. Tjijto, A. Postma, A.P.R. Johnston and F. Caruso // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 1706–10.
118. Johnston, A.P.R. DNA Multilayer Films on Planar and Colloidal Supports: Sequential Assembly of Like-Charged Polyelectrolytes / A.P.R. Johnston, E.S. Read and F. Caruso // *Nano Lett.* – 2015. – V. 5. – P. 953–6.
119. Johnston, A.P.R. Exploiting the Directionality of DNA: Controlled Shrink-age of Engineered Oligonucleotide Capsules / A.P.R. Johnston and F. Caruso // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 2677–80.
120. Sun, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles / Y. Sun and Y. Xia // *Science.* – 2012. – V. 298. – P. 2176–9.
121. Sun, Y. Metal Nanostructures with Hollow Interiors / Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 15. – P. 641–6.
122. Shchukin, D.G. Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nanoparticle Infiltration / D.G. Shchukin and R.A. Caruso // *Chem. Mater.* – 2014. – V.16. – P. 2287–92.

123. Ras, R.H.A. Hollow Inorganic Nanospheres and Nanotubes with Tunable Wall Thicknesses by Atomic Layer Deposition on Self-Assembled Polymeric Templates / R.H.A. Ras, M. Kemell, J. De Wit, M. Ritala, G. Brinke, M. Ten Leskelä and O. Ikkala // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 102–6.
124. Kou, H. Hollow Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres Derived from Al/AlOOH•nH<sub>2</sub>O Core–Shell Particles / H. Kou, J. Wang, Y. Pan and J. Guo // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88. – P. 1615–8.
125. Kou, H. Morphologies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Shell Prepared from Al/AlOOH•nH<sub>2</sub>O Core–Shell Particles / H. Kou, J. Wang, Y. Pan and J. Guo // *Ceram. Int.* – 2007. – V. 33. – P. 305–8.
126. Buchold, D.H.M. Nanoscale  $\gamma$ -AlO(OH) Hollow Spheres: Synthesis and Container-Type Functionality / D.H.M. Buchold and C. Feldmann // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 3489–92.
127. Jiang, Y. A Facile Route to Synthesis of Hollow SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spheres with Uniform Mesopores in the Shell Wall / Y. Jiang, X. Ding, J. Zhao, H. Bala, X. Zhao, Y. Tian, K. Yu, Y. Sheng, Y. Guo and Z. Wang // *Mater. Lett.* – 2015. – V. 59. – P. 2893–7.
128. Xia, Y. Hollow Spheres of Crystalline Porous Metal Oxides: A Generalized Synthesis Route via Nanocasting with Mesoporous Carbon Hollow Shells / Y. Xia and R. Mokaya // *J. Mater. Chem.* – 2015. – V.15. – P. 3126–31.
129. Tani, T. Dynamics of Hollow and Solid Alumina Particle Formation in Spray Flames / T. Tani, K. Takatori and S. E. Pratsinis // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 87. – P. 523–5.
130. Hu, Y. Preparation and Formation Mechanism of Alumina Hollow Nanospheres via High-Speed Jet Flame Combustion / Y. Hu, C. Li, F. Gu and J. Ma // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 8004–8.
131. Kato, T. Effect of Core Materials on the Formation of Hollow Alumina Microspheres by Mechanofusion Process / T. Kato, H. Ushijima, M. Katsumata, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87. – P. 60–7.
132. Fan, H. J. Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review /H. J. Fan, U. Gsele and M. Zacharias // *Small.* – 2007. – V. 3. – P. 1660 – 1671.
133. Roth, S. Production of hollow spheres / S. Roth, R. Koebrich // *J. Aerosol. Sci.* – 1988. – V. 7. – P. 939.
134. Nadler, J. H. Aluminum Hollow Sphere Processing Materials / J. H. Nadler, T. H. Sanders and J. K. Cochran // *Science ForumTrans Tech Publications (Switzerland).* – 2000. – V. 331. – P. 495–500.
135. Kato, A. Sintering behaviour of beta-type alumina powders prepared by spray-pyrolysis technique and electric conductivity of sintered body / A. Kato, Y. Hirata // *Kyushu UniV.* – 1985. – V. 4. – P. 251.

136. Sung, J. B. Facile preparation of carbon-supported PtNi hollow nanoparticles with high electrochemical performance / J. B. Sung, J. Y. Sung, L. Yuntaek, K. Sojeong, L. Yirang, C. Junghun, S. N. Kee, J. H. Seung, L. Tae-Hoon, K. Soo-Kil and K. Pil // *Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 8820.
137. Henry, J. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc / J. Henry, J. Scott and A. Sara // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. 12564–12571.
138. Maltsev, V.A. Synthesis of metallic nanoparticles on a carbon matrix / V.A. Maltsev, S.A. Novopashin, O.A. Nerushev, S.Z. Sakhapov, D.V. Smovzh // *Russian nanotechnologies.* – 2013. – V. 2. – P. 85–89.
139. Kurzina, I.A. X-ray phase analysis of nanopowders / I.A. Kurzina, A.Y. Godymchuk, A.A. Kachaev. // Tutorial, Tomsk: Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2010: 14.
140. 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. Susa, and F. Caruso. – Germany, 2001. – P. 92–98.
141. Lu, Y. Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells / Y. Lu, J. McLellan & Y. Xia // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 3464–3470.
142. Chen, M. A Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres / M. Chen, L. Wu, S. Zhou & B. You // *Advanced Materials.* – 2006. – V. 18. – P. 801–806.
143. Wong, M. S. Assembly of nanoparticles into hollow spheres using block copolypeptides / M. S. Wong, J. N. Cha, K.-S. Choi, T. J. Deming, G. D. Stucky // *Nano Letters, American Chemical Society.* – 2002. – V.2. – P.583–587
144. Murthy, V. S. Charge-Driven Flocculation of Poly(l-lysine)Gold Nanoparticle Assemblies Leading to Hollow Microspheres / V. S. Murthy, J. N. Cha, G. D. Stucky & M. S. Wong // *Journal of the American Chemical Society.* – 2004. – V. 126. – P. 5292–5299.
145. Yu, J. Synthesis of Near-Infrared-Absorbing Nanoparticle-Assembled Capsules / J. Yu, M.A. Yaseen, B. Anvari, & M.S. Wong // *Chemistry of Materials.* – 2007. – V. 19. – P. 1277–1284.
146. Li, W. Synthesis of stable hollow silica microspheres with mesoporous shell in nonionic W/O emulsion / W. Li, X. Sha, W. Dong & Z. Wang // *Chemical Communications.* – 2002. – V. 20. – P. 2434–2435.
147. Park, J.-H. Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers / J.-H. Park, C. Oh, S.-I. Shin, S.-K. Moon & S.-G. Oh // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2003. – V. 266. – P. 107–114.
148. Jovanovic, A. V. Oil Core and Silica Shell Nanocapsules: Toward Controlling the Size and the Ability To Sequester Hydrophobic Compounds / A. V. Jovanovic, R. S. Underhill, T. L. Bucholz & R. S. Duran // *Chemistry of Materials.* – 2005. – V. 17. – P. 3375–3383.

149. Hah, H. J. Simple Preparation of Monodisperse Hollow Silica Particles Without Using Templates / H. J. Hah, J. S. Kim, B. J. Jeon, S. M. Koo & Y. E. Lee // *ChemInform.* – 2003. – V. 34.
150. Wang, Q.B. Mechanism of a self-templating synthesis of monodispersed hollow silica nanospheres with tunable size and shell thickness / Q.B. Wang, Y. Liu, H. Yan // *Chem Commun.* – 2007. – V. 23. – P. 2339–2341.
151. Darbandi, M. Hollow Silica Nanospheres: In situ, Semi-In situ, and Two-Step Synthesis / M. Darbandi, R. Thomann & T. Nann // *Chemistry of Materials.* – 2007. – V. 19. – P.1700–1703.
152. Chen, J.-F. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application / J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang & L. Shao // *Biomaterials.* – 2004. – V. 25. – P. 723–727.
153. Shchukin, D. G. Sonochemical nanosynthesis at the engineered interface of a cavitation microbubble / D. G. Shchukin & H. Möhwald // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 3496–3506.
154. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 2-е изд, 1984. – 376 с.
155. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976. – 266 с.
156. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D.R. Lide 84<sup>th</sup> Edition, CRC Press. – New York, 2004: 2475.
157. Samsonov, G.V. Physico-chemical properties of oxides: Handbook / G.V. Samsonov, A.L. Borisova, T.G. Zhidkova, T.N. Znatkov. - Moscow: Metallurgy, 1978.
158. Levin, I. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences / I. Levin, D. Brandon // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V.81. – P.1995–1999.
159. Gutierrez, G. Theoretical structure determination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. Gutierrez, A. Taga, B. Johansson // *Physical Review B.* – 2002. – V.65. – P.012201-4.
160. Choong-Ki Lee. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods/ Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Soo Seol, and Seungwu Han // *Physical Review B.* – 2007. – V. 76. – P. 245110.
161. Hahn T. (Ed.) International Tables of Crystallography, Kluwer, London. – 1995.
162. Zhao, J. Compressibility of nanostructured alumina phases determined from synchrotron xray diffraction studies at high pressure / J. Zhao, G. R. Hearne, M. Maaza, F. Laher-Lacour, M. J. Witcomb, T. Le Bihan, M. Mezouar // *Journal of applied physics.* – 2001. – V. 71. – P.3280–3285.
163. Chen, B. Particle-size effect on the compressibility of nanocrystalline alumina / B. Chen, D. Penwell, L. R. Benedetti, R. Jeanloz, M. B. Kruger // *Physical review B.* – 2002. – V. 66. (144101). – P.1–4.

164. Trueba, M.  $\gamma$ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects / M. Trueba, S.P. Trasatti // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 3393–3403.
165. Андерсон Д. Ж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 205 с.
166. Stumpf, H. C. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates / H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome, C. M. Tucker // *Ind. Eng. Chem.* – 1950. – V.42. – P.1398.
167. Brindley, G.W. The reaction series, gibbsite  $\rightarrow$   $\chi$ -alumina  $\rightarrow$  k-alumina  $\rightarrow$  corundum / G.W. Brindley, J.O. Choe // *Am. Mineral.* – 1961. – V.46. – P.771–775.
168. Лазарев В.Б., Соколов В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983 – 239 с.
169. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова, Т.Н. Знаткова и др. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
170. French, R.H. Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies / R.H. French, H. Mullejans, D.J. Jones // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81. – P. 2549–2557.
171. French, R.H. Interband Electronic Structure of  $\alpha$ -Alumina up to 2167 K / R.H. French, D.J. Jones, S. Loughin // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – V.77. – P. 412–422.
172. Mo, S.D. Electronic and Structural Properties of Bulk- $\text{Al}_2\text{O}_3$  / S.D. Mo, Y.N. Xu, W.Y. Ching // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – V.80. – P. 1193–1197.
173. Ciraci, S. Electronic Structure of  $\alpha$ -Alumina and Its Defect States / S. Ciraci, I.P. Batra // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28. – P. 982-992.
174. Xu, Y.-N. Self-Consistent Band Structures, Charge Distributions, and Optical-Absorption Spectra in MgO,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  / Y.-N. Xu, W.Y. Ching // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 4461–4472.
175. Guo, J. First-Principles Calculation of the Electronic Structure of Sapphire: Bulk States / J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 3204–3214.
176. Ching, W.Y. First-Principles Calculation of Electronic, Optical, and Structural Properties of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / W.Y. Ching, Y.-N. Xu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – V. 77. – P. 404–408.
177. Mo, S.-D. Electronic and Optical Properties of  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Comparison to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / S.-D. Mo, W.Y. Ching // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 15219–15228.
178. Batra, I.P. Electronic Structure of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / I.P. Batra // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V. 15. – P. 5399–5404.
179. Михайлов М.М. Влияние облучения протонами на радиационную стойкость микро- и нанопорошков оксида алюминия / М.М. Михайлов, В.В. Нецименко // *Вестник АмГУ.* – 2009. – № 45. – С. 20–23.

180. Gutierrez G. Theoretical structure determination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. Gutierrez, A. Taga, B. Johansson // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 201–204.
181. Jayaram V. The structure of  $\delta$ -alumina evolved from the melt and the  $\gamma \rightarrow \delta$  transformation / V. Jayaram, C.G. Levi // *Acta Metallurgica*. – 1989. – V. 2. – P. 569–578.
182. Mikhailov, M.M. Staining of polycrystalline ZrO<sub>2</sub> irradiated with ultraviolet light / M.M. Mikhailov, M.I. Dvoretzky, N.Ya. Kuznetsov // *Inorganic materials*. – 1984. – V. 3. – P. 449–453.
183. Kristianpoller, N. Radiation effects in pure and doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals / N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen // *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*. – 1998. – V. 141. – P. 343–346.
184. Arnold, G.W. The latter factor is especially important at low electron / G.W. Arnold, W.D. Compton // *Phys. Rev. Letters*. – 1960. – V. 4. – P. 66.
185. Kotomin, E.A. Radiation-induced point defects in simple oxide / E.A. Kotomin, A.I. Popov // *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*. – 1998. – V. 141. – P. 1–15.
186. Lee, K.H. Luminescence of the F center in sapphire / K.H. Lee, J.H. Crawford // *Phys. Rev. B*. – 1979. – V. 19. – P. 3217–3221.
187. Levy, P. Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / P. Levy // *Phys. Rev.* – 1961. – V. 123. – P. 1226–1233.
188. Aluker, E.D. Short-lived Frenkel defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E.D. Aluker, V.V. Gavrillov, S. A. Chernov // *Phys. Status Solidi B*. – 1992. – V. 1. – P. 283–288.
189. Evans, B.D. Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 1994. – V. 91. – P. 258–262.
190. Crawford, J.H. Defects and defect processes in ionic oxides: Where do we stand today / J.H. Crawford // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 1986. – V. 1. – P. 159–165.
191. Вертц Дж., Болтон Дж., Теория и практические приложения метода ЭПР. - М., 1975, 550 с.
192. Raj, S.S. Origin of visible photoluminescence in combustion synthesized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Photoluminescence and EPR spectroscopy / S.S. Raj, S.K. N. Gupta Pathak, V. Grover, A.K. Tyagi // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – V. 28. – P. 1505–1510.
193. Kim, J.S. Color variation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor by reduction-oxidation processes / J.S. Kim, H.I. Kang, W.N. Kim, J.I. Kim, J.C. Choi, H.L. Park, G.C. Kim, T.W. Kim, Y.H. Hwang, S.I. Mho, M.-C. Jung, M. Han // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 2029.

194. Boumaza, A. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study / A. Boumaza, L. Favaro, J. Ledion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tetot // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – P. 1171.
195. Surdo, A.I. Luminescence in anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals over the nano-, micro- and millisecond intervals / A.I. Surdo [et.al] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2005. – V. 543. – P. 234–238.
196. Rodriguez, M.G. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and radioluminescence properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C,Mg / M.G. Rodriguez, G. Denis, M.S. Akselrod, T.H. Underwood, E.G. Yukihara // *Radiation Measurements.* – 2011. – V. 46. – P. 1469–1473.
197. Skuratov, V.A. Luminescence of LiF and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals under high density excitation // *Nuc. Instr. and Meth: B.* – 1998. – V.146. – P. 385–392.
198. Song, Y., Photoluminescence of inert-gas ion implanted sapphire after 230-MeV Pb ion irradiation / Y. Song, C.H. Zhang, Z.G. Wang, Y.M. Sun, J.L. Duan, Z.M. Zhao // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2006. – V.245. – P. 210–213.
199. Jheeta, K.S. Effect of titanium ion irradiation on the surface and defect centre formation in sapphire / K.S. Jheeta, D.C. Jain, Ravi Kumar, K.B. Garg // *Solid State Communications.* – 2007. – V. 144. – P. 460–465.
200. Evans, B.D., A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: their relation to radiation-induced electrical degradation // *J. Nucl. Mater.* – 1995. – V. 219. – P. 202–223.
201. Baronskiy, M. Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of low-temperature  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases synthesized from different precursors / M. Baronskiy, A. Rastorguev, A. Zhuzhgov, A. Kostyukov, O. Krivoruchko, V. Snytnikov // *Optical Materials.* – 2016). – V. 53. – P. 87–93.
202. Evans, B.D. Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* –1994. – V. 91. – P. 258–262.
203. Valbis, J. Electronic excitations, luminescence and lattice defect formation in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals / J. Valbis, N. Itoh // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 1991. – V. 116. – P. 171–189.
204. Draeger, B.G. Defects in unirradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B.G. Draeger, G.P. Summers // *Physical Review B.* – 1979. – V. 19. – P. 1172–1177.
205. Itou, M. Reversible Photoinduced Interconversion of Color Centers in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared under Vacuum / M. Itou, A. Fujiwara, T. Uchino // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. -V. 113. – P. 20949–20957.

206. Oja, M. Luminescence study of alumina nanopowders prepared by various methods / M. Oja, E. Töldsepp, E. Feldbach, H. Mägi, S. Omelkov, M. Kirm // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 90. – P. 75–79.
207. Jheeta, K.S. Effect of swift heavy ion irradiation on the optical properties of sapphire / K.S. Jheeta, B.C. Jain, Ravi Kumar, K.B. Garg, // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* – 2008. – V. 46. – P. 400–402.
208. Li, B. Ultraviolet emission and Fano resonance in doped nano-alumina / B. Li, S.L. Oliveira, S.C. Rand, J.A. Azurdia, T.R. Hinklin, J.C. Marchal, R.M. Laine // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V.101. – P. 053534.
209. Kortov, V.S. Defect evolution and photoluminescence in anion-defective alumina single crystals exposed to high doses of gamma-rays / V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, T.V. Shtang // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 85. – P. 51–56.
210. Watcharatharapong, T. Theoretical Study of Optical Properties of Native Point Defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / T. Watcharatharapong, J. T-Thienprasert, S. Limpijumngong // *Integrated Ferroelectrics*. – 2014. – V. 156. – P. 79-85.
211. Pustovarov, V.A. Oxygen vacancy in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Photoluminescence study and first-principle simulation / V.A. Pustovarov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, T.P. Smirnova, A.P. Yelisseyev // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 6319–6322.
212. Wang, L. effect of electron irradiation and post-irradiation annealing on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating prepared by MOD method / L. Wang, L.D. Zhang, J.H. Wang, Y.J. Feng, K.M. Feng, J.J. Yang, N. Liu // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research Section B*. – 2017. – V. 406. – P. 600–605.
213. Caulfield K.J. Luminescence from Electron-Irradiated Sapphire / K.J. Caulfield, R. Cooper, J.F. Boas // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 47. – P. 55–61.
214. Perevalov T.V. Oxygen deficiency defects in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / T.V. Perevalov, O.E. Tereshenko, V.A. Gritsenko, V.A. Pustovarov, A. P. Yelisseyev, C. Park, C. Lee // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – P. 013501.
215. Pustovarov V.A. Electronic structure of an oxygen vacancy in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the results of Ab Initio quantum-chemical calculations and photoluminescence experiments / V.A. Pustovarov, V.S. Aliev, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, A.P. Eliseev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2010. – V. 111. – P. 989–995.
216. Stashans A. Calculations of the ground and excited states of F-type centers in corundum crystals / A. Stashans, E. Kotomin, J.-L. Calais // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49 № 21. – P. 14854–14858.
217. Yong-nian Xu. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide / Yong-nian Xu, W.Y. Ching // *Physical review B*. – 1991. – V.44. – P. 11048.

218. Griscom, D.L. *The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>* / R.A.B. Devine. – New York: Plenum Press, – 1988.
219. Holleman, A.F. Wiberg, E. *Inorganic Chemistry*, San Diego: Academic Press, 2001, 1884 pp.
220. Jutzi Peter, Schubert Ulrich. *Silicon chemistry: from the atom to extended systems*. Wiley-VCH. 2003.
221. Wright, A.F. The structure of quartz at 25 and 590 °C determined by neutron diffraction / Wright A.F. Lehmann M.S. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1981. – V.36. – P.371.
222. Mota, F. Atomistic simulations of threshold displacement energies in SiO<sub>2</sub> / F. Mota, M.-J. Caturla, J.M. Perlado, E. Dominguez, A. Kubota // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – V. 329. – P. 1190–1193.
223. Mota, F. Threshold energy of formation of an oxygen vacancy defect in SiO<sub>2</sub> by atomic displacements using molecular dynamics / F. Mota, M.-J. Caturlab, J.M. Perlado, E. Dominguez, A. Kubota // *Fusion Engineering and Design*. – 2005. – V.75. – P.1027–1030.
224. Chundohg, L. Radiation stability of SiO<sub>2</sub> micro- and nanopowders under electron and proton exposure / L. Chundong, M.M. Mikhailov, V.V. Neshchimenko // *Nuclear instrument and methods in physics research section b*. – 2014. – V. 319.– P.123–127.
225. Guzzi, M. Neutron irradiation effects in quartz: optical absorption and electron paramagnetic resonance / M. Guzzi, F. Pio, G. Spinolo, Azzoni C.B. Vedda, A. Paleari // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1992. – V.4. – P.8635–8648.
226. Hosono, H. Experimental evidence for the Si-Si bond model of the 7.6-eV band in SiO<sub>2</sub> glass / H. Hosono, Y. Ade, Y. Imagawa, H. Imai, K. Arai // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V.44. – P.12043–12045.
227. Zatssepina, A.F. Electron-emission activity of defects in surface layers of crystalline and vitreous silica / A.F. Zatssepina, V.S. Kortova, D.Y. Biryukova // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2002. – V.157. – P.595–601.
228. Boscaino, R. ESR and PL centers induced by gamma rays in silica / R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone // *Nucl. Instr. and Meth. B*. – 1996. – V.116. – P.373–377.
229. Skuja, L. Optical active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – V.239. – P.16–48.
230. Vaccaro, L. Bright Visible Luminescence in Silica Nanoparticles / L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V.115. – P.19476–19481.
231. Nishikawa, H. Kinetics of enhanced photogeneration of E centers in oxygen-deficient silica / H. Nishikawa, E. Watanade, D. Ito, Y. Ohki // *J. of Non-cryst. Solids*. – 1994. – V.179. – P.179–184.

232. Pantelides, S.T. The E' center and oxygen vacancies in SiO<sub>2</sub> / S.T. Pantelides, Z.-Y. Lu, C. Nicklaw, T. Bakos, S.N. Rashkeev, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – V.354. – P.217–223.
233. Griffiths, J.H.E. Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz / J.H.E. Griffiths, J. Owen, I.M. Ward // *Nature*. – 1954. – V.173. – P.439–442.
234. Radtsig, V.A. Hydrogenation of the silanone groups ( $\equiv\text{Si-O}$ )<sub>2</sub>Si=O. Experimental and quantum-chemical studies / V.A. Radtsig, I.N. Senchenya // *Russ. Chem. Bull.* – 1996. – V.45. – P.1849–1856.
235. Griscom, D.L. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: atomic chlorine, delocalized centers, and triplet state / D.L. Griscom, E.J. Friebele // *Phys. Rev. B*. – 1986. – V.34. – P.7524–7533.
236. Chavez, J.R. Microscopic structure of the center in amorphous SiO<sub>2</sub>: a first principles quantum mechanical investigation / J.R. Chavez, S.P. Kara, K. Vahneusden, C.P. Brothers, R.D. Pugh, B.K. Singaraju, R.A.B. Devine // *IEEE Trans Nucl. Sci.* – 1997. – V.44. – P.1799–1803.
237. Tsai, T.E. Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Ge<sup>-</sup> doped silica / T.E. Tsai, E.J. Friebele, M. Rajaram, S. Mukhopadhyay // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V.64. – P.1481–1483.
238. Imai, H. Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass / H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Ade // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V.38. – P.12772–12775.
239. O'Brien, M.C.M. The structure of the colour centres in smoky quartz / M.C.M. O'Brien // *Proc. Roy. Soc. A*. – 1955. – V.231. – P.404–414.
240. Mitchell, E.W.G. The optical effects of radiation induced of atomic damage in quartz / E.W.G. Mitchell, E.G.S. Paige // *Phil. Mag.* – 1956. – V.1, No.12. – P.1085–1115.
241. Roma, G. Density functional theory investigation of native defects in SiO<sub>2</sub>: Self-doping and contribution to ionic conductivity / G. Roma, Y. Limoge // *Physical review B*. – 2004. – V.70. – P.174101.
242. Martin-Samos, L. Defects in amorphous SiO<sub>2</sub>: Valence alternation pair model / L. Martin-Samos, Y. Limoge, G. Roma // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V.76. – P.104203.
243. Martin-Samos, L. Oxygen neutral defects in silica: Origin of the distribution of the formation energies / L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada, and E. Artacho // *Europhys. Lett.* – 2004. – V.66. – P.680–686.
244. Garvie, L.A.J. Bonding in alpha-quartz (SiO<sub>2</sub>): A view of the unoccupied states / Laurence A.J. Garvie, Peter Rez, Jose R. Alvarez, Peter R. Buseck, Alan J. Craven, Rik Brydson // *American Mineralogist*. – 2000. – V.85. – P.732–738.

245. Roma, G. Aspects of point defects energetics and diffusion in SiO<sub>2</sub> from first principles simulations / Guido Roma, Yves Limoge, Layla Martin-Samos // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2006. – V.250. – P.54–56.
246. Князев А.В., Сулейманов Е.В. "Основы рентгенофазового анализа". Учебно-методическое пособие. Н. Новгород. 2005. 23 с.
247. Косицын, Л.Г. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме / Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И. // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 176–180.
248. ASTM E490 - 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, 2005.
249. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. 2005.
250. Бекман И.Н. Радиохимия: учебник и практикум для академического бакалавриата. Т. 1: Фундаментальная радиохимия. – МГУ им. М. В. Ломоносова. – М.: Юрайт, 2014. – 473 с.
251. Мухин, К.Н. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. Т. 3. Физика элементарных частиц: учебник – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: Лань, 2008. – 432 с.
252. Тарасов, Л.М. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. Т. 2. Физика ядерных реакций: Учебник / Л.М. Тарасов, И.Г. Константинова. – СПб.: Лань П, 2016. – 326 с.
253. Тарнаева, Л.П. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. Т. 1. Физика атомного ядра: Учебник: Л.П. Танраева. – СПб.: Лань П, 2016. – 384 с.
254. Mott, N.F. The theory of atomic collisions / N.F. Mott, H.S.W. Massey. – London. Oxford University Press, 1965. – 878 p.
255. Тартынов, Г.Н. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. Т. 3. Физика элементарных частиц. Учебник КИТ / Г.Н. Тартынов. – СПб.: Лань КИТ, 2016. – 432 с.
256. Leroy C., Rancoita P. Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection / C. Leroy, P.G. Rancoita // Word scientific publishing. – 2016. – P. 1344.
257. Gougousi, T. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO<sub>2</sub> Solutions / T. Gougousi, D. Barua, E.D. Young, G.N. Parsons // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17. – P. 5093–5100.
258. Paparazzo, E. XPS analysis of iron aluminum oxide systems // Applied Surface Science. – 1986. – V. 25. – P. 1–12.
259. Henkel, K. Pr-O-Al-N dielectrics for metal insulator semiconductor stacks / K. Henkel, M. Torche, R. Sohal, K. Karavaev, Y. Burkov, C. Schwiertz, D. Schmeißer // Physica Status Solidi (a). – 2010. – V. 208. – P. 317–329.

260. Tallarida, M. Atomic layer deposition of nanolaminate oxide films on Si / M. Tallarida, M. Weisheit, K. Kolanek, M. Michling, H.J. Engelmann, D. Schmeisser // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – V. 13. – P. 5975–5983.
261. Sohal, R. Al-oxynitrides as a buffer layer for Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC interfaces / R. Sohal, M. Torche, K. Henkel, P. Hoffmann, M. Tallarida, & D. Schmeißer // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2006. – V. 9. – P. 945–948.
262. Yeh, J.J. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$  / J.J. Yeh, I. Lindau // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1985. – V. 32(1). – P. 1–155.
263. Dienes, G. J. Lazareth and M. Samberg, Shell-Model Calculations of Some Point Defect Properties in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. J. Dienes, D. O. Welch, C. R. Fischer, R. D. Hatcher, O. Lazareth and M. Samberg, // *Phys. Rev. B: Solid State*. – 1975. – V. 11. – P. 3060.
264. Lagerlof, K. P. D. The defect chemistry of sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / K. P. D. Lagerlof and R. W. Grimes // *Acta Mater.* – 1998. – V. 46. – P. 5689–5700.
265. Catlow, C. R. A. Defect energetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub> / C. R. A. Catlow, R. James, W. C. Mackrodt and R. F. Stewart // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 1982. – V. 25. – P. 1006.
266. Grimes, R. W. Solution of MgO, CaO, and TiO<sub>2</sub> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – V. 77. – P. 378.
267. Xin Xiang, Guikai Zhang, Xiaolin Wang, Tao Tang and Yan Shi A new perspective on the process of intrinsic point defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – P. 29134–41.
268. Ikeda S. Temperature and excitation energy dependence of the photoionization of the F<sub>2</sub> center in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / S. Ikeda and T. Uchino // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 4346–4353.
269. Evans, B. D. Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B. D. Evans, G. J. Pogatschnik and Y. Chen // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. – 1994. – V. 91. – P. 258–262.
270. Platonenko, A. Ab initio simulations on charged interstitial oxygen migration in corundum / A. Platonenko, D. Gryaznov, Y.F. Zhukovskii, E. A. Kotomin // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2018. – V. 435. – P. 74–78.
271. Zhang, G. Hydrogen interactions with intrinsic point defects in hydrogen permeation barrier of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a first-principles study / G. Zhang, Y. Lua and X. Wang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 17523.
272. R. Ramí' rez, I. Colera, R. Gonza'lez and Y. Chen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2004. – V. 69. – P. 14302.

273. Morra, M. On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces / M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson, // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 1990. – V. 137. – P. 11–24.
274. Thøgersen, A. Oxidation Effects on Graded Porous Silicon Anti-Reflection Coatings / A. Thøgersen, J.H. Selj, & E.S. Marstein // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2012. – V. 159. – D276–D281.
275. Zhang, R. Structural and optical properties of grey and porous SiO<sub>2</sub> nanoparticles // *J. Physica B: Condensed Matter.* – 2019. – V. 553. – P. 23–25.
276. Khriachtchev, L. Optical properties of silicon nanocrystals in silica: Results from spectral filtering effect, m-line technique, and x-ray photoelectron spectroscopy / L. Khriachtchev, T. Nikitin, C.J. Oton, R. Velagapudi, J. Sainio, J. Lahtinen, S. Novikov // *J. Applied physics.* – 2008. – V. 104. – P. 104316-9.
277. Grunthaner, F.J. Radiation-induced defects in SiO<sub>2</sub> as determined with XPS / F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, J. Maserjian // *Nuclear Science.* – 1982. – Vol. NS-29. – P.1462–1466.
278. Revesz, A.G. Defect Structure and Irradiation Behavior of Noncrystalline SiO<sub>2</sub> / A.G. Revesz // *Nuclear Science.* – 1971. – V.18. – P. 113–116.
279. Fitting, H.J. Radiation induced defects in SiO<sub>2</sub> / H.J. Fitting, A.N. Trukhin, T. Barfels, B. Schmidt, A. von Czarnowski // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 2002. – V.157. – P. 575–581.
280. Martins, J.B.L. The interaction of H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on ZnO surface: an Oniom Study / J.B.L. Martins, E. Longo, O.D.R. Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft // *Chemical Physics Letters.* – 2004. – № 40. – P.481–486.
281. Griscom, D.L. Defect structure of glasses. Some outstanding questions in regard to vitreous silica / D.L. Griscom // *J. Non-Crystalline Solids.* – 1985. – V.73. – P. 51–77.
282. Li, P. Computational Study on Interfaces and Interface Defects of Amorphous Silica and Silicon / P. Li, Y. Song, and X. Zuo // *Phys. Status Solidi RRL.* – 2018. – P. 1800547.
283. Bakos T. Defects in amorphous siO<sub>2</sub>: reactions, dynamics and optical properties / Dissertation of the Graduate School of Vanderbilt University. – 2003. – P.92.
284. Nomura, K. Defect migration and recombination in nanoindentation of silica glass / K. Nomura, Y.-C. Chen, R. K. Kalia, A. Nakano and P. Vashishta // *Applied Physics Letters.* – 2011. – V.99. – P. 111906.
285. Tuttle B. Energetics and diffusion of hydrogen in SiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 4417.
286. Rashkeev, S. N. Dual behavior of H<sup>+</sup> at Si–SiO<sub>2</sub> interfaces: Mobility versus trapping / S. N. Rashkeev, D. M. Fleetwood // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 1839.

287. Mikhailov, M. M. Radiation stability of silicon-organic varnish modified with nanoparticles / M. M. Mikhailov, V. V. Neshchimenko, A. V. Grigorevskiy, A. N. Sokolovskiy, A. S. Bakhtaulova, & I. S. Vaschenkov // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – Vol. 153. – P. 185-191.

288. Состав терморегулирующего покрытия // Патент России №2443738 от 27.02.2012 / Новикова В. А., Попкова И. И., Поручикова Ю. В.

289. Grassie, N. *Polymer Degradation and Stabilisation* // N. Grassie and G. Scott, Cambridge University Press, Cambridge, 1985. – 222 p.

290. Vaisberg, S.E. *Radiation Chemistry of Polymers* // V.A. Kargin. – Moscow: Nauka, 1973. – 376 p.