

УКД 546.02

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МИКРО-, НАНОЧАСТИЦ И МИКРОСФЕР Al_2O_3

© 2020 г. В. Ю. Юрина^{a, *}, В. В. Нешименко^{a, **}, Ли Чундун^b

^aАмурский государственный университет, Благовещенск, 675000 Россия

^bХарбинский политехнический университет, Харбин, 150000 КНР

*e-mail: viktoriy-09@mail.ru

**e-mail: vItaIy@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения в области от 200 до 2500 нм и их изменений после облучения протонами и электронами с энергией 100 кэВ микросфер и микро-, наночастиц оксида алюминия. Установлено, что концентрация собственных центров поглощения в микросферах больше, по сравнению с микро- и наночастицами, а концентрация центров наведенного поглощения – меньше.

Ключевые слова: оксид алюминия, микросферы, спектры диффузного отражения, облучение, протоны, электроны.

DOI: 10.31857/S1028096020030218

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время микросферы или, как их ещё называют, полые частицы, находят широкий интерес во многих областях науки, растет их применение в различных областях промышленности. Большие перспективы их применения возможны в медицине, катализе и добывающих отраслях за счет их высокой удельной поверхности, малой плотности и низкой теплопроводности. Нами исследуется возможность применения полых частиц для создания терморегулирующих покрытий класса “солнечные отражатели” с высокой радиационной стойкостью [1–5], поскольку такие частицы имеют меньшие ионизационные потери по сравнению с объемными частицами.

Среди пигментов покрытий этого класса ZnO, TiO₂, ZrO₂, Zn₂TiO₄ порошки оксида алюминия могут найти свой диапазон применения, поскольку обладают запрещенной зоной большой ширины (от 5.13 [6] до 7 эВ [7]) и хорошей прозрачностью в диапазоне длин волн от 0.2 до 6 мкм [8]. Однако, для порошков оксида алюминия характерна низкая радиационная стойкость, по сравнению с оксидом цинка и диоксидом титана. В работах [9–15] было установлено, что под действием ионизирующих излучений в оксиде алюминия возникают радиационные дефекты, приводящие к поглощению квантов света в видимом диапазоне спектра от 3 до 1.5 эВ. Это может при-

вести к увеличению поглощательной способности покрытий на основе данного оксида, что будет отрицательно сказываться на рабочих характеристиках терморегулирующих покрытий. Центры окраски в оксиде алюминия связаны с дефектами (Al_i^{***} , Al_i^{**} , Al_i^{\cdot} , Al_i^X , V_{Al}^{***} , V_{Al}^{**} , V_{Al}^{\cdot} , V_{Al}^X) катионной и (O_i^0 , O_i^{\cdot} , O_i^{**} , O_{sp}^{\cdot} , V_O^X , V_O^{\cdot} , V_O^{**}) анионной подрешеток, которые обуславливают образование центров поглощения, 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^{\cdot} , 4.1, 3.98 – Al_i^{\cdot} , 3.74 – V_{Al}^{**} , 3.5, 3.2 – F_2^+ -центр или 2.7 – F_2^{2+} -центр, 1.71 – O_{sp}^{\cdot} [16–30].

Замена пигментов, представляющих собой объемные частицы, на полые частицы может стать методом увеличения стойкости оптических свойств к воздействию ионизирующего излучения.

В настоящее время разработаны некоторые подходы для приготовления полых частиц, в числе микросфер Al_2O_3 : гидротермальный метод [31], метод плазменной дуги [32] и осаждения наночастиц на шаблоны [33]. Использование шаблонного метода для синтеза полых частиц рассматривается как простой, универсаль-

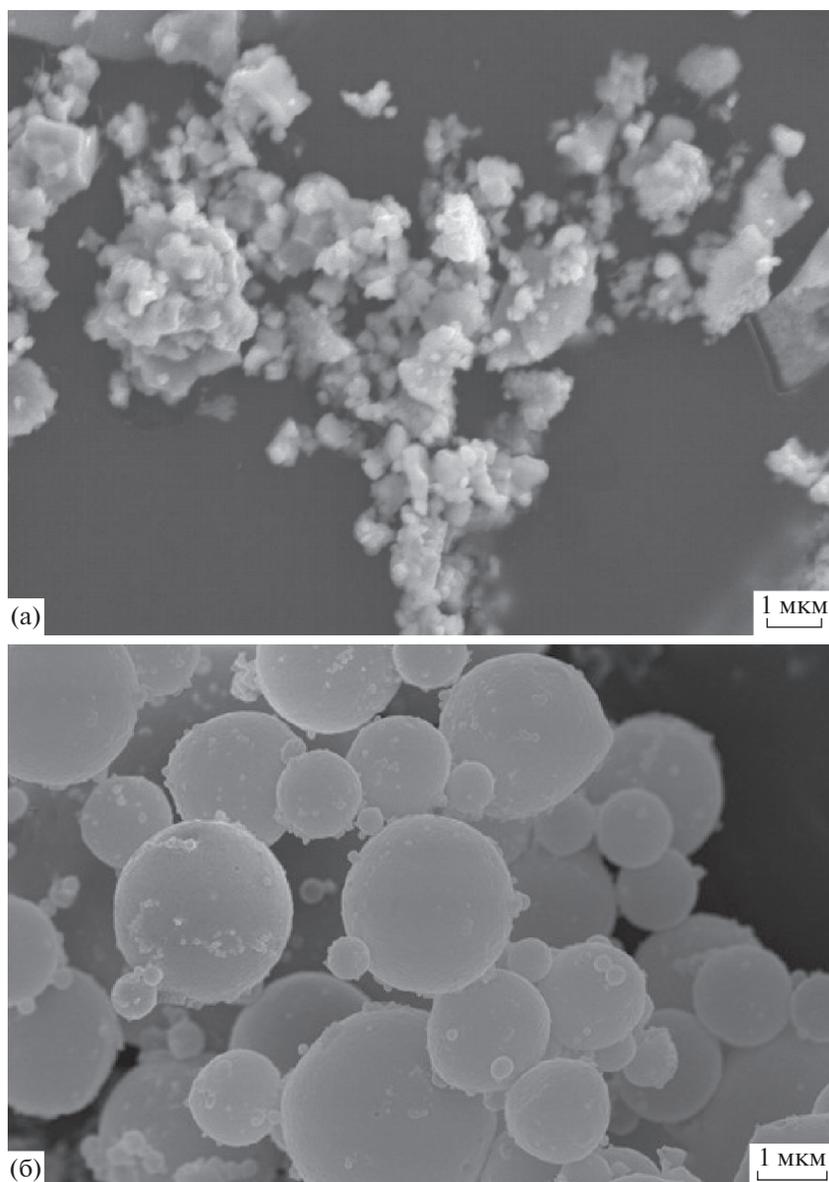


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц оксида алюминия: а – микрочастицы Al_2O_3 , б – полые частицы Al_2O_3 .

ный и эффективный метод для получения полых частиц.

Целью данной работы является исследование влияния облучения протонами и электронами на изменение спектров диффузного отражения микросфер оксида алюминия, сравнение полученных результатов с результатами облучения при тех же условиях микро- и наночастиц оксида алюминия также входило в цель работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили микро-, нанопорошки Al_2O_3 высокой чистоты 99.99%, предоставленные компанией Aladdin Chemistry.

Средний размер микрочастиц составлял 2–4 мкм (рис. 1а), наночастиц – 10–20 нм. Синтез полых частиц осуществлялся с использованием шаблонного метода, в качестве шаблонов использовались полистирольные шарики, имеющие средний размер 1 мкм.

Для получения микрочастиц полистирола с формой шара в 500-мл круглодонную колбу с тремя горлами заливали 300 мл спирта, добавляли 30 мл стирола и 0.12 г поливинилпирролидона. Полученный раствор смешивали со скоростью 300 об./мин при температуре 80°C в течение 30 минут. Затем добавляли водный раствор аммония персульфата в соотношении 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата. Да-

лее смешивание происходило при температуре 75°C в течение трех часов до образования белого раствора. После чего раствор два раза промывали в 500 мл спирта, центрифугировали при 2000 об./мин также два раза, после каждого этапа раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию.

Для получения полых частиц оксида алюминия поверхность полистирольных шаблонов покрывали раствором хитозана (хитозан : уксусная кислота : вода (2 : 1 : 40)), далее осаждали наночастицами оксида алюминия, перемешивали с большой скоростью, чтобы шаблоны полистирола и наночастицы Al_2O_3 сформировали более компактную структуру Al_2O_3 –PS. Полученный раствор прогревали при температуре 60°C до полного высыхания, затем проводили ступенчатую термообработку при температуре 300, 900 и 1300°C в течение 2 часов для каждого режима в вакууме.

Для изучения фазового состава полых, микро- и наночастиц Al_2O_3 применяли рентгенофазовый анализ, использовали прибор Philips X'Pert PRO MRD. Морфологию частиц исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Helios NanoLab 600i. Образцы для регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ) получали прессованием порошков при давлении 1 МПа в течение двух минут в подложки П-образной формы. Спектры ρ_λ регистрировали в области 200–2500 нм с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, диаметр интегрирующей сферы составлял 150 мм с шагом 5 нм/с. Удельная площадь поверхности измерялась на анализаторе поверхности (установка ASAP2020MP) по методу Брюнера–Эммета–Теллера (БЭТ). Облучение образцов осуществляли на комплексном имитаторе факторов космического пространства “КИФК” (ХПУ) протонами и электронами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, первоначальный вакуум составлял $5 \times 10^{-5} \text{ Па}$, температура образцов при облучении составляла 25°C [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РЭМ было показано, что синтезированные полые сферы оксида алюминия имеют сферическую форму со средним размером от 500 до 3000 нм (рис. 1б), микрочастицы – до 4000 нм (рис. 1а). Площадь удельной поверхности полых частиц, измеренная БЭТ-методом, составила $20.4 \pm 0.8 \text{ м}^2/\text{г}$, микрочастиц – $4.6 \pm 1.3 \text{ м}^2/\text{г}$, наночастиц – $65.4 \pm 5.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рентгенофазовым анализом было установлено (рис. 2), что полые, микро- и наночастицы Al_2O_3 имеют симметрию кристаллической решетки ко-

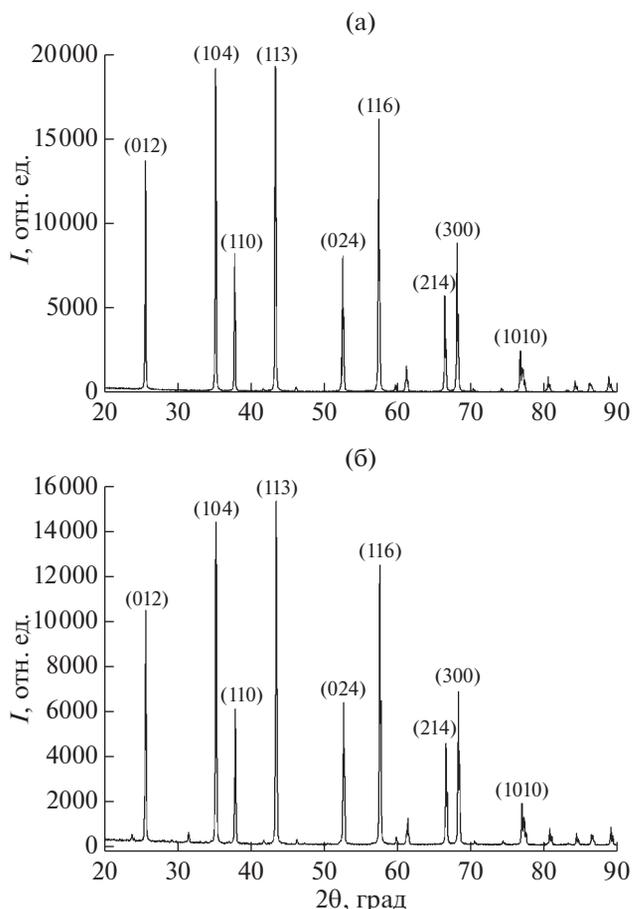


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы микрочастиц (а), полых частиц оксида алюминия (б).

рунда ($R\bar{3}c$) с параметрами решетки: $a = b = 4.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c = 12.982 \pm 0.02 \text{ \AA}$, для наночастиц $a = b = 4.78 \text{ \AA}$, $c = 13.01 \text{ \AA}$, для микросфер $a = b = 4.76 \text{ \AA}$, $c = 12.99 \text{ \AA}$.

Из спектров диффузного отражения (рис. 3а) видно, что для всех видов частиц при 250–350 нм наблюдается характерный “провал”, соответствующий уменьшению коэффициента отражения (ρ) до 65–75%. В этой области проявляются отдельные полосы поглощения, которые могут быть связаны с различными типами собственных дефектов. В диапазоне от 500 до 1200 нм коэффициент отражения для микросфер Al_2O_3 достигает 80%, для наночастиц – 90%, для микрочастиц практически достигает 100%. В ближней инфракрасной области коэффициент отражения на 20–30% меньше для микросфер и наночастиц, по сравнению с микрочастицами. Разница может быть связана с более высокой концентрацией хемосорбированных газов (группы CO, CO₂, O₂ и OH) на поверхности наноструктурированных частиц, а также высокой интенсивностью полос по-

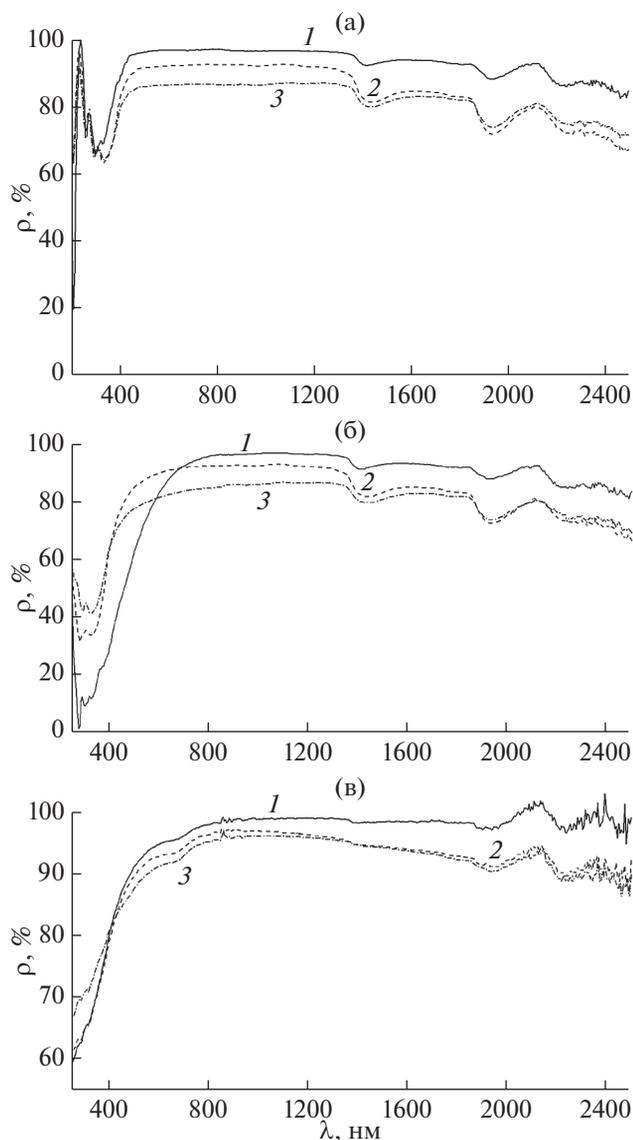


Рис. 3. Спектры диффузного отражения: 1 – микро-частиц Al_2O_3 , 2 – наночастиц Al_2O_3 , 3 – полых частиц Al_2O_3 до облучения (а), после облучения протонами (б), после облучения электронами (в).

глошения этих газов, расположенных в данной области спектра.

Таким образом, отражательная способность микро-частиц Al_2O_3 выше, по сравнению с полыми и наночастицами, во всем спектральном диапазоне. Разница в поглощении в ультрафиолетовой и видимой областях спектра полых, микро-, наночастиц обусловлена различной концентрацией собственных центров поглощения оксида алюминия: F-центров и междоузельных ионов Al в различном зарядовом состоянии.

Из спектров диффузного отражения Al_2O_3 после облучения протонами (рис. 3б) видно, что в

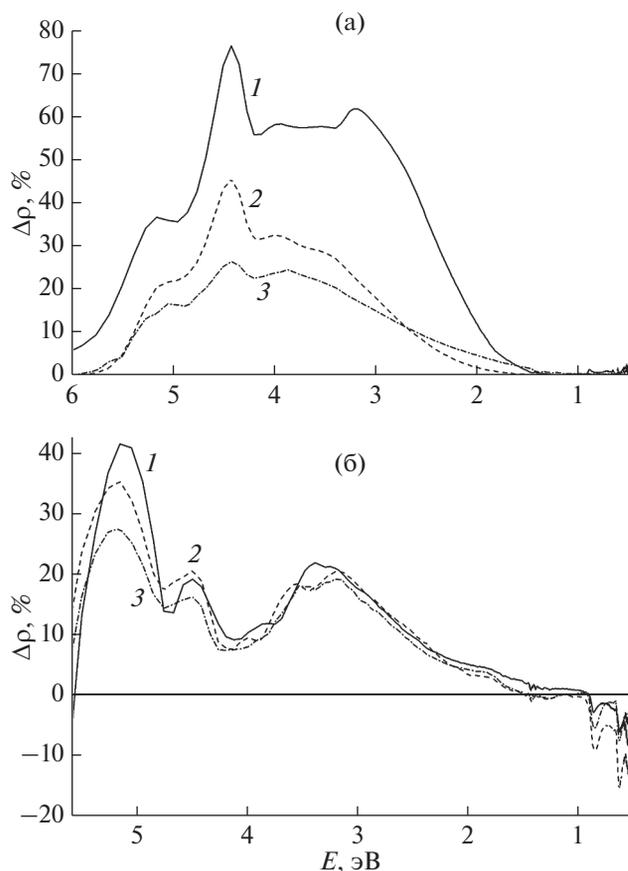


Рис. 4. Спектры наведенного поглощения: 1 – микро-частиц Al_2O_3 , 2 – наночастиц Al_2O_3 , 3 – полых частиц Al_2O_3 после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а); после облучения электронами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б).

области от 600 до 2500 нм значения коэффициента отражения почти совпадают со значениями до облучения. В области от 250 до 600 нм коэффициент отражения снизился на 40–45%. Однако после облучения электронами (рис. 3в), значения отражения в этой области остались прежними. Для полых и наночастиц Al_2O_3 увеличение коэффициента отражения на 10% произошло только в ближней ИК-области спектра.

Облучение протонами (рис. 4а) и электронами (рис. 4б) приводят к образованию спектров наведенного поглощения, наиболее интенсивная часть которых находится в области энергий от 2.5 до 5.5 эВ, обусловленных образованием центров окраски.

Интенсивность полос поглощения полых частиц практически в 3 раза меньше, чем у микро-частиц, что свидетельствует о малой концентрации радиационных дефектов в полых частицах Al_2O_3 .

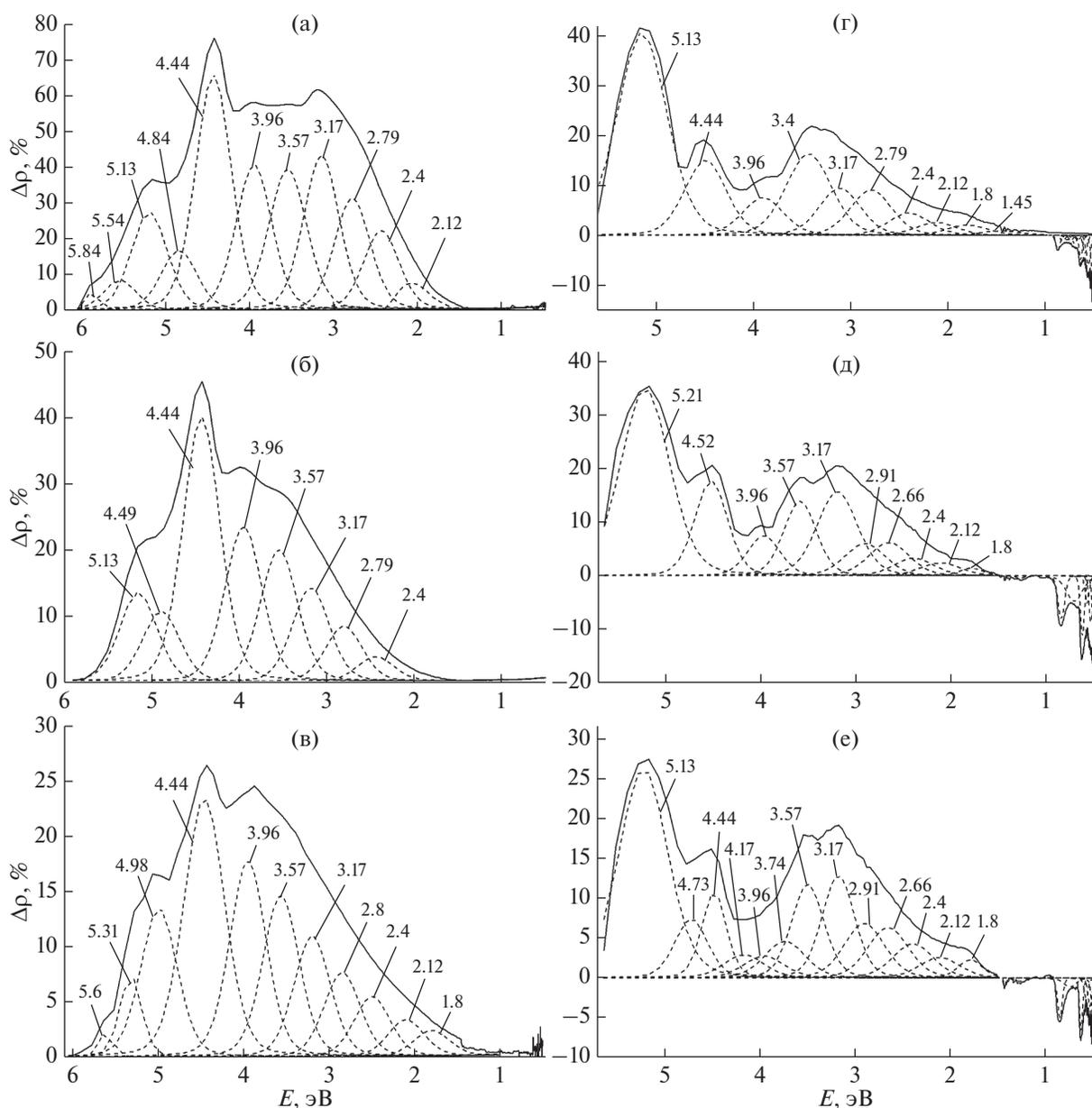


Рис. 5. Спектры наведенного поглощения: микрочастиц Al_2O_3 (а), наночастиц Al_2O_3 (б), полых частиц Al_2O_3 (в) после облучения протонами; микрочастиц Al_2O_3 (г), наночастиц Al_2O_3 (д), полых частиц Al_2O_3 (е) после облучения электронами, разложенные на индивидуальные полосы.

Из спектров наведенного поглощения полых, микро- и наночастиц, которые были разложены на элементарные полосы (рис. 5), регистрируется поглощение вблизи 5.13 эВ, интенсивность которого в спектре микропорошков после облучения протонами (рис. 5а) меньше по сравнению со значениями после облучения электронами (рис. 5г) на 15%. Однако для полос вблизи 4.44 и 3.96 эВ, интенсивность больше на 60 и 44% соответственно.

Спектры поглощения после облучения полых, микро- и наночастиц Al_2O_3 могут быть разложены на элементарные полосы вблизи значений энер-

гии фотонов, эВ: 5.54, 5.13, 4.84, 4.44, 4.17, 3.96, 3.74, 3.57, 3.17, 2.8, 2.4, 2.12, 1.8. Эти полосы могут быть обусловлены 5.13 – Al_i^{**} , 4.84 – F^+ -центр, 4.44 – O_i' , 4.17 и 3.96 – Al_i^* , 3.74 – V_{Al}'' , 3.57 и 3.17 – F_2^+ -центр, 2.8 – F_2^{2+} -центр, 1.8 – O_{sp}^* [16–30], природа остальных полос не установлена, либо может быть обусловлена переходами между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями. Тем не менее, принимая во внимание полуширину предыдущих пиков, были установлены положения других полос поглощения. По-

лоса поглощения 3.4 эВ проявляется только для микрочастиц после облучения электронами, полосы 2.91 эВ – только у нано- и полых частиц после облучения электронами (рис. 5д, 5е). Полоса вблизи 1.45 эВ регистрируется у микрочастиц Al_2O_3 в положительной и для полых частиц в отрицательной области спектра после облучения электронами. Увеличение радиационной стойкости полых частиц Al_2O_3 преимущественно обусловлено уменьшением концентрации центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду по сравнению с микрочастицами. Так, площадь полосы для O_i' полых частиц меньше на 35 и на 60% после облучения протонами и после воздействия электронами на 55 и 57% по сравнению с наночастицами и микрочастицами соответственно. Площадь полос Al_i^* после облучения протонами для микрочастиц больше на 39 и 56% по сравнению с нано- и полыми частицами, после облучения электронами на 21 и 64%.

Полосы с энергиями 5.8 и 5.54 эВ проявляются только после облучения протонами, после облучения электронами полос с этими энергиями ни для одного типа частиц не выявлено. При облучении электронами отличие в концентрации F_2^+ -центров (3.17 эВ) и F_2^{2+} -центров (2.8 эВ) составляет примерно 10%, что характерно как для микрочастиц, так и для полых частиц. Тогда как при воздействии протонами можно наблюдать увеличение концентрации F_2^+ -центров (3.17 эВ) относительно F_2^{2+} -центров (2.8 эВ) на 28% для микрочастиц, а для полых частиц такое увеличение составляет – 30%.

Различные моды ОН-групп и хемосорбированных газов определяют поглощение в ближней ИК-области спектров. В спектрах после воздействия ионизирующим излучением эти полосы имеют отрицательную интенсивность. Возникновение этого эффекта может быть связано с радиационным отбеливанием порошков и процессом десорбции молекул газов.

Таким образом, отражательная способность полых частиц практически во всей спектральной области, начиная с края основного поглощения и до 3 эВ, меньше, чем для микропорошков. Причиной этого является большая удельная поверхность полых частиц [31], что приводит к большой концентрации ненасыщенных связей и поверхностных дефектов, являющихся центрами поглощения квантов света в ближней инфракрасной области.

Высокая радиационная стойкость полых частиц определяется отсутствием среды для образования точечных дефектов внутри микросфер, в результате радиационные дефекты образуются на

поверхности, а не внутри самой частицы. Это приводит к небольшим ионизационным потерям и к малым концентрациям радиационных дефектов по сравнению с микро- и наночастицами. А также к способности восстановлению дефектов в тонком слое материала сразу после облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что отражательная способность полых частиц Al_2O_3 меньше отражательной способности микро- и наночастиц во всем спектральном диапазоне. Однако из полученных спектров наведенного поглощения следует, что при воздействии как протонами, так и электронами с энергией 100 кэВ флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в полых частицах Al_2O_3 образуется меньше радиационных дефектов, чем в микро- и наночастицах. Оценка радиационной стойкости полых частиц Al_2O_3 по концентрации наведенных центров поглощения показала их высокую радиационную стойкость по сравнению с микро- и нанопорошками, что обусловлено отсутствием материала в их объеме, в результате чего радиационные дефекты образуются на поверхности, а не внутри самой частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neshchimenko V.V., Chundong Li, Mikhailov M.M., Jinpeng Lv // Nanoscale. 2018. V. 47. № 10. P. 22335. <https://doi.org/10.1039/C8NR04455D>*
2. *Neshchimenko V.V., Chundong Li, Mikhailov M.M. // Dyes and Pigments. 2017. V. 145. P. 354. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1566-4>*
3. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Sokolovskiy A.N., Yurina V.Yu. // Prog. Org. Coat. 2019. V. 131. P. 340. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.001>*
4. *Iurina V.I., Neshchimenko V.V., Mikhailov M.M., Chundong Li // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2051. P. 020108. <https://doi.org/10.1063/1.5083351>*
5. *Anikin K.A., Borisov A.M., Zheltukhin A.V., Zhukov A.A., Savushkina S.V., Fedichkin I.D., Chernik V.N., Apelfeld A.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 3. P. 531. <https://doi.org/10.1134/S1027451018030229>*
6. *Batra I.P. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 5399.*
7. *Mo S.D., Xu Y.N., Ching W.Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1193.*
8. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichois M.C. // Handbook of Mineralogy. 1997. V. III. P. 628.*
9. *Surdo A.I., Pustovarov V.A., Kortov V.S., Kishka A.S., Zinin E.I. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.189>*
10. *Pujats A.V., Springis M.J., Valbis J.A. // Phys. Stat. Sol.(a). 1980. V. 62. № 1. P. 85. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210620162>*

11. *Zirour H., Izerrouken M., Sari A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 365. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.067>
12. *Tale I., Piters T.M., Barbosa-Flores M., Perez-Salas R., Springis M.* // Radiat. Prot. Dosim. 1996. V. 65. P. 235.
13. *Kristianpoller N., Rehavi A., Shmilevich A., Weiss D., Chen R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 343.
14. *Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Kaichev V.V., Rastorguev A.A., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N.* // Optical Materials. 2018. V. 75. P. 757. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.04027>
15. *Popov A.I., Lushchik A., Shablonin E., Vasil'chenko E., Kotomin E.A., Moskina A.M., Kuzovkov V.N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 433 P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.07.036>
16. *Levy P.* // Phys. Rev. 1961. V. 123. № 4. P. 1226.
17. *Arnold G.W., Compton, W.D.* // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 66.
18. *Kotomin E.A., Popov, A.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 1.
19. *Kristianpoller N., Rehavi A., Shmilevich A., Weiss D., Chen R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 343.
20. *Lee K.H., Crawford J.H.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1979. V. 19. P. 3217.
21. *Aluker E.D., Gavrilov V.V., Chernov S. A.* // Phys. Status Solidi B. 1992. V. 171. № 1. P. 283.
22. *Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 91. P. 258.
23. *Gangwar J., Gupta B.K., Tripathi S.K., Srivastava A.K.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 32. P. 13313. <https://doi.org/10.1039/c5nr02369f>
24. *Pustovarov V.A., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Smirnova T.P., Yelissejev A.P.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 6319. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.014>
25. *Wang L., Zhang L.D., Wang J.H., Feng Y.J., Feng K.M., Yang J.J., Liu N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 600. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.073>
26. *Watcharatharapong T., T-Thienprasert J., Limpijum-nong S.* // Integrated Ferroelectrics. 2014. V. 156 № 1. P. 79. <https://doi.org/10.1080/10584587.2014.906290>
27. *Caulfield K.J., Cooper R., Boas J.F.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 55.
28. *Perevalov T.V., Tereshenko O.E., Gritsenko V.A., Pustovarov V.A., Yelissejev A. P., Park C., Lee C.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 1. P. 1350. <https://doi.org/10.1063/1.3455843>
29. *Pustovarov V.A., Aliev V.S., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Eliseev A. P.* // Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP). 2010. V. 111. № 6. P. 989. <https://doi.org/10.1134/s1063776110120113>
30. *Stashans A., Kotomin E., Calais J.-L.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1994. V. 49. № 21. P. 14854. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.14854>
31. *Arnal P.M., Comotti, M., Schüth, F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 8224.
32. *Wang Y.W., Tseng, W.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 92. P. 32.
33. *Serebryakova M.A., Zaikovskii A.V., Sakhapov S.Z., Smovzh D.V., Sukhinin G.I., Novopashin S.A.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 108. P. 1314. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.098>
34. *Абраимов В.В., Негода А.А., Завалишин А.П., Колыбаев Л.К.* // Косм. наука технол. 1995. Т. 1 № 2. С. 76.

Optical Properties and Radition Stability of Al₂O₃ Micro-, Nanoparticles and Microspheres

V. I. Iurina^{1,*}, V. V. Neshchimenko^{1,**}, Li Chundong²

¹*Amur State University, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

²*Harbin Institute of Technology, Harbin, 150000 China*

*e-mail: viktoriy-09@mail.ru

**e-mail: vItaIy@mail.ru

A comparative analysis of the diffuse reflection spectra in the region from 200 to 2500 nm and their changes after irradiation with protons and electrons with an energy of 100 keV of aluminum oxide microspheres and micro-, nanoparticles has been carried out. It has been established that the concentration of intrinsic absorption centers in the microspheres is higher compared to micro- and nanoparticles, while the concentration of induced absorption centers is lower.

Keywords: aluminum oxide, microspheres, diffuse reflectance spectra, irradiation, protons, electrons.