

УДК 538.958

Гамза Даниил КонстантиновичАмурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия**Нещименко Виталий Владимирович**Амурский государственный университет
г. Благовещенск, РоссияE-mail: vtaly@mail.ru**Gamza Daniil Konstantinovich**Amur State University
Blagoveshensk, Russia**Neshchimenko Vitaly Vladimirovich**Amur State University
Blagoveshensk, RussiaE-mail: vtaly@mail.ru**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА,
ОБРАБОТАННЫХ УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ****RADIATION STABILITY OF HOLLOW TITANIUM DIOXIDE PARTICLES
MODIFIED BY UV IRRADIATION**

Аннотация. Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения в области от 200 до 2500 нм и их изменений после облучения протонами с энергией 100 кэВ сплошных и полых микрочастиц диоксида титана, обработанных и не обработанных УФ-облучением. Установлено, что концентрация собственных центров поглощения в полых частицах больше по сравнению со сплошными частицами, а концентрация центров наведенного поглощения – меньше. Обработка порошков-пигментов обоих типов УФ-облучением приводит к уменьшению концентрации радиационных дефектов.

Abstract. Comparative analysis of the diffuse reflectance spectra in the range from 200 to 2500 nm and their changes after irradiation by 100 keV protons of solid and hollow titanium dioxide microparticles treated and not treated by UV irradiation was carried out. It has been established that the concentration of intrinsic absorption centers in hollow particles is higher compared to solid particles, while the concentration of induced absorption centers is lower. Treatment of pigment powders of both types by UV irradiation leads to a decrease in radiation defects concentration.

Ключевые слова: диоксид титана, полые частицы, спектры диффузного отражения, облучение, протоны.

Key words: titanium dioxide, hollow particles, diffuse reflectance spectra, irradiation, protons.

DOI: 10.22250/20730268_2022_97_35

Введение

Развитие космической техники ставит задачи по созданию и исследованию новых материалов с высокими рабочими характеристиками. Это относится и к получению новых порошков-пигментов с высокой отражательной способностью, которые могут быть использованы для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. В системе пассивного терморегулирования используются в основ-

ном лакокрасочные покрытия, что актуализирует исследования, направленные на повышение радиационной стойкости самих покрытий и их пигментов. Одним из широко используемых пигментов является диоксид титана.

В спектрах поглощения диоксида титана из-за значительного различия в величинах энергии ионизации полосы поглощения дефектов катионной подрешетки расположены на границе ультрафиолетовой и видимой областей и в видимой области, полосы поглощения анионных вакансий расположены в ближней ИК-области [1-6]. Поэтому влияние каких-либо воздействий на энергетическое состояние этого оксида можно хорошо проследить по изменению концентрации дефектов катионной и анионной подрешеток. В спектрах поглощения диоксида титана полосы дефектов катионной и анионной подрешеток образуют одну интегральную полосу с максимумом при комнатной температуре в области 410-440 нм, которая с увеличением концентрации дефектов и их агрегации расширяется и смещается в низкоэнергетическую область. Это в свою очередь влияет на интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения и его изменение при воздействии ионизирующих излучений. Одним из способов уменьшения концентрации радиационных дефектов в пигментах является использование частиц с развитой поверхностью, в том числе микросферы, в которых отсутствует материал внутри частицы. Однако в таких частицах следует ожидать высокой концентрации собственных дефектов, сократить которую можно, используя обработку порошков УФ-облучением. Облучение пигментов ультрафиолетом в атмосфере может быть более эффективным способом повышения фото- и радиационной стойкости. При такой обработке на поверхности и вблизи нее могут происходить следующие процессы: фотодесорбция химически сорбированных газов и органических загрязнений и очистка поверхности; фотодесорбция физически сорбированных газов; диссоциация и возбуждение молекул кислорода в газовой фазе вблизи поверхности пигмента; диффузия атомарного кислорода в объем пигмента.

Целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа спектров поглощения в области 0.5-6 эВ и их изменений после облучения протонами сплошных и полых микрочастиц диоксида титана, модифицированных и не модифицированных УФ-облучением.

Эксперимент

Полые частицы диоксида титана получают следующим методом: в 100 мл дистиллированной воды добавляют 5 мл тетрабутоксид титана (ТВОТ) и 25 мл 98% этанола. Раствор мешают на магнитной мешалке в тefлоновом стакане в течение 10 мин. Получают мутно-белый раствор, куда добавляют 5 г NH_4HCO_3 гидрокарбоната аммония. Тefлоновый стакан плотно закрывают и помещают в автоклав. Далее автоклав помещают в сушильный шкаф и нагревают при температуре свыше 160°C в течение 6 часов. После образцы остужают при комнатной температуре. Несколько раз промывают этанолом и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 80°C в атмосфере воздуха, до полного испарения жидкости. На выходе получается белый сыпучий порошок.

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе OXFORD MX2600FE. Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD ($V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, $\text{CuK}\alpha = 1.5405$) методом Дебая – Шеррера. Определение фазового состава и расчет параметров ячейки производили в программе MDI Jade 5.0 XRD. Образцы для регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ) приготавливали прессованием порошков под давлением 1 МПа в подложке диаметром 17 мм, высотой 4 мм, со временем выдержки 2 мин. Облучение осуществляли в вакууме $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па, флюенсом протонов $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} с энергией $E = 100$ кэВ при плотности потока $\phi = 1 \cdot 10^{12}$ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Облучение УФ осуществлялось излучением ртутно-кварцевой лампы высокого давления мощностью 250 Вт в течение 1 часа. Спектры поглощения α_λ

рассчитывали по измеренным в области 200-2500 нм спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 950 (диаметр интегрирующей сферы 150 мм, шаг 5 нм/с) спектрам диффузного отражения (ρ_λ).

Результаты и обсуждение

Из полученных на растровом электронном микроскопе микрофотографий установлено (рис.1), что характерный размер сплошных частиц – от 600 до 1000 нм. Синтезированные полые частицы имеют сферическую форму размером от 100 до 2000 нм. Выход частиц сферической формы составляет порядка 90 %, остальные частицы либо скреплены между собой, либо являются обломками сфер. Рентгеноструктурный анализ показал (рис.2), что исследуемые сплошные и полые частицы имеют одинаковую симметрию кристаллической решетки – анатаз.

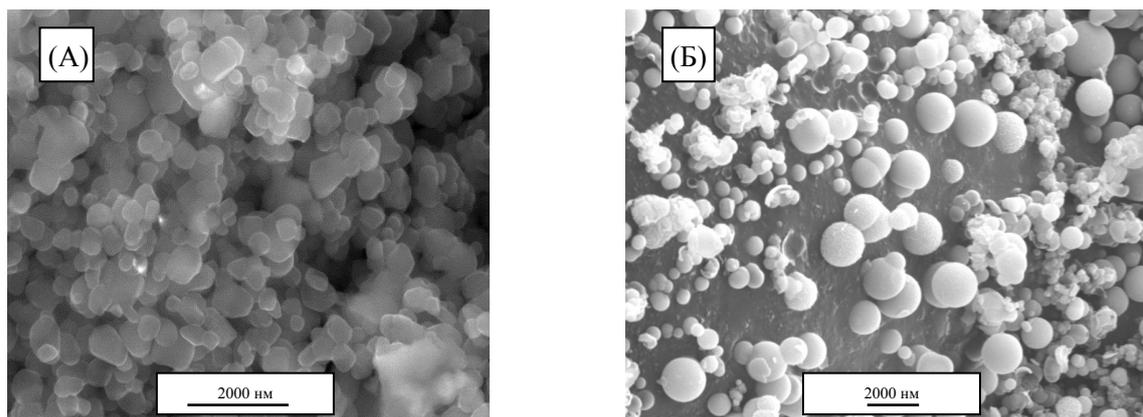


Рис. 1. Микрофотография сплошных (А) и полых (Б) микрочастиц диоксида титана.

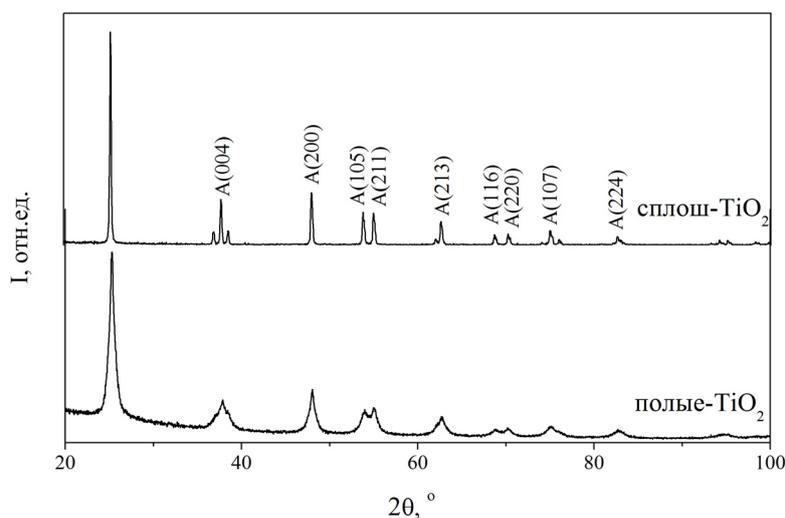


Рис. 2. Рентгенограмма сплошных и полых (Б) микрочастиц диоксида титана.

Из полученных спектров диффузного отражения следует (рис.3), что коэффициент отражения (ρ_λ) для сплошных и полых частиц TiO_2 свыше 90 % – в области от 500 до 1500 нм. В ближней ИК-области у сферических частиц регистрируются пики резкого уменьшения коэффициента отражения, что обусловлено наличием хемосорбированных газов, поглощающих в этой области спектра. У сплошных частиц такие пики имеют малую интенсивность. Вблизи значений 1190, 1430, 1780, 1940 и 2270 нм дают поглощение различные овертоны ОН-групп. В УФ-области регистрируется смещение края фундаментального поглощения в коротковолновую область. Для сплошных частиц увеличение коэффициента отражения имеет выраженный крутой подъем, а для полых частиц такое изменение носит плавный характер.

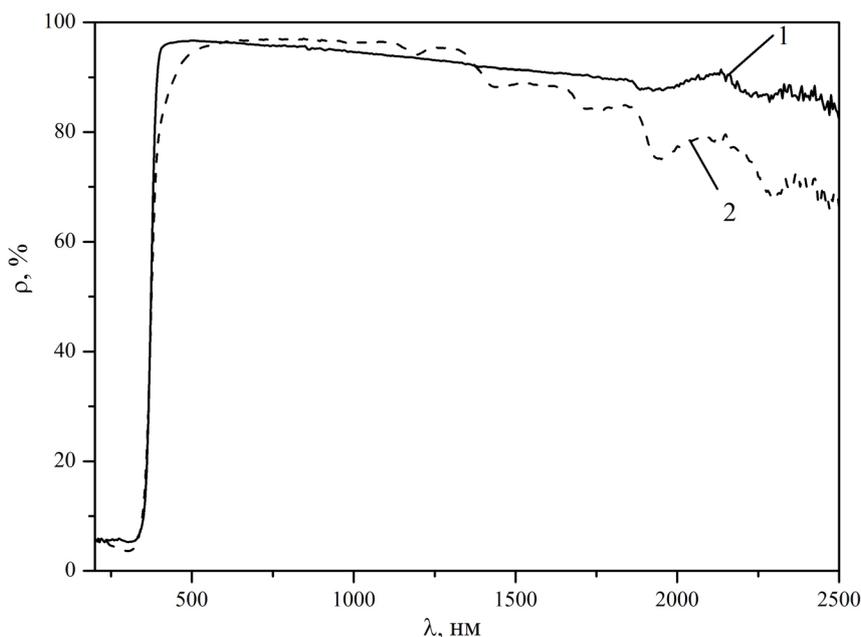


Рис. 3. Спектры диффузного отражения необлученных сплошных (1) и полых (2) микрочастиц диоксида титана.

После облучения порошков протонами с энергией 100 кэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в разностных спектрах диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ – спектры диффузного отражения до и после облучения соответственно), являющимися спектрами наведенного поглощения, в области от 3.5 до 0.5 эВ.

В спектрах $\Delta\rho_E$ после облучения протонами сплошных частиц поглощение регистрируется по всему спектру (рис.4) и имеет два пика – вблизи значений 3,08 и 1,5 эВ. Интенсивность полосы в видимой области спектра для сплошных частиц составляет 30 %, для полых – 35 %. Тогда как в ближней ИК-области ситуация обратная: наибольшая интенсивность в анализируемой области спектра характерна для сплошных частиц и составляет 24 %, для полых частиц интенсивность существенно ниже и равна 5 %.

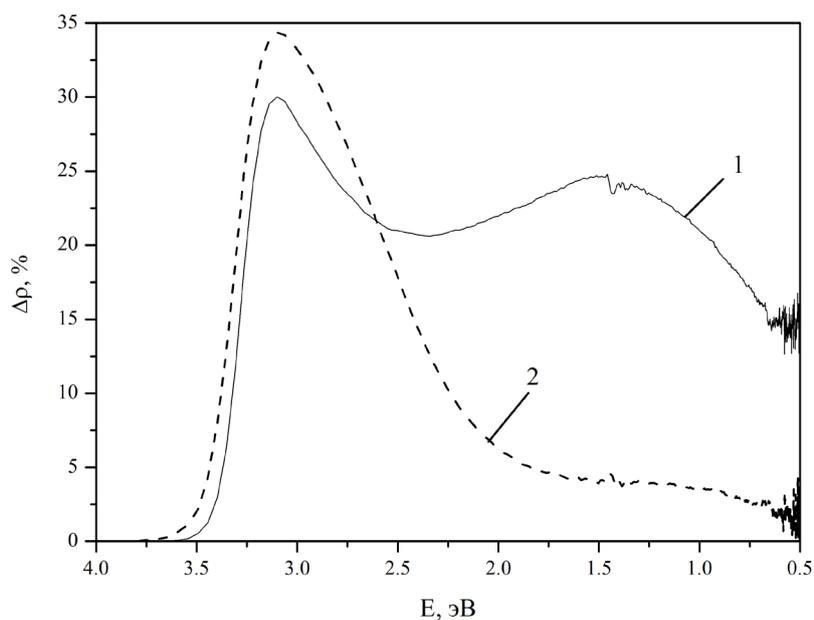


Рис. 4. Спектры поглощения наведенного протонами 100 кэВ сплошных (1) и полых (2) микрочастиц диоксида титана.

В спектрах $\Delta\rho_E$ сплошных и полых частиц, обработанных УФ-облучением, после облучения протонами регистрируется уменьшение интенсивности значений $\Delta\rho$ для всего спектрального диапазона (рис.5). Для сплошных частиц существенные изменения наблюдаются в ближней ИК-области спектра, где интенсивность $\Delta\rho_E$ сократилась от 24 % до 17 %. Для полых частиц существенные изменения, наоборот, регистрируются в видимой области спектра, где значения $\Delta\rho_E$ уменьшились от 35 % до 16 %. Это свидетельствует о том, что радиационная стойкость полых частиц была улучшена при обработке УФ-облучением.

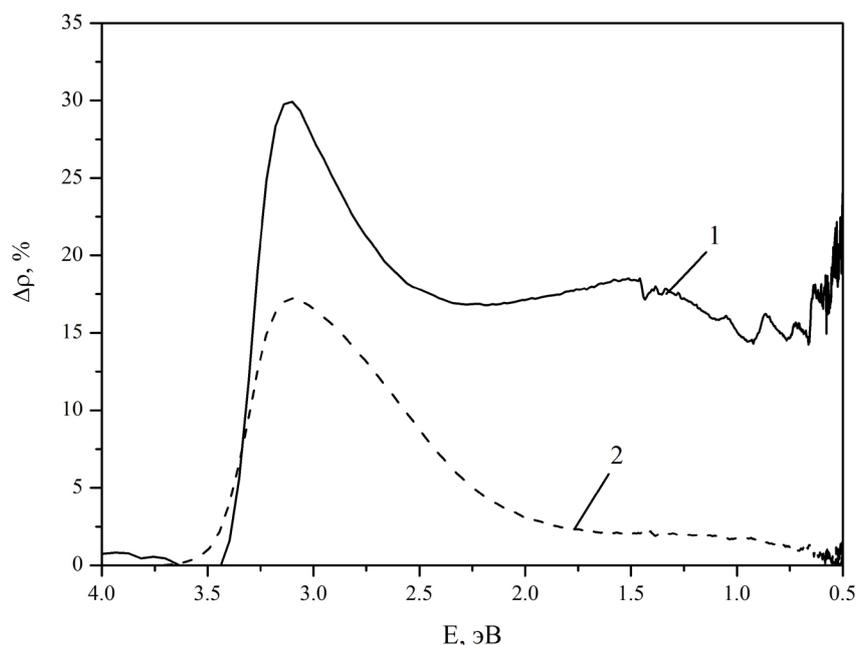


Рис. 5. Спектры поглощения наведенного протонами 100 кэВ сплошных (1) и полых (2) микрочастиц диоксида титана, модифицированных УФ-облучением.

Анализ интегральных полос согласно данным о положении центров поглощения в работах [6-8], показывает, что под действием ускоренных протонов в порошках диоксида титана в большей степени возникают отрицательно заряженные дефекты в ближней ИК-области вакансии титана, захватившие три или четыре электрона, а также нейтральные вакансии по кислороду. В УФ и видимой области спектра центрами поглощения являются междуузельный титан в различном зарядовом состоянии, а также междуузельный кислород с одним и двумя электронами и его вакансии по кислороду одно- и двухкратно положительно заряженные.

Воздействие облучения протонами обуславливает процессы ухода сначала поверхностного кислорода, а затем и кислорода решетки, что сопровождается появлением анионных вакансий и междуузельного титана в различном зарядовом состоянии. Помимо значительного уменьшения концентрации катионных вакансий, происходит увеличение междуузельных дефектов катионной подрешетки в облученных сплошных и полых частицах. Это проявляется в больших значениях интенсивности полосы в УФ-области в спектрах поглощения порошков. Существенное увеличение дефектов катионной подрешетки при малой концентрации дефектов анионной подрешетки в полых частицах может быть следствием следующих процессов.

В самих полых частицах центрами рекомбинации электронов и дырок являются поверхности сферы, поэтому образованные облучением электроны и дырки рекомбинируют на различных находящихся на поверхности стоках. Это приводит к тому, что кислород не уходит из кристаллической решетки и концентрация анионных вакансий не увеличивается, не увеличивается и интенсивность полос поглощения вакансий по кислороду.

Поскольку полые частицы обладают большей удельной поверхностью и концентрация собственных дефектов решетки на поверхности у них выше, чем в сплошных частицах, то в них будет большая концентрация междоузельных атомов титана (Ti_i^X), ионизация которых при облучении приводит к образованию ионов титана. Аналогичная ситуация и с вакансиями титана. Поэтому появляются полосы поглощения как атомов и ионов титана, так и вакансий титана в различном зарядовом состоянии. Эти полосы расположены в УФ- и видимой областях спектра и образуют суммарную полосу при 3 эВ.

Обработка сплошных и полых частиц УФ-облучением приводит к образованию электронно-дырочных пар, в результате чего в кристаллической решетке осуществляется перераспределение электронной плотности. В процессе воздействия квантов света с энергией $E > 3$ эВ происходит фотодесорбция физически и химически сорбированных газов. На поверхности полых частиц может возникать высокая концентрация вакансий по кислороду за счет удаления структурного кислорода O_o'' в вакуумный объем при воздействии УФ-облучения. Вследствие этого поверхность микросфер становится в большей степени положительно заряженной из-за высокой концентрации положительно заряженного структурного титана Ti_{Ti}''' и вакансий по кислороду V_o'' . Это приводит к электростатическому торможению высокоэнергетических протонов при взаимодействии с положительно заряженной поверхностью полых частиц.

Заключение

Выполненные исследования показали, что интенсивность поглощения в спектрах наведенного поглощения в полых частицах диоксида титана меньше, чем в сплошных частицах, в области от 0,5 до 2,5 эВ. Обработка УФ-облучением приводит к увеличению радиационной стойкости к воздействию протонов 100 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ как сплошных частиц, так и полых частиц диоксида титана. Причиной увеличения радиационной стойкости является наличие развитой поверхности у полых частиц, которая снижает вероятность образования сложных дефектов в микросферах. Облучение протонами показало большую радиационную стойкость полых частиц по сравнению со сплошными частицами. Это дает основание утверждать, что релаксация электронных возбуждений на развитой поверхности микросфер превалирует над всеми другими процессами, способствующими повышению концентрации дефектов и центров поглощения при облучении.

1. He, J., Behera, R.K., Finnis, M.W., Li, X., Dickey, E.C., Phillpot, S.R., Sinnott, S.B. Prediction of high-temperature point defect formation in TiO_2 from combined ab initio and thermodynamic calculations // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P.4325-4337.

2. Chena, J., Linb, L.-B., Jinga, F.-Q. Theoretical study of F-type color center in rutile TiO_2 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – Vol. 62. – P.1257-1262.

3. Edmund G. Seebauer, Meredith C. Kratzer. Charged point defects in semiconductors // *Materials Science and Engineering R*. – 2006. – Vol. 55. – P.57–149.

4. Neshchimenko, V.V., Li, C., Mikhailov, M.M. Radiation stability of TiO_2 hollow particles pigments and coatings synthesis by hydrothermal methods from TTIP // *Dyes and Pigments*. – 2017. – V.145. – P. 354-358.

5. Mikhailov, M.M., Neshchimenko, V.V., Yuryev, S.A. Optical properties and radiation stability of submicro- and nanopowders titanium dioxide measured in situ // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. – V.121. – P.10-15.

6. Mikhailov, M.M., Li, C., Neshchimenko, V.V. Optical property degradation of titanium dioxide micro- and nanopowders under irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – V. 333. – P.52–57.