

УДК 535.34

## ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{SiO}_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

© 2019 г. В. В. Нецименко<sup>1, \*</sup>, М. М. Михайлов<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Амурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

<sup>2</sup>Томский государственный университет управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

\*E-mail: vItaIy@mail.ru

\*\*E-mail: membrana2010@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 18.02.2019 г.

Принята к публикации 07.03.2019 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения и их изменений после облучения протонами с энергией 100 кэВ полых, микро- и нанопорошков  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ . Размер полых частиц достигал 5 мкм, удельная поверхность составляла от 32 до 57 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что полые частицы обладают большей радиационной стойкостью к воздействию протонов по сравнению с объемными частицами микронных размеров. Эффект определяется отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц, малыми ионизационными потерями и высокой способностью к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сфер.

**Ключевые слова:** оксид цинка, диоксид титана, диоксид кремния, полые частицы, оптические свойства, облучение.

**DOI:** 10.1134/S1028096019120239

### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы на основе оксидных порошков находят широкое применение для создания оптических устройств, используются в катализе, а также в покрытиях с высокой стойкостью оптических свойств к воздействию заряженных частиц [1–4]. Однако в кристаллитах оксидных материалов при длительном воздействии квантов света и ионизирующего излучения образуются центры окраски, обусловленные собственными дефектами, которые изменяют рабочие характеристики применяемых функциональных материалов. Поэтому важно исследовать влияния размерного эффекта на деградацию оптических свойств оксидных частиц под действием различных видов излучения.

Полые частицы, по сравнению с объемными, имеют следующие особенности: большую удельную поверхность, которая обуславливает нестехиометрию по составу; высокую свободную энергию поверхности, обеспечивающую большие движущие силы для диффузии дефектов; структурные искажения кристаллической решетки, вызванные размерным эффектом, определяют стабильность наноструктур; квантовую локализацию, определяющую иные электронные свойства

по сравнению с объемным материалом. Баланс этих свойств создает устойчивость оптических характеристик к действию ионизирующего излучения.

Целью настоящего исследования является сравнительный анализ спектров диффузного отражения и спектров наведенного поглощения полых, микро- и наноразмерных частиц  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  после облучения протонами.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые в работе микро- и нанопорошки  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  (фирма Aladdin Chemistry) имели высокую степень чистоты 99.8%. Полые частицы  $\text{ZnO}$  были получены гидротермическим методом из раствора, содержащего 2.5 моля  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 моль деионизированной воды и 7.5 моля  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , который был перелит в автоклав с тефлоновым стаканом и нагрет при температуре 180°C в течение 15 ч [5]. После синтеза порошки были промыты спиртом, высушены при 60°C на воздухе и термообработаны при температуре 650°C. Синтез полых частиц  $\text{TiO}_2$  осуществляли следующим образом: сначала компоненты смешивали при помощи магнитной мешалки в течение 30 мин в определенных мольных

пропорциях  $1(\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4) : 12((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}) : 43(\text{H}_2\text{O}) : 170(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , затем полученный раствор переливали в автоклав с тефлоновым стаканом, который нагревали температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение шести часов [6]. В результате получали раствор с белым осадком, который промывали несколько раз спиртом. Осадок сушили при температуре  $60^\circ\text{C}$  на воздухе без последующей термообработки. Полые частицы  $\text{SiO}_2$  были получены путем осаждения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  на твердые подложки в виде полистирольных шариков в растворе спирта и аммиачной воды с последующей термообработкой при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение трех часов.

Морфологию поверхности анализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), использовался сканирующий электронный микроскоп Helios NanoLab 660. Удельная поверхность, измеренная БЭТ-методом на приборе AutoSorb 6 ISA, составила для микрочастиц  $5\text{--}9\text{ м}^2/\text{г}$ , для нанопорошков –  $85\text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{ZnO}$ ),  $153\text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{TiO}_2$ ),  $244\text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{SiO}_2$ ); для полых частиц варьировалась в интервале от 32 до  $57\text{ м}^2/\text{г}$  (наименьшая соответствовала  $\text{ZnO}$ , наибольшая –  $\text{SiO}_2$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА,  $\text{CuK}\alpha$ ).

Спектры диффузного отражения получали на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 шагом  $5\text{ нм}/\text{с}$  в диапазоне  $250\text{--}2500\text{ нм}$ . Для подготовки образцов порошки смешивали с дистиллированной водой, паста была компактирована в стальные подложки высотой 4 и диаметром 17 мм, затем высушена при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

Облучение осуществляли протонами с энергией 100 кэВ, (флуенс  $5 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ ), плотностью потока  $1 \times 10^{12}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в вакууме  $5 \times 10^5\text{ Па}$ . Интегральный коэффициент поглощения рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены микрофотографии, полученные методом РЭМ, из которых следует, что при синтезе гидротермальным методом образуются полые частицы  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  сферической формы диаметром от 500 до 2000 нм, часть из которых образует агломераты. Выход частиц сферической формы составляет порядка 90%. Частицы  $\text{SiO}_2$ , синтезированные на основе полистирольных шариков, имеют сферическую форму различного размера до 5000 нм (рис. 3). Большая часть из них являются полыми, остальные представляют собой их обломки, а также частицы-шары, вероятно, образовавшиеся после термической обработки из

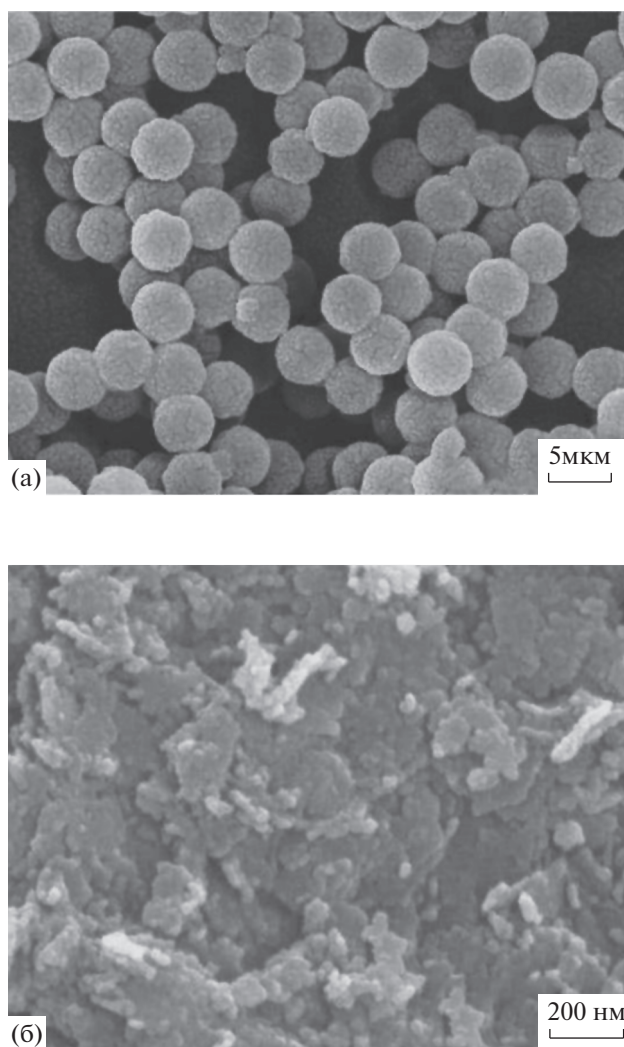
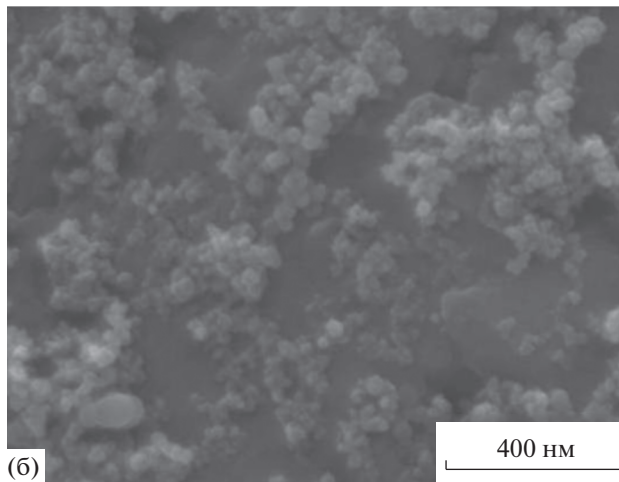
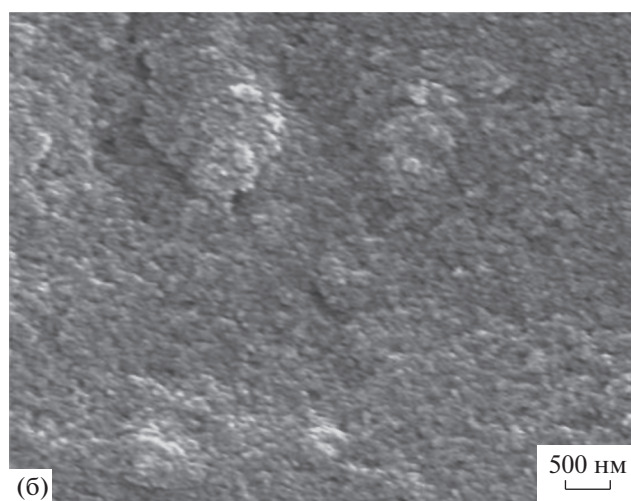
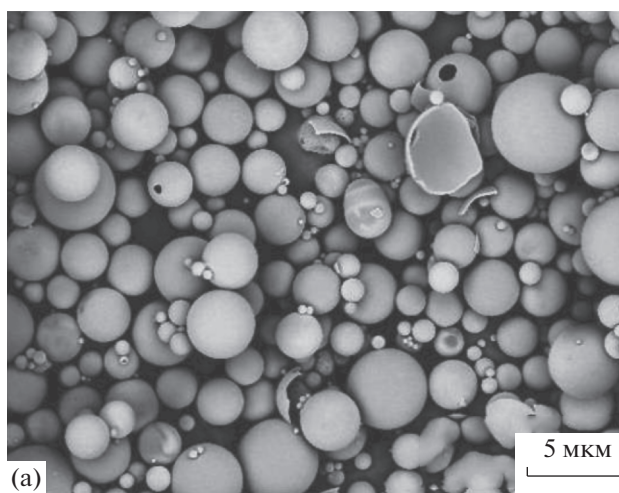
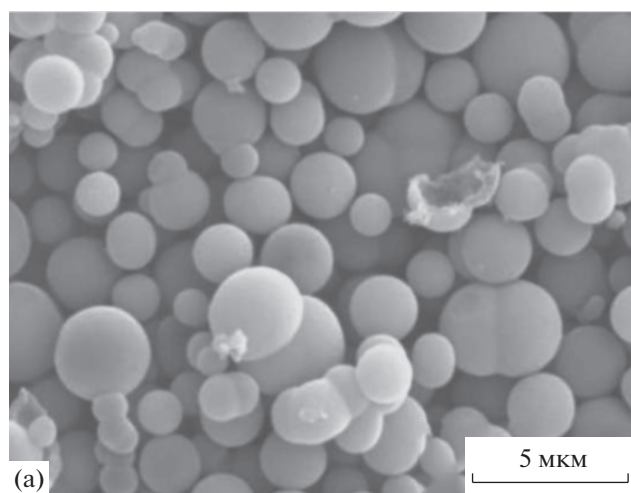


Рис. 1. РЭМ-изображение полых частиц (а) и наночастиц (б)  $\text{ZnO}$ .

полых частиц. Анализ микрофотографий нанопорошков  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  показывает наличие частиц со средним размером  $10\text{--}30\text{ нм}$ , которые связаны между собой.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 4), что при синтезе полых частиц  $\text{TiO}_2$  регистрируются пики, относящиеся к структуре анатаза ( $I41/amd$ ), аморфные фазы отсутствуют. Параметры элементарной ячейки составляют:  $a = 3.873 \pm 0.003\text{ \AA}$ ,  $c = 10.50 \pm 0.008\text{ \AA}$ . У микрочастиц они равны:  $a = 3.799 \pm 0.002\text{ \AA}$ ,  $c = 9.756 \pm 0.003\text{ \AA}$ . У наночастиц постоянная решетки  $a$  увеличивается до  $4.069 \pm 0.002\text{ \AA}$ , постоянная  $c$  наоборот уменьшается до  $9.452 \pm 0.003\text{ \AA}$ . Такие изменения постоянных решеток связаны с различными растягивающими напряжениями, обусловленными дефектами упаковки, и приводящими к неупругой деформации решетки. Для полых частиц такие искажения происходят вдоль оси  $c$ , для наноча-



**Рис. 2.** РЭМ-изображение полых частиц (а) и наночастиц (б)  $\text{TiO}_2$ .

**Рис. 3.** РЭМ-изображение полых частиц (а) и наночастиц (б)  $\text{SiO}_2$ .

стиц растягивающие напряжения действуют вдоль оси  $a$  [7].

Изменения постоянных решетки происходят и в nano- и в полых частицах оксида цинка (рис. 5). Структурный тип данных порошков – вюрцит (*P63mc*). Постоянные кристаллической решетки микрочастиц составляли:  $a = 3.249 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.205 \pm 0.004 \text{ \AA}$ . Для наночастиц установлено, что параметры  $a$  и  $c$  увеличиваются до  $3.2549 \pm 0.002 \text{ \AA}$  и  $5.2104 \pm 0.003 \text{ \AA}$  соответственно. Значения параметров решетки  $a$  и  $c$  для полых частиц располагаются в диапазоне между значениями для микро- и наночастиц.

Из рентгенограмм следует, что для микро-, nano- и полых порошков диоксида кремния в области  $21^\circ$  наблюдается размытый пик, что свидетельствующий об аморфной модификации  $\text{SiO}_2$  (рис. 6). Пики, указывающие на наличие кристаллических фаз диоксида кремния, отсутствуют.

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 7), что коэффициент отражения в УФ- и видимой областях достигает 90% для микро-, nano- и полых порошков  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ . Отражательная способность микропорошка выше, чем у nano- и полых порошков в области длин волн от края основного поглощения и до ближней ИК-области. Меньшее значение коэффициента отражения nano- и полых порошков обусловлено высокой концентрацией собственных дефектов в кристаллической решетке наноструктурированных частиц относительно микрочастиц. Вместе с тем, существует конкурирующий процесс увеличения отражения наночастицами, связанный с их рассеянием [8]. В ближней ИК-области коэффициент отражения  $\rho$  nano- и полых порошков существенно уменьшается по сравнению с микропорошками. Разность значений  $\rho$  достигает 15–40%, и

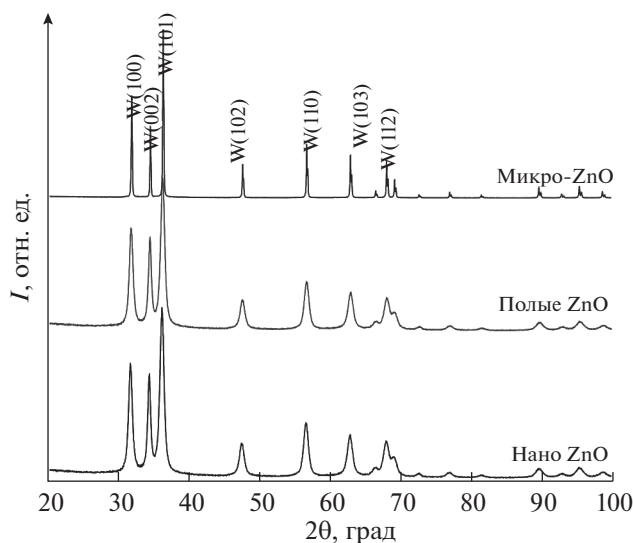


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограммы микро-, нано- и полых частиц  $\text{TiO}_2$ .

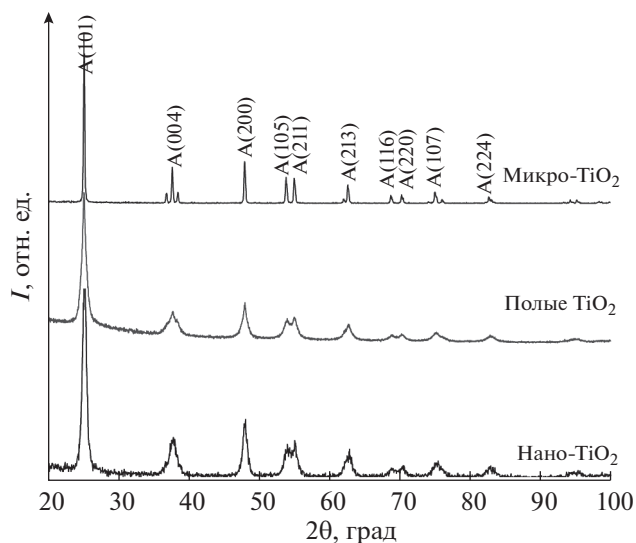


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограммы микро-, нано- и полых частиц  $\text{ZnO}$ .

определяется высокой концентрацией свободных носителей заряда и хемосорбированных газов, поглощающих в этой области спектра [9]. Эффект уменьшения коэффициента отражения в ближней ИК-области характерен для наночастиц  $\text{SiO}_2$ , тогда как для полых и микрочастиц поглощения в этой области отсутствует. Значения отражения для полых частиц в области свыше 400 нм на 5% больше по сравнению с микропорошками. В УФ-области для полых частиц регистрируется “провал” — уменьшение значений  $\rho$  до 40%.

Из спектров наведенного поглощения после облучения протонами ( $\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$ , где  $\rho_{\lambda 0}$  и  $\rho_{\lambda \Phi}$  соответствуют спектрам диффузного отражения до и после облучения) с энергией 100 кэВ, флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (рис. 8) порошков микро-, нано- и полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для порошков  $\text{ZnO}$  характерны полосы поглощения с высокой интенсивностью в области от 2 до 3.2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительная. Наибольшей интенсивностью полос обладают нанопорошки оксида цинка, наименьшей — микропорошки. Интегральная полоса поглощения для полых частиц смещена в красную область, интенсивность которой близко совпадает с полосой для микрочастиц.

После облучения порошков диоксида титана протонами в спектрах наведенного поглощения появляются полосы поглощения в видимой и ближней ИК-областях. В спектре микропорошков интенсивность полос поглощения в коротковол-

новой области больше по сравнению с интенсивностью полос в видимой и ближней ИК-областях. Отличительной особенностью этих спектров является то, что в спектрах поглощения порошков из нано- и полых частиц практически полностью отсутствует поглощение в ближней ИК-области, тогда как в спектрах микропорошков оно не только регистрируется, но и по абсолютной величине близко поглощению в УФ-области.

В спектрах наведенного поглощения диоксида кремния регистрируются хорошо разделенные полосы поглощения в коротковолновой области. Наименьшая интенсивность полос характерна

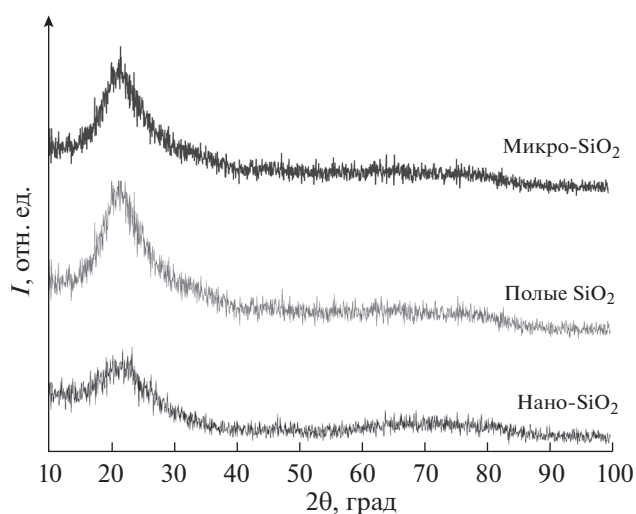


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограммы микро-, нано- и полых частиц  $\text{SiO}_2$ .

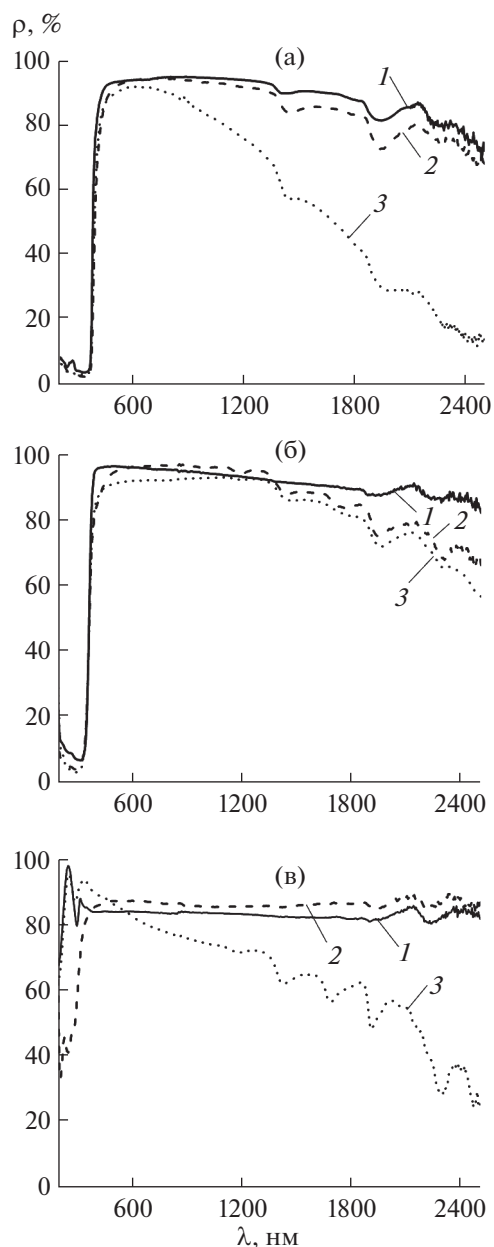


Рис. 7. Спектры диффузного отражения микро- (1), нано (3) и полых (2) частиц ZnO (а), TiO<sub>2</sub> (б) SiO<sub>2</sub> (в).

для полых частиц, наибольшая — для наночастиц. Интенсивность полос наночастиц SiO<sub>2</sub> выше по сравнению с интенсивностью нанопорошков ZnO и TiO<sub>2</sub>.

Из анализа спектров  $\Delta\rho_E$  облученных протонами порошков ZnO с зернами микронных размеров с учетом известных значений энергии полос поглощения собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах [10–15], следует, что основной вклад в поглощение вносят междуузельные ионы цинка  $Zn_i^+$ , кислородные вакан-

сии  $V_O^{\bullet}$ , вакансии цинка  $V_{Zn}^+$  и  $V_{Zn}^{2+}$ . Нанопорошки, облученные протонами, имеют сходный спектр  $\Delta\rho_E$  с микропорошками, но интенсивность полос в их спектрах выше. Как для микро-, так и для наноструктурированных частиц полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ имеют малую интенсивность. Эти полосы обусловлены междуузельным кислородом  $O_i^{\bullet}$  и  $O_i^X$  и вакансиями кислорода  $V_O^X$ .

Для TiO<sub>2</sub> поглощение в УФ-области определяется дефектами катионной подрешетки, в ближней ИК-области — дефектами анионной подрешетки [16–21]. После облучения нано- и полых частиц (в меньшей степени) образуются вакансии катионной подрешетки, к которым относятся вакансии  $V_{Ti}^{3+}$  и

$V_{Ti}^{4+}$ . При комнатной температуре им соответствуют полосы поглощения при 1.15 и 1.44 эВ. Такое заключение характерно не только для нанопорошков диоксида титана, оно справедливо и для порошков этого соединения микронных размеров, модифицированных наночастицами других соединений, а также обогащенных кислородом различными способами (обработкой тетра- и пероксоборатами и перекисями, обработкой ультрафиолетом в кислороде и в атмосфере) [22, 23]. Во всех этих случаях зарегистрировано существенно меньшая интенсивность полос поглощения дефектами катионной подрешетки по сравнению с полосами дефектов анионной подрешетки.

Энергетическое положение полос наведенного облучением поглощения в спектрах микро-, нано- и полых порошков SiO<sub>2</sub> одинаковое или очень близкое. В высокоэнергетической области спектров регистрируется полоса при значениях 5.96–6.02 эВ, обусловленная поверхностными центрами  $E_s'$  [24–30], и полоса при 5.46–5.48 эВ, определяемая либо вакансиями по кислороду ( $E_8'$ ), либо кислородными вакансиями, захватившими атомы водорода ( $E_\beta'$ ). В низкоэнергетической области спектров полосы поглощения при 4.45–4.5 эВ относят к поверхностным центрам  $E_s'$ .

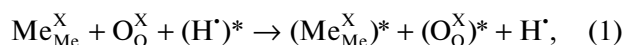
Полосу 3.75–3.85 эВ связывают с наличием примесей междуузельного хлора ( $Cl_{2int}$ ) или декоординированного германия ( $Ge_2^0$ ) [26], хотя рост концентрации такого рода примесных дефектов под действием излучения вызывает сомнение. Исходя из анализа спектров ЭПР [27], можно принять, что этот центр является диамагнитным, и наведенное облучением поглощение связано с радикалами  $\equiv Si-O-O-Si\equiv$ .

Низкоэнергетический край полосы поглощения наночастиц диоксида кремния сдвинут к 3.75–3.8 эВ, и заметный на нем выступ примерно

при 2.9–3.0 эВ позволяет полагать наличие еще одной полосы поглощения, которая может быть обусловлена поверхностными диоксасилиреновыми группами ( $\equiv\text{Si}-\text{O}$ )<sub>2</sub>Si(O<sub>2</sub>) [26]. Это подтверждается результатами по фотолюминесценции наночастиц диоксида кремния, в которых показано, что максимум полос излучения соответствует 2.41 эВ и связан с диоксасилиреновыми группами. Принимая во внимание сдвиг Стокса для диоксида кремния (0.5 эВ), можно полагать, что полоса поглощения вблизи 2.9 эВ соответствует этому дефекту.

Во всей области спектра коэффициент поглощения нанопорошков значительно больше коэффициента поглощения микропорошков. Такое соотношение связано с поглощением дефектами, расположенными на поверхности и представляющими собой локализованные на границе твердого тела атомы трехкоординированного кремния с неспаренными электронами, концентрация которых на развитой поверхности нанопорошков 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  $E_{\beta}^{\prime}$ -центров.

Дефектообразование при облучении протонами оксидных порошков обусловлено радиационным повреждением, которое определяется как минимум двумя процессами. Первый – это ионизационный механизм, характерный для поверхностного слоя, когда протон с большой энергией налетает на межатомную связь, разрушает ее, захватывает электрон и образует два ионизированных атома:



где  $\text{Me}_{\text{Me}}^{\text{X}}$ ,  $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$  – атомы катионов и кислорода в узлах решетки;  $(\text{H}^{\bullet})^*$ ,  $\text{H}^{\bullet}$  – ускоренный и термолизованный протон.

На поверхности возможны также случайные процессы выбивания слабо связанного кислорода с образованием анионных вакансий. При этом протон также осуществляет захват электрона. Выбитый кислород производит вторичные атомные столкновения. Второй процесс первичного радиационного повреждения (наравне с происходящим первым) происходит в объеме поликристалла. Он осуществляется преимущественно за счет выбивания атомов из узлов с образованием вакансий по следующим реакциям:

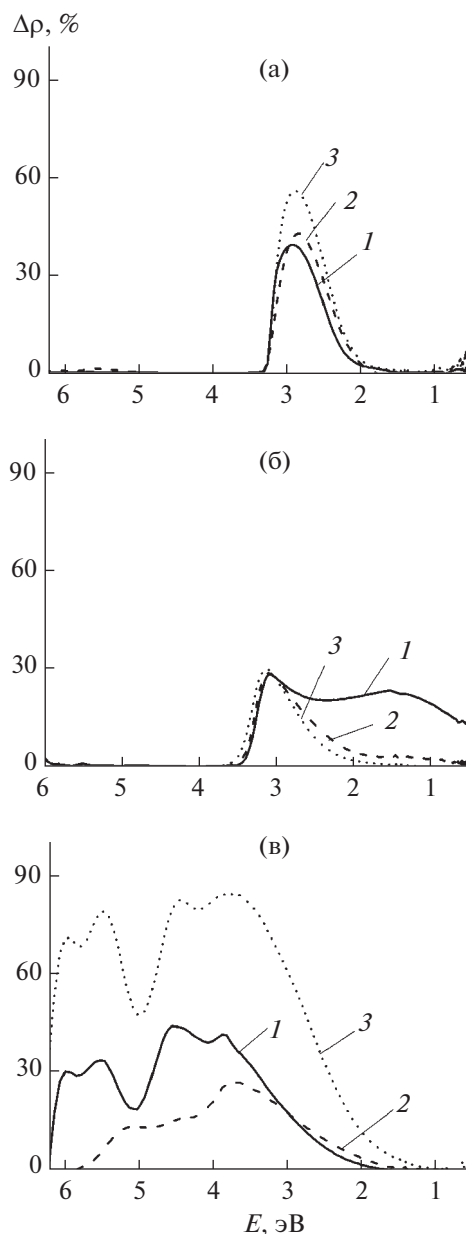
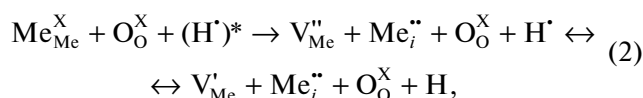
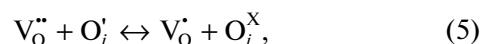
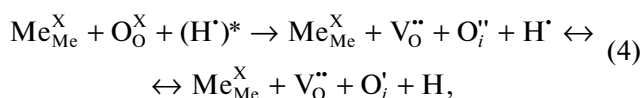
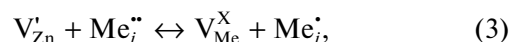
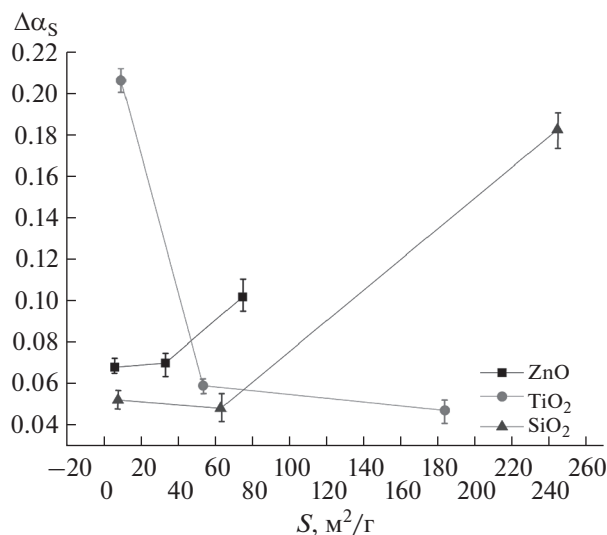


Рис. 8. Спектры наведенного поглощения микро- (1), нано (3) и полых (2) частиц ZnO (а), TiO<sub>2</sub> (б) SiO<sub>2</sub> (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуэнсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .



Термализованный водород и кислород могут диффундировать из решетки к поверхности поликристалла с последующей десорбцией. Оставшиеся после этого этапа дефекты являются рав-



**Рис. 9.** Зависимость изменения интегрального коэффициента поглощения  $\Delta\alpha_S$  от удельной поверхности микро-, нано- и полых частиц ZnO, TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

новесными и могут сохраняться длительное время. Эти дефекты будут определять оптические свойства облученного порошка. Термализованные протоны могут взаимодействовать с вакансиями цинка или междоузельным кислородом и образовывать устойчивые дефекты ( $V_{\text{Me}}-\text{H}$ ).

С физической точки зрения оценку оптических свойств также удобно проводить по интегральному коэффициенту поглощения солнечного излучения  $\alpha_S$ , поскольку полосы поглощения дефектов в порошках ZnO, TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> располагаются в различных областях спектра. Радиационную стойкость удобно оценивать по изменению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\Delta\alpha_S$ ). Из полученных зависимостей  $\Delta\alpha_S$  от удельной поверхности микро-, нано- и полых частиц ZnO, TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  следует (рис. 9), что с увеличением удельной поверхности частиц ZnO и SiO<sub>2</sub> радиационная стойкость падает, тогда как для частиц TiO<sub>2</sub> наблюдается обратный эффект. Для диоксида кремния радиационная стойкость по значениям  $\Delta\alpha_S$  полых частиц выше, чем для остальных типов и видов порошков. Хотя площадь полос поглощения данных образцов и их интенсивность выше, чем у полых и наночастиц TiO<sub>2</sub>. Указанные выше порошки, судя по  $\Delta\alpha_S$  и интенсивности полос  $\Delta\rho$ , обладают большей радиационной стойкостью из исследуемых материалов.

Повышенная радиационная стойкость к действию протонов полых частиц по сравнению с

микрочастицами, по всей видимости, связана с тем, что в данных частицах вероятность образования радиационных дефектов в объеме сферических частиц мало из-за отсутствия материала внутри полых частицы. Такие структуры также будут обладать малыми ионизационными потерями и высокой способностью к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сферы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что отражательная способность порошков из нано- и полых частиц ZnO, TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> во всей области спектра от 200 до 2500 нм меньше, чем у микропорошков. Причиной уменьшения отражательной способности является меньший размер зерен и большая удельная поверхность наноструктурированных порошков. Увеличение удельной поверхности приводит к более высокой концентрации ненасыщенных связей и поверхностных дефектов, которые ведут себя как центры фотонного поглощения. Уменьшение размеров частиц приводит к уменьшению рассеяния фотонов.

Установлено, что полые частицы обладают большей радиационной стойкостью к воздействию протонов по сравнению с объемными частицами микронных размеров. Более высокая радиационная стойкость при облучении протонами полых частиц по сравнению с микропорошками обусловлена релаксацией первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц и малыми ионизационными потерями.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 1.8575.2017/8.9 Министерства образования и науки РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tonon C., Duvignacq C., Teyssedre G., Dinguirard M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 124.
2. Awasthi V., Kumar Pandey S., Verma S., Mukherjee S. // J. Luminescence. 2016. V. 180. P. 204.
3. Goel S., Sinha N., Yadav H., Joseph A.J., Kumar B. // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2017. V. 91. P. 72.
4. Galstyan V., Comini E., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 14239.
5. Yan C., Xue D. // J. Alloy. Compd. 2007. V. 431. P. 241.
6. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M. // Dyes and Pigments. 2017. V. 145. P. 354.
7. Kahoulia M., Barhoumia A., Bouzida A., Al-Hajryb A., Guermazja S. // Superlattices and Microstructures. 2015. V. 85. P. 7.

8. Ван де Хюлт Г. Рассеяние света малыми частицами / Под ред. Соболева В.В. М.: Изд-во Иностранная литература, 1961. С. 537.
9. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. С. 416.
10. Erhart P., Albe K., Klein A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 205203(1).
11. Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245202(1).
12. Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafellici M.Jr., Davolos M.R. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 749.
13. Hu J., Pan B.C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 154706(1).
14. Sun Y., Wang H. // Physica B. 2003. V. 325. P. 157.
15. Lin B., Fu Z., Jia Y. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 943.
16. Haowei Peng // Physics Letters A. 2008. V. 372. P. 1527.
17. Naichang Yu, Halley J.Woods // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 4768.
18. Nowotny J. // Energy Environ. Sci. 2008. V. 1. P. 565.
19. He J., Behera R.K., Finnis M.W., Li X., Dickey E.C., Phillpot S.R., Sinnott S.B. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 4325.
20. Chena J., Lin L.-B., Jing F.-Q. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2001. V. 62. P. 1257.
21. Mikhailov M.M., Sokolovskii A.N. // J. Spacecrafts and Rockets. 2006. V. 43. P. 451.
22. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 8. 72.
23. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. // Известия вузов. Физика. 2007. № 7. С. 90.
24. Zatsepin A.F., Kortov V.S., Biryukov D.Y. // Radiation Effects and Defects in Solids. 2002. V. 157. P.
25. Boscaino R., Cannas M., Gelardi F.M., Leone M. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 1996. V. P. 373.
26. Skuja L. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. P. 16.
27. Nishikawa H., Watanabe E., Ito D., Ohki Y. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 179.
28. Pantelides S.T., Lu Z.-Y., Nicklaw C., Bakos T., Rashkeev S.N., Fleetwood D.M., Schrimpf R.D. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 217.
29. Radtsig R.A.B., Senchenya I.N. // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 1849.
30. Chavez J.R., Kara S.P., Vahneusden K., Brothers C.P., Pugh R.D., Singaraju B.K., Devine R.A.B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1997. V. 44. P. 1799.

## Features of Optical Properties Degradation of Hollow Particles TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub> under the Influence of Ionizing Radiations

V. V. Neshchimenko, M. M. Mikhailov

Reflectance spectra of ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> micro-, nano- and hollow powders after exposure to 100 keV protons were analyzed at wavelengths between 250 to 2500 nm. Hollow particles have up to 5 μm in size with a specific surface area of 32 to 57 m<sup>2</sup>/g. It has been established that hollow particles have greater radiation stability to protons exposure than microcrystal particles. The effect is due to the absence of radiation defects in the volume of spherical particles, with low ionization losses and a high ability to relax radiation defects in a thin layer of the sphere.

**Keywords:** zinc oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, hollow particles, optical properties, irradiation.