



UDC: 535.361

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МИКРОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

Рахматуллаев Илёс Арзимуродович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник;
e-mail: ilyoss@rambler.ru;
ORCID: 0000-0002-2348-7099;

Турсункулов Ойбек Муйдинович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник;
e-mail: oybtm09@gmail.com;
ORCID: 0000-0003-0034-6645;

Назаров Хамдам Турсункулович,
кандидат физико-математических наук,
заведующий лабораторией;
e-mail: nazarov1111@mail.ru

Центр передовых технологий
при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан

Давронов Маъмуржон Хамроевич,
ассистент,
e-mail: mamurjon-88-88@mail.ru;

Курбонов Абдулла Кенжаевич,
доктор философии (PhD) по физико-математическим наукам,
заведующий кафедрой;
e-mail: abdulla101926@mail.ru

Каршинский государственный университет

Тукфатуллин Оскар Фаритович,
доктор философии (PhD) по техническим наукам,
старший научный сотрудник
Физико-технического института
Академии наук Республики Узбекистан;
e-mail: oskar.tukfatullin@gmail.com;
ORCID: 0000-0001-6197-7884

Рахматуллаев Мубин Рахманович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник;



Институт ионно-плазменных и лазерных технологий
Академии наук Республики Узбекистан;
e-mail: mubinmr@mail.ru

Аннотация. Методами сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии исследованы морфология поверхности и структурные свойства микропорошков диоксида титана. Возбуждение спектров комбинационного рассеяния осуществлялось зеленой линией лазера на парах меди ($\lambda = 510,6$ нм), работающем в импульсно-периодическом режиме. Исследовались порошки, состоящие из плотноупакованных частиц сферической формы размерами 29-63 мкм. Регистрируемые спектры комбинационного рассеяния порошков диоксида титана характеризовались аномально большой интенсивностью, что связывалось с пленением возбуждающего излучения в минирезонаторах кюветах. Обнаружено, что в микропорошках диоксида титана в минирезонаторных кюветах (фотонных ловушках) наблюдается эффект «комбинационной опалесценции», приводящей к резкому (на 5-6 порядков) возрастанию интенсивности спектров комбинационного рассеяния в порошке. Установлено, что интенсивность рамановской линии оптических фононов при моде E_{g1} (144 см^{-1}) более чем в 1000 раз превышает интенсивность спектров комбинационного рассеяния микропорошков TiO_2 , зарегистрированных при обычных условиях (в цилиндрической кювете с большим диаметром). Высокая эффективность преобразования возбуждающего излучения в сигнал спектра комбинационного рассеяния объясняется большим значением полного пути, который фотон возбуждающего излучения проходит в дисперсной среде, находящейся в фотонной ловушке. Разработанный оригинальный метод усиления слабых сигналов спектров комбинационного рассеяния на основе минирезонаторов (фотонных ловушек) открывает большие перспективы для регистрации слабых сигналов вторичного излучения порошков неорганических и органических веществ, а также для создания малогабаритных лазерных анализаторов химических соединений, необходимых для решения многих прикладных задач.

Ключевые слова: диоксид титана, порошок, лазер, сканирующая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света, элементный анализ.

МИКРО ЎЛЧАМЛИ ТИТАН ДИОКСИДИ КУКУНЛАРИНИНГ СИРТ МОРФОЛОГИЯСИ ВА СТРУКТУРА ХУСУСИЯТЛАРИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ

Рахматуллаев Илѐс Арзимуродович,
физика-математика фанлари доктори,
етакчи илмий ходим;

Турсункулов Ойбек Муйдинович,
физика-математика фанлари номзоди,
катта илмий ходим;

Назаров Хамдам Турсункулович,
физика-математика фанлари номзоди,
лаборатория мудири

Ўзбекистон Республикаси Инновацион ривожланиш вазирлиги хузуридаги
Илғор технологиялар маркази



Давронов Маъмуржон Хамроевич,
ассистент;

Курбонов Абдулла Кенжаевич,
физика-математика фанлари бўйича (PhD) фалсафа доктори,
кафедра мудири

Қарши давлат университети

Тукфатуллин Оскар Фаритович,
техника фанлари бўйича (PhD) фалсафа доктори,
Физика-техника институти катта илмий ходими;

Рахматуллаев Мубин Раҳманович,
физика-математика фанлари номзоди,
катта илмий ходим,
Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси
Ион-плазма ва лазер технологиялари институти

Аннотация. Мақолада сканерли электрон микроскопия ва Раман спектроскопияси усуллари билан титан диоксиди микро ўлчамли қуқунларининг сирт морфологияси ва структура хусусиятлари тадқиқ қилинган. Ёруғликнинг комбинацион сочилиши спектрлари импульс-даврийли режимда ишлайдиган мис бугларидаги лазернинг яшил нури ($\lambda = 510,6$ нм) орқали уйғотилган. Тадқиқ қилинган қуқунлар сферик шакллардаги маълум ўлчамли (29-63 мкм) зич қадоқланган заррачалар кўринишига эга бўлган. Қайд қилинган титан диоксиди қуқунларида ёруғликнинг комбинацион сочилиши спектрлари ўта катта интенсивликка эга бўлиб, минирезонаторли кюветаларда уйғотувчи нурнинг қамалиши билан бевосита боғлиқдир. Минирезонаторли кюветалар (фотонли тузоқлар) ичига жойлаштирилган микро ўлчамли титан диоксидлари қуқунларида ёруғликнинг комбинацион сочилиши спектрлари интенсивликларининг кескин (5-6 тартибгача) ошиб кетиши – қуқунларда “комбинацион опалесценция” эффекти кузатишган. Eg1 (144 см⁻¹) моддада оптик фонларнинг раман линияси интенсивлиги одатдаги шароитлар (катта диаметрли цилиндрик кюветалар)-да микро ўлчамли TiO₂ қуқунларида кузатиладиган ёруғликнинг комбинацион сочилиши спектрлари интенсивликларига нисбатан 1000 баробар кучли бўлиши қайд этилган. Уйғотувчи нурланишининг ёруғлик комбинацион сочилиши сигналига ўта самарали айланиши сабаби фотонли тузоқда жойлашган дисперсли муҳитда уйғотувчи нур фотонининг катта тўлиқ йўл босиб ўтиши билан боғлиқлиги орқали тушунтирилган. Минирезонаторлар (фотонли тузоқлар) асосида ёруғликнинг комбинацион сочилиши спектрлари суст сигналларини кучайтириши учун ишлаб чиқилган ушбу оригинал усул муҳим ноорганик ва органик моддалар қуқунларидаги иккиламчи нурланишининг суст сигналларини қайд этиши ҳамда кўп амалий масалалар ечишда, кимёвий бирикмаларни таҳлил этишида зарур бўлган кичик ўлчамли лазерли анализаторларни яратиши учун улкан истиқболли имкониятлар яратади.

Калим сўзлар: титан диоксиди, қуқун, лазер, сканерли электрон микроскопия, ёруғликнинг комбинацион сочилиши, элемент таҳлил.



STUDY OF SURFACE MORPHOLOGY AND STRUCTURAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE MICROPOWDERS

Rakhmatullaev Ilyos Arzimurodovich,
Doctor of Sciences in Physics and Mathematics,
Leading Researcher;

Tursunkulov Oybek Myudinovich,
Doctor of Philosophy (Ph.D.) in Physics and Mathematics,
Senior Researcher;

Nazarov Hamdam Tursunkulovich,
Doctor of Philosophy (PhD) in Physics and Mathematics,
Head of Laboratory

Center for Advanced Technologies under the
Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan

Davronov Mamurjon Khamroevich,
Assistant;

Kurbonov Abdulla Kenjaevich,
Doctor of Philosophy (Ph.D.) in Physics and Mathematics,
Head of Department

Karshi State University

Tukfatullin Oskar Faritovich,
Doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences, Senior Researcher
Physicotechnical Institute of the Academy of Sciences of the
Republic of Uzbekistan

Rakhmatullaev Mubin Rakhmanovich,
Doctor of Philosophy (PhD) in Physics and Mathematics, Senior Researcher
Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Abstract. *The surface morphology and structural properties of titanium dioxide micro-powders have been investigated by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The Raman scattering was excited by the green line of a copper vapor laser ($\lambda = 510.6$ nm) which operates in a repetitively pulsed mode. Powders, consisting of close-packed particles in the form of spherical particles of specified sizes (29-63 μm), were investigated. The recorded Raman spectra of titanium dioxide powders were characterized by an anomalously high intensity, which was associated with trapping of exciting radiation in the mini-resonators of the cells. It was found that in titanium dioxide micro-powders in mini-resonator cells (photon traps), the effect of “combination opalescence” is observed, leading to a sharp (by 5–6 orders of magnitude) increase in the Raman scattering intensity within the powder. It was revealed that the intensity of the Raman line of optical phonons at the E_{g1} mode (144 cm^{-1}) is more than 1000 times higher than the one of the Raman spectra of TiO_2 micro-powders recorded under normal conditions (in a cylindrical cell*



with a large diameter). The high conversion efficiency of the exciting radiation into the Raman signal is explained by the large value of the total path that the exciting radiation photon travels in the dispersed medium in the photon trap. The developed original method for amplifying weak Raman signals based on mini-resonators (photon traps) opens up great prospects for recording weak signals of secondary radiation of powders of important inorganic and organic substances, as well as for creating small-sized laser analyzers of chemical compounds necessary for solving many applied problems.

Keywords: titanium dioxide, powder, laser, scanning electron microscopy, Raman scattering, elemental analysis.

Введение

В настоящее время порошки диоксида титана (TiO_2) широко применяются в различных отраслях промышленности (изготовление лакокрасочных изделий, целлюлозно-бумажное производство, катализ, косметическая промышленность, медицина и др.). Широкое применение связано с уникальным комплексом свойств TiO_2 . В частности, оксиды титана, в основном в виде наиболее часто встречающихся форм рутила ($I4_1/amd$) и анатаза ($P4/mnm$) [1, с. 26], отличаются высокой каталитической и биологической активностью и считаются перспективными материалами для осуществления искусственного процесса фотосинтеза [2, с. 4]. Кроме того, в последние годы проводятся исследования по их использованию в качестве фотопреобразователей солнечных батарей [3, с. 4; 4, с. 64-66]. Но наибольшее по объему применение они нашли в качестве пигментов бытовых красок [3, с. 4; 5, с. 2891-2959]. Известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т. д.) TiO_2 в значительной степени зависят от метода его получения [6, с. 118].

Рамановская спектроскопия как мощный инструмент исследования микроструктуры ультрадисперсных материалов является многообещающим методом исследования микро- и нанопорошков TiO_2 [7, с. 365]. Оценка изменения размеров колебательных спектров (комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасного излучения (ИК)) представляет собой привлекательный подход в исследованиях микро- и нанокристаллического TiO_2 , поскольку не только позволяет улучшить понимание процессов, про-

исходящих в подобных системах, но также поможет найти практическое применение колебательной спектроскопии как доступного и эффективного метода для изучения кристаллической структуры и размера кристаллитов. В последние годы с помощью Рамановской спектроскопии были исследованы порошки TiO_2 [8, с. 74305; 9, с. 184302]. Влияние размерных эффектов на спектры КР были исследованы в работах [10, с. 75-78; 11, с. 134102]. Однако в этих работах изменения в спектрах КР нанокристаллического анатаза интерпретировались по-разному.

Но несмотря на большое количество литературных данных по исследованию TiO_2 , тем не менее отсутствуют данные по комплексному изучению различных физических свойств микропорошков TiO_2 , что является актуальной задачей. Например, слабо изучены вопросы по влиянию размеров частиц на оптические свойства порошков. К настоящему времени отсутствуют данные о закономерностях и особенностях формирования спектров КР микропорошков TiO_2 в фотонных ловушках [12, с. 430; 13, с. 176-217; 14, с. 104; 15, с. 1468-1469].

В связи с этим целью настоящего исследования является комплексное изучение морфологии и структурных свойств микропорошков TiO_2 методами сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии.

Материалы и методы исследования

Микропорошки TiO_2 произведены на Санкт-Петербургском заводе «Красный химик» (марка ОСЧ 7-3). Морфология поверхности и элементный анализ микропорошков TiO_2 изучались с помощью сканирующего



электронного микроскопа SEM – EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия). Измерения проводились в режиме детектирования вторичных электронов (SED). Элементный состав на локальном участке определялся с помощью энергодисперсионного элементного анализатора марки AZtec (Oxford Instruments, Великобритания).

В процессе изучения элементного состава получены электронные фотографии интересующих локальных участков, процентное соотношение элементов, характерное для данных участков, а также спектральные распределения. Особенность методики изучения образцов посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) заключается в следующем. Для проведения процесса пробоподготовки на предметный столик СЭМ устанавливался держатель из металлического сплава, поверх которого приклеена алюминиевая фольга с двухсторонней клеевой поверхностью. На эту фольгу наносились исследуемые порошки, после чего предметный столик устанавливался в рабочую камеру микроскопа, из которой откачивался воздух для создания вакуума. В ходе измерения подавалось ускоряющее напряжение (ЭНТ – Extra High Tension) 20 кВ.

Рабочее расстояние (WD-working distance) составляло 8,5 мм. Изображения были получены в масштабе 20 мкм с помощью программного обеспечения SmartSEM.

Для регистрации спектров КР использовалась волоконно-оптическая методика (рис. 1). В качестве источника возбуждения использовался лазер на парах меди (1), генерирующий излучение в видимой области спектра с длинами волн 510,6 и 578,2 нм. Генерация осуществлялась в монохроматическом режиме ($\lambda = 510,6$ нм), при этом желтая линия ($\lambda = 578,2$ нм) была подавлена фильтром. Возбуждающее излучение лазера (1) с помощью световода (5) направлялось внутрь кюветы с образцом (4). Вторичное излучение (ВИ) входило в другой световод (5) диаметром 100 мкм и направлялось к входной щели волоконно-оптического миниспектрометра (6). С миниспектрометра цифровая информация о спектре ВИ (в частности, КР) посредством USB-кабеля (7) передавалась на компьютер (8). Средняя мощность излучения лазера 10 Вт. Излучение генерируется в импульсно-периодическом режиме с большой частотой следования (10^4 Гц) коротких (20 нс) импульсов генерации с пиковой мощностью 10^5 Вт.

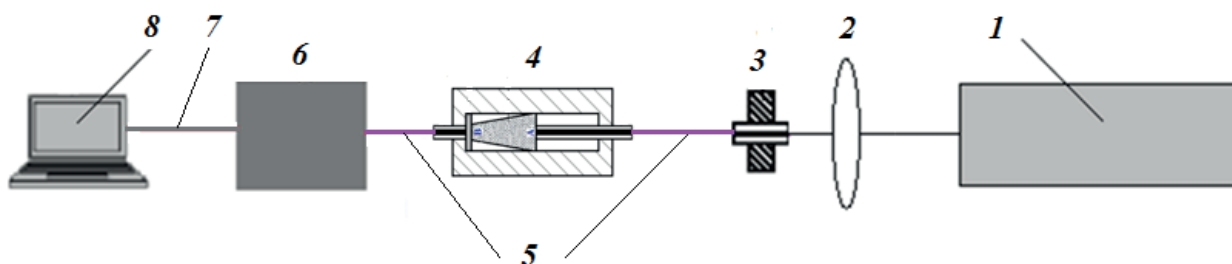


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – лазер на парах меди; 2 – собирающая линза; 3 – держатель световода;
4 – минирезонаторная кювета (фотонная ловушка) с порошком;
5 – кварцевые световоды; 6 – миниспектрометр FSD-8;
7 – USB-кабель; 8 – компьютер

Для усиления сигнала КР в порошках нами были изготовлены специальные конструкции различных типов металлических кювет. Минирезонаторные кюветы различных видов представляют собой фотонные ловушки, т. е. кюветы, в которых излучение

претерпевает многократное отражение и рассеяние. Кюветы имели диаметр капилляра 1,5-3 мм и длину 20-50 мм (рис. 2). Эти минирезонаторные кюветы впервые были разработаны нами, и на данное устройство был получен патент на изобретение [16, с. 34].



Рис. 2. Минирезонаторные кюветы с образцами

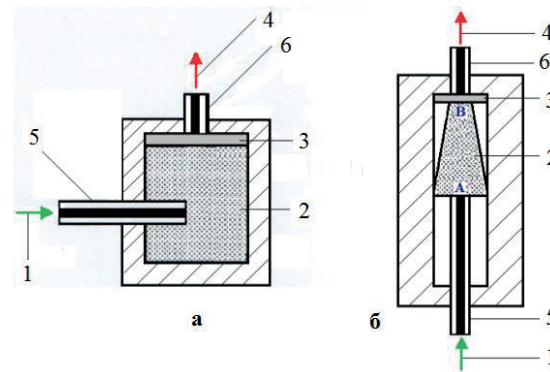


Рис. 3. Устройство минирезонаторной кюветы (фотонной ловушки) с цилиндрическим (а) и конусным (б) резонаторами: 1 – возбуждающее излучение; 2 – исследуемое вещество (порошок); 3 – абсорбционный светофильтр; 4 – вторичное излучение; 5 – входной световод; 6 – выходной световод

Использование устройства позволило реализовать «мягкий» режим возбуждения порошка лазерным излучением, обеспечить проведение многократных измерений образцов без их деструкции. Кюветы использовались для работы по схеме «на просвет». Для метода «на просвет» оказалось возможным регистрировать КР без использования каких-либо фильтров, т. к. при этом лазерное излучение сильно ослаблялось на выходе из кюветы из-за процессов многократного рассеяния в порошке. Кювета выполнена в форме замкнутой полости с двумя отверстиями для ввода возбуждающего (первичного) и вывода ВИ. Идея использования фотонных ловушек (рис. 3) состоит в том, что значительная часть доли первичного (лазерного) света, попадая в ловушку, переходит во ВИ. В корпусе фотонной ловушки была вырезана полость, являющаяся рабочим объемом и заполняемая исследуемым порошком. Было установлено, что конусообразная полость оказалась самым оптимальным вариантом для усиления сигналов КР (рис. 3, б). Кроме того, разработанный нами малогабаритный портативный спектрометр [17, с. 2-3], работающий в автоматическом режиме, позволил уменьшать влияние фоновой засветки, увеличить точность измерения и регистрировать слабые

спектры КР порошкообразных образцов [18, с. 46-51].

Результаты и их обсуждение

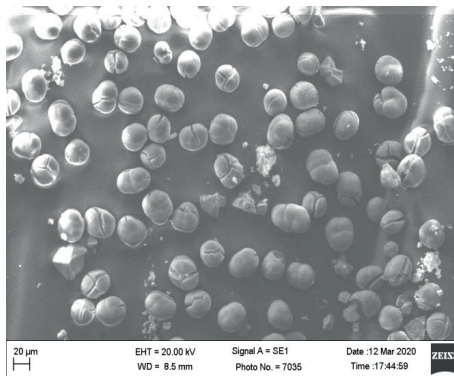
На рис. 4, а приведено изображение микропорошка TiO_2 , полученное на СЭМ. Образцы представляют собой образования в виде агломератов сферической формы с поперечными размерами от 29 до 63 мкм. Средний размер частиц по данным метода составлял 46 мкм. Результаты энергодисперсионных рентгеновских спектров (рис. 4, б), показывают процентное соотношение в изучаемых образцах элементов титана и кислорода, а также демонстрируют присутствие примесей кремния (Si – 1,6 %) и алюминия (Al – 0,8 %).

Спектры КР изученных порошков TiO_2 , имеющих в своем составе частицы различных размеров, представлены на рисунке 5. Исследуемые микрочастицы TiO_2 , присутствующие в порошках, имели сферическую форму (рис. 4, а). Из рисунка 5 видно, что спектры КР всех образцов практически совпадают, и интенсивность КР во всех образцах сравнима с интенсивностью возбуждающей линии лазера. Самые интенсивные сигналы КР наблюдаются для микропорошков TiO_2 , с размером 29 мкм (кривая 1). Это связано с тем, что при попадании в такие структуры возбуждающего излуче-

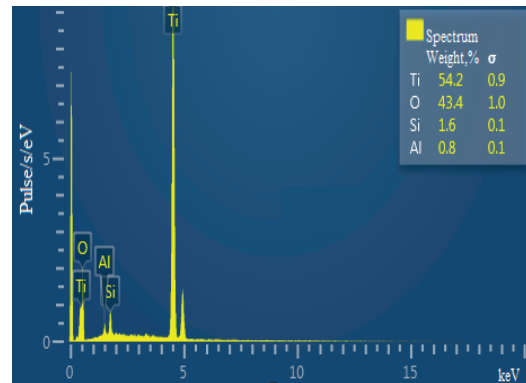


ния с длиной волны, меньшей размера микро-частиц, возможно пленение излучения

в результате многократного отражения от стенок микрорезонаторных кювет (рис. 3).



а



б

Рис. 4. СЭМ-изображение (а) и энергодисперсионные рентгеновские спектры (б) микропорошков TiO_2 с примесями кремния и алюминия

Как выяснилось из наших экспериментов, это приводит к возрастанию интенсивности КР в микрокристаллах TiO_2 , что позволило реализовать так называемый «эффект комбинационной опалесценции» [13, с. 176-217; 14, с.104; 18, с. 46-51; 19, с. 68-80] – явления, при котором большая часть квантов возбуждающего света преобразуется в кванты КР. Подобный резонаторный эффект может быть реализован для акустических и оптических фононов, соответствующих критическим точкам зоны Бриллюэна [12, с. 430]. Согласно литературным данным [1, с. 27; 6, с. 118; 20, с. 26-27; 21, с. 321-322],

в спектре КР анатаза можно наблюдать три E_g -пика, которые располагаются при 144, 197 и 639 cm^{-1} (они обозначены как $E_g(1)$, $E_g(2)$ и $E_g(3)$ соответственно), два B_{1g} -пика (399 и 519 cm^{-1}) и A_{1g} -пик (513 cm^{-1}). Пики, расположенные вблизи 513 и 519 cm^{-1} , разрешаются только при низкой температуре, а пик 197 cm^{-1} имеет относительно малую интенсивность. Наиболее информативным и самым интенсивным является пик 144 cm^{-1} (E_{g1}) [20, с. 26-27; 21, с. 321-322]. В нашем случае мы наблюдаем все пики, характерные для спектра КР анатаза при комнатной температуре.

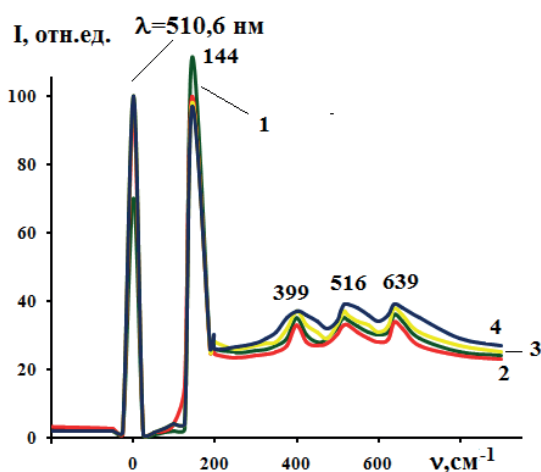


Рис. 5. Спектры КР микропорошков TiO_2 различных размеров при их возбуждении зеленой линией лазера на парах меди ($\lambda_{\text{возб}} = 510,6 \text{ нм}$): а) – $d_{\text{cp}} = 29 \text{ мкм}$; б) – $d_{\text{cp}} = 40 \text{ мкм}$; в) – $d_{\text{cp}} = 51 \text{ мкм}$; г) – $d_{\text{cp}} = 63 \text{ мкм}$ ($I_{\text{возб}} \sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$)

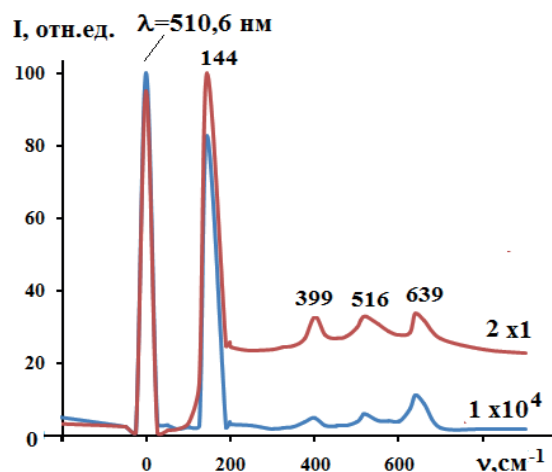


Рис. 6. Спектры КР микропорошков TiO_2 ($d_{\text{cp}} = 40 \text{ мкм}$) в цилиндрической кювете (1) и в резонаторной кювете (2) ($I_{\text{возб}} \sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$)



Как видно из рисунка 6, сигнал КР в резонаторной кювете почти в 1000 раз больше, чем в цилиндрической кювете с большим диаметром (спектры получены при одинаковых режимах регистрации). Кривая 1 соответствует цилиндрической кювете со сравнительным большим объемом (диаметр кюветы – 18 мм), а кривая 2 – минирезонаторной кювете (рис. 3, б), в которой диаметр капилляра составлял 3 мм. Перед щелью монохроматора был установлен светофильтр OG-1, ослабляющий возбуждающую линию лазера на парах меди ($\lambda_{\text{возб}} = 510,6$ нм) в 100 раз при полном пропускании сигнала КР на расстояние 800 см^{-1} от возбуждающей линии.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что в минирезонаторных кюветах (в фотонных ловушках) интенсивность КР микропорошков TiO_2 на выходе из кюветы резко возрастает (рис. 5 и 6). Наблюдается резкое возрастание относительной интенсивности КР в сравнении с интенсивностью возбуждающей (лазерной) линии. Это связано со значительным увеличением полного пути, который фотон возбуждающего излучения проходит в исследуемом веществе, за счет многократного отражения от стенок металлической кюветы и рассеяния на неоднородностях среды.

Отношение интенсивности КР $I_{\text{КР}}$ в спектре ВИ к интенсивности возбуждающего излучения $I_{\text{возб}}$ в однородной среде записывается в виде [15, с. 1468-1470; 18, с. 46-51]:

$$\frac{I_{\text{КР}}}{I_{\text{возб}}} = \sigma \cdot N \cdot L \cdot \delta\Omega \quad (1)$$

где σ – эффективное сечение КР ($\sigma \sim 10^{-28} \text{ см}^2$), N – концентрация частиц, L – путь, пройденный фотоном возбуждающего излучения в веществе, $\delta\Omega$ – телесный угол, в котором анализируется исследуемое излучение (угол сбора).

При исследовании веществ в обычных кюветах длиной ~ 1 см отношение интенсивности КР $I_{\text{КР}}$ в спектре ВИ к интенсивности возбуждающего излучения $I_{\text{возб}}$ при концентрации частиц $N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и угле сбора рассеянного излучения $\delta\Omega \approx 1$ ср составляет:

$$\frac{I_{\text{КР}}}{I_{\text{возб}}} = 10^{-6} \quad (2)$$

Таким образом, на выходе из кюветы с однородной средой интенсивность КР в миллион раз слабее интенсивности возбуждающего излучения. Для определения пути, который проходит фотон возбуждающего излучения в ультрадисперсной среде, было использовано приближение броуновского движения. Модель броуновского движения обычно применяется для описания хаотического теплового движения мельчайших частиц в жидкости. В работе в качестве броуновской частицы рассматриваются фотоны, траектории которых в ультрадисперсной среде формируются в результате многократного рассеяния на неоднородностях среды [15, с. 1468-1470; 18, с. 46-51]. В качестве длины свободного пробега $\Delta x_i = \Delta x$ фотона используется характерный размер оптических неоднородностей в ультрадисперсной среде. Полагая, что за некоторый промежуток времени $\Delta t_i = \Delta t$ фотон проходит расстояние Δx в произвольном направлении, можно записать значение квадрата окончательного удаления (l^2) фотона от исходного положения за n промежутков времени Δt :

$$l^2 = \sum_{i=1}^n (\Delta x_i^2) + \sum_{i=2}^n (2\Delta x_i l_{i-1} \cos \alpha_i), \quad (3)$$

где l_i – полное перемещение фотона за i промежутков времени Δt , α_i – угол между Δx_i и продолжением l_{i-1} . Учитывая, что фотон проходит за определенный промежуток времени Δt приблизительно одинаковое расстояние Δx (длина свободного пробега) в произвольном направлении и что $\cos \alpha_i$ равновероятно может иметь как положительный, так и отрицательный знак, поскольку значения углов α_i равновероятны, получим для среднего значения квадрата окончательного удаления ($\langle l^2 \rangle$):

$$\langle l^2 \rangle = n(\Delta x)^2, \quad (4)$$

Обозначим через t время, в течение которого произошло n перемещений Δx , измеренных через промежутки времени Δt , тогда:



$$n = \frac{t}{\Delta t}, \quad \langle l^2 \rangle = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} t. \quad (5)$$

Отсюда получаем для перемещения $l_0 = \sqrt{\langle l^2 \rangle}$ фотона за время t :

$$l_0 = \sqrt{\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}} \sqrt{t}. \quad (6)$$

При этом перемещение l_0 с одинаковой вероятностью может иметь любое направление в пространстве.

Таким образом, при рассмотрении данной модели можно полагать, что фотон, находившийся в начальный момент времени в определенной точке, через t секунд окажется вблизи поверхности шара радиусом $R = l_0$:

$$R = \sqrt{\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}} \sqrt{t}. \quad (7)$$

Отсюда путь, пройденный фотоном в веществе, равен:

$$L = tc = \frac{R^2 \Delta t}{(\Delta x)^2} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{R^2}{\Delta x}, \quad (8)$$

где c – скорость света в веществе.

Для фотонной ловушки, используемой в нашей работе, расстояние между входным и выходным торцами световодов, т. е. перемещение фотона в фотонной ловушке, равнялось $R = 1$ см. Длина свободного пробега фотона в ультрадисперсной среде может считаться сравнимой с размерами частиц, т. е. $\Delta x \approx 10^{-4}$ см. Тогда полный путь, пройденный фотоном возбуждающего излучения в фотонной ловушке, равен $L \approx 10^4$ см. В то же время при использовании фотонной ловушки телесный угол рассеянного излучения $\delta\Omega \approx 4\pi$. Такой выбор $\delta\Omega$ обусловлен тем, что возбуждающее излучение, попадая в фотонную ловушку, многократно отражается от ее стенок и поверхностей частиц ультрадисперсной среды.

Подставив полученные значения в (1), получим следующее:

$$\frac{I_{\text{КР}}}{I_{\text{возб}}} = 10^{-1}. \quad (9)$$

Таким образом, в результате использования разработанной фотонной ловушки контрастность КР на выходе из кюветы для микропорошков TiO_2 по сравнению с обычными типовыми кюветами возрастает на пять порядков. При этом наблюдается эффект комбинационной опалесценции, т. е. сигнал КР в спектре ВИ оказывается сравнимым по интенсивности с возбуждающим излучением.

Выводы

Таким образом, зарегистрированы КР-спектры микропорошков TiO_2 размером 29–63 мкм. Микрокристаллы диоксида титана, присутствующие в порошке, имеют вид сферической формы, т. е. являются оптическими и акустическими резонаторами. В наших исследованиях мы наблюдали все пики, характерные для спектра КР анатаза при комнатной температуре. Однако наиболее информативным и самым интенсивным является пик 144 см^{-1} (E_{g1}): интенсивность данного пика в спектрах КР микропорошков TiO_2 более чем в 1000 раз превышает интенсивность спектров КР микропорошков TiO_2 , зарегистрированных при обычных условиях (в цилиндрической кювете с большим диаметром). Это обусловлено многократным рассеянием возбуждающего излучения в минирезонаторах-кюветах, что можно классифицировать как явление комбинационной опалесценции.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что разработанный метод усиления слабых сигналов КР (на примере микропорошков TiO_2) на основе разработанных минирезонаторов (фотонных ловушек) открывает широкие возможности для создания в дальнейшем малогабаритных лазерных анализаторов химических соединений, необходимых для решения многих практических задач.



REFERENCES

1. Shul'ga Yu.M., Matyushenko D.V., Golyshev A.A., Shakhrai D.V., Molodets A.M., Kabachkov E.N., Kurkin E.N., Domashnev I.A. Issledovanie metodom kombinatsionnogo rasseyaniya fazovykh prevrashcheniina nostrukturnirovannogo anataza TiO_2 v rezul'tate udarnogo szhatiya [Research by the method of Raman scattering phase transformations nanostructured anatase TiO_2 as a result of shock compression]. *Pis'ma v ZHTF*, 2010, vol. 36, no. 18, pp. 26-31.
2. Gurov A.A. Formirovanie fazovogo sostava, mikrostrukturi i poverxnosti funktsionalnix materialov pri konsolidatsii nanoporoshka dioksida titana. Diss. kand. texn. nauk [Formation of phase composition, microstructure and surface of functional materials during consolidation titanium dioxide nanopowder. Ph.D. tech. sci. diss.]. Perm, 2018, 122 p.
3. Yuryev S.A. Opticheskie svoystva i radiatsionnaya stoykost poroshkov dioksida titana, modifitsirovannix nanochastisami oksidnix soedineniy. Diss. kand. texn. nauk [Optical properties and radiation stability of titanium dioxide powders modified with nanoparticles of oxide compounds. Ph.D. tech. sci. diss.]. Tomsk, 2015, 157 p.
4. Baraton M.I. Nano- TiO_2 for solar cells and photocatalytic water splitting: scientific and technological challenges for commercialization. *The Open Nanoscience Journal*, 2011, vol. 5, pp. 64-77.
5. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959.
6. Kiselyova E.S., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., Pozdeeva E.V., Zeylun V. Study of the composition and structure of titanium dioxide based coatings deposited by the method of reactive magnetic sputtering. *Letters on materials*, 2017, vol. 7, no. 2, pp. 117-119. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-2-117-119.
7. Šćepanović M.J., Grujić-Brojčin M., Dohčević-Mitrović Z.D., Popović Z.V. Temperature dependence of the lowest frequency E_g Raman mode in laser-synthesized anatase TiO_2 nanopowder. *Journal of Applied Physics*, A, 2007, vol. 86, pp. 365-371. DOI: 10.1007/s00339-006-3775-x.
8. Bassi A.Li., Cattaneo D., Russo V., Bottani C.E. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 98, p. 074305.
9. Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., Caruso R.A., Shchukin D.G., Muddle B.C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 . *Physical Review B*, 2005, vol. 71, p. 184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
10. Wang Z., Saxena S.K. Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase (TiO_2). *Solid State Communications*, 2001, vol. 118, pp. 75-78.
11. Hearne G.R., Zhao J., Dawe A.M., Pishedda V., Maaza M., Nieuwoudt M.K., Kibasomba P., Nemraoui O., Comins J.D., Witcomb M.J. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO_2 : A Raman spectroscopy study at high pressure. *Physical Review B*, 2004, vol. 70, pp. 134102. doi: 10.1103/PhysRevB.70.134102.
12. Gorelik V.S., Scratun A.V., Bi D. Raman Scattering of Light in Diamond Microcrystals. *Crystallography Reports*, 2019, vol. 64, pp. 428-432. DOI: 10.1134/S106377451903009X.
13. Rakhmatullaev I.A. Vtorichnoe izluchenie v kondensirovannykh sredakh pri impul'sno-periodicheskom lazernom vozbuзhdenii. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Secondary radiation in condensed media under pulse-periodic laser excitation. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Tashkent, 2008, 260 p.
14. Kurbonov A.K. Vtorichnoe izluchenie v mikro – i nanoporoshkakh pri impul'sno-periodicheskom lazernom vozbuзhdenii. Diss. PhD. fiz.-mat. nauk [Secondary radiation in micro- and nanopowders under pulsed-periodic laser excitation. Dr. phys. and math. PhD. diss.]. Tashkent, 2020, 156 p.



15. Goncharov A.P., Gorelik V.S., Krawtsow A.V. Raman scattering in condensed media placed in photon traps. *Technical Physics*, 2007, vol. 52, pp. 1466-1470. DOI: 10.1134/S1063784207110138.

16. Gorelik V.S., Rakhmatullaev I.A. Ustroystvo dlya vozbujsdeniya vtorichnogo izlucheniya v molekulyarnix sredax [Device for exciting secondary radiation in molecular media]. Patent RF, no. 2289121, 2006.

17. Rakhmatullaev I.A. e.a. Mnogokanalniy spektrometr [Multichannel spectrometer]. Patent RUz, no. FAP 01158, 2016.

18. Rakhmatullaev I.A., Gorelik V.S., Muminov R.A., Tursunkulov O.M., Tukfatullin O.F., Rakhmatullaev M.R. and Kurbonov A.K. (2021) "Photoluminescence and Raman spectra of diamond micropowders placed in photon traps". *Scientific-technical journal*, vol. 4: Iss. 1, Article 7. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi/vol4/iss1/7> (accessed 28.05.2021).

19. Gorelik V.S., Rakhmatullaev I.A. Combination optical processes in superdispersed media under pulse – periodic laser excitation. *Journal of Russian Laser Research*, 2005, vol. 26, no. 1, pp. 66-82. DOI: 10.1007/s10946-005-0007-3.

20. Gurov A.A., Karmanov V.I., Porozova S.E., Shokov V.O. Sintez i svoystva nanoporoshkov dioksida titana dlya polucheniya funktsionalnix materialov [Synthesis and properties of nanopowder of titania for receiving functional materials]. *Vestnik PNRPU*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 23-29.

21. Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO_2 . *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, vol. 7, no. 6, pp. 321-324. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606/>.