

УДК 535.34

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ В ПОЛЫХ ЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦИНКА

© 2020 г. А. Н. Дудин^а, *, В. В. Нешименко^а, **, В. Ю. Юрина^а

^аАмурский государственный университет, Благовещенск, 675000 Россия

*e-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

**e-mail: vItaIy@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.

После доработки 06.01.2020 г.

Принята к публикации 08.01.2020 г.

Осуществлен синтез гидротермальным методом порошков оксида цинка, состоящих из полых частиц сферической формы. Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения и их изменений после облучения протонами с энергией 100 кэВ порошков полых и объемных частиц оксида цинка микронных размеров. Представлены результаты физико-математического моделирования с помощью программного комплекса GEANT4 взаимодействия пучка низкоэнергетических протонов с частицами оксида цинка. Проведен сравнительный анализ результатов расчета с экспериментальными данными. 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, большими ионизационными потерями, связанными с поверхностным дефектообразованием и высокой способностью к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сфер.

Ключевые слова: оксид цинка, полые частицы, оптические свойства, облучение, дефекты, морфология поверхности, удельная поверхность полых частиц, моделирование, GEANT4.

DOI: 10.31857/S1028096020080063

ВВЕДЕНИЕ

Порошки на основе оксида цинка обладают уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, поэтому их применяют в качестве пигментов терморегулирующих покрытий космических аппаратов [1, 2]. Данные свойства связаны с большой шириной запрещенной зоны, стабильной структурой, обеспечивающей относительно высокую по сравнению с другими пигментами (например, TiO_2 , Zn_2TiO_4 , Al_2O_3) фото- и радиационную стойкость. Как и прочие пигменты, порошки оксида цинка подвержены воздействию космического излучения разных видов. Возникающие при облучении различного рода дефекты кристаллической решетки ведут к уменьшению отражающей способности и к увеличению интегрального коэффициента поглощения. Определение типов наведенных радиационных дефектов и их концентраций для различных конфигураций частиц оксида цинка является весьма актуальной задачей, связанной с терморегулирующими покрытиями.

Проблемой создания новых терморегулирующих покрытий класса “солнечные отражатели” и улучшения их оптических и радиационных

свойств занимались с начала развития космических исследований. В 70-е годы основной вклад внесли американские ученые, среди которых следует в первую очередь отметить Fogdall L.V., Gilligan I.E., Cannaday S.S., Mc Cargo M., Greenberg S.A., Douglas N.J., Brown R.R., Kroes. R.L., Arvesen J.C. В России исследовали деградацию терморегулирующих покрытий космических аппаратов сотрудники Всесоюзного института авиационных материалов Барбашов Е.А., Багатов В.А. и сотрудники нескольких лабораторий: лаборатории профессора Акишина А.И. из НИИЯФ Московского государственного университета (Титов В.И., Соловьев Г.Г., Гужова С.К., Новиков Л.С.), лаборатории профессора Михайлова М.М. из НИИЯФ Томского политехнического института (Дворецкий М.И., Шарафутдинова В.В., Соколовский А.Н., Веревкин А.С., Власов В.А., Ардышев В.М.), лаборатории профессора Козелкина В.В. из ЦНИИмаш, г. Королев, Московской области (Васильев В.Н., Трушицын А.В., Мельник О.К.). В настоящее время в мире исследованиями свойств терморегулирующих покрытий класса “солнечные отражатели” занимаются несколько

руководителей научных групп: Михайлов М.М., Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Григорьевский А.В., ОАО “Композит” – материаловедческое предприятие Федерального космического агентства (Роскосмос), Li Chundong, Harbin Institute of Technology, Claire Tonon, The Office National d’Etudes et de Recherches Aéronautiques (ONERA), Joel A. Johnson, Wright-Patterson Air Force Base, Kleiman J.I., ITL Materials Testing Laboratory.

Несмотря на значительный объем исследований, посвященных разработке новых пигментов и покрытий, улучшению их свойств, вопрос использования наноматериалов для терморегулирующих покрытий еще слабо изучен, как в России, так и за рубежом. Целью настоящей работы был анализ спектров наведенного поглощения микро- и полых частиц ZnO, а также сравнение результатов с расчетом ионизационных потерь и концентрации дефектов, полученных с помощью программного комплекса GEANT4 [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемные частицы ZnO микронных размеров были приобретены в Aladdin Chemistry и имели высокую степень чистоты 99.8%. Полые частицы ZnO получены гидротермальным методом из раствора, содержащего 2.5 моль $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1 моль деионизированной воды и 7.5 моль NH_4HCO_3 , который был перелит в автоклав с тефлоновым стаканом, нагрет до 180°C и выдержан в течение 15 ч [4]. После синтеза порошки были промыты спиртом, высушены при 60°C на воздухе и обработаны при температуре 650°C.

Морфологию поверхности анализировали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Helios NanoLab 660. Удельная поверхность, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера на приборе AutoSorb 6 ISA, составила 5–9 м²/г для объемных частиц и 32–57 м²/г для полых частиц. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X’Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА, CuK_{α} -излучение).

Спектры диффузного отражения измеряли на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 с шагом 5 нм/с в диапазоне 250–2500 нм. При подготовке образцов порошки смешивали с дистиллированной водой, паста была компактирована в стальные подложки высотой 4 мм и диаметром 17 мм и высушена при 60°C.

Облучение осуществляли на комплексном имитаторе факторов космического пространства

“КИФК” [5] протонами с энергией 100 кэВ в вакууме 5×10^{-5} Па, флуенс 5×10^{15} см⁻², плотность потока 10^{12} см⁻² · с⁻¹. Интегральный коэффициент поглощения рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

Моделирование проводили с использованием программного комплекса GEANT4, где были построены объемные частицы ZnO в форме куба размером 1000 нм и полые сферические частицы диаметром 1000 нм, толщина стенки 50 нм. Построенные геометрические формы находились в объеме моделируемой области размером 2 мкм, заполненной вакуумом. Для генерации пучка протонов с энергией 100 кэВ использован общий источник частиц. Профиль интенсивности пучка описан гауссовым распределением. Пороговая энергия смещения для атома цинка была выбрана 52 эВ, для кислорода – 57 эВ. Регистрацию рожденных частиц осуществляли на всем протяжении моделируемого объема. При моделировании учитывали процессы, используемые в наборе физики QGSP_BIG_EMY, включающие в себя: ионизацию среды, многократное рассеяние, упругое и неупругое рассеяние адронов, тормозное излучение и другие процессы.

Концентрацию центров поглощения рассчитывали по формуле Смакулы–Декстера [6]:

$$N = A \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_m \Delta E f^{-1}, \quad (1)$$

где n – показатель преломления ZnO, K_m – максимальный коэффициент поглощения [см⁻¹], ΔE – полуширина полосы [эВ], f – сила осциллятора (принимается за единицу), за числовой коэффициент A принято значение 0.96×10^{17} , учитываемое при разложении 20% лоренцевой и 80% гауссовой формы полосы поглощения.

Концентрацию дефектов по Френкелю, рассчитанную по программе GEANT4, определяли с помощью модифицированной формулы Кинчи–Пиза [7]:

$$N_{fr} = \frac{0.8 E_{dis}}{2 E_d}, \quad (2)$$

где E_d – пороговая энергия смещения, E_{dis} – диссипируемая энергия в ядерных столкновениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных РЭМ-изображений следует, что при синтезе гидротермальным методом образуются полые сферические частицы ZnO размером 500–2000 нм, часть которых скреплена между собой (рис. 1а). Выход таких частиц составляет порядка 90%. Объемные частицы микропорош-

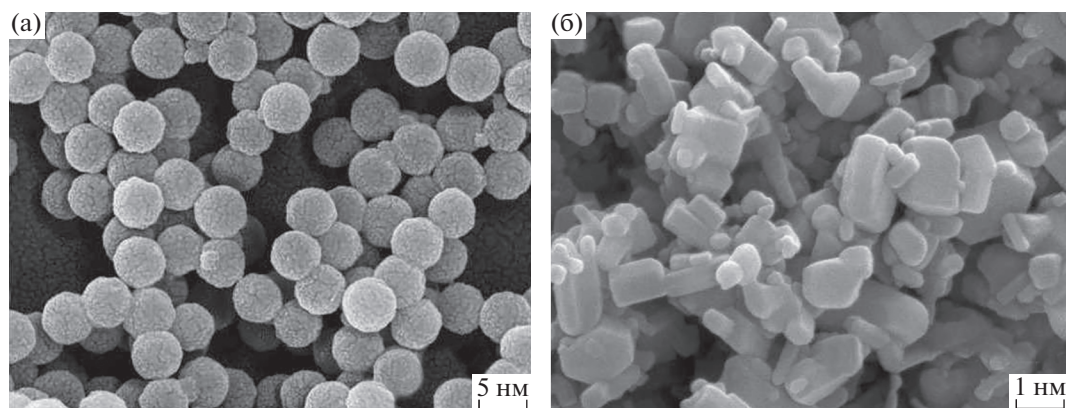


Рис. 1. РЭМ-изображения полых (а) и объемных (б) частиц ZnO.

ков (рис. 1б) представляли собой частицы в форме параллелепипеда и их обломков размером 400–1500 нм.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что при синтезе полых частиц ZnO регистрируются пики, относящиеся к структуре вюрцита (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$), аморфные фазы отсутствуют. Параметры элементарной ячейки составляют: $a = 3.251 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 5.208 \pm 0.008 \text{ \AA}$. У объемных частиц они равны: $a = 3.249 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 5.205 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Такие изменения постоянных решеток связаны с различными растягивающими напряжениями, обусловленными дефектами упаковки и приводящими к неупругой деформации решетки. В случае полых частиц такие искажения происходят вдоль оси a [8].

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 3), что коэффициент отражения в УФ- и видимой областях достигает 90% для порошков, состоящих из объемных и полых частиц ZnO. Отражательная способность порошков объемных частиц выше, чем порошков полых частиц в области длин волн от края основного поглощения до ближней ИК-области. Меньший коэффициент отражения порошков, состоящих из полых частиц, обусловлен высокой концентрацией собственных дефектов в кристаллической решетке наноструктурированных частиц относительно микрочастиц.

Из спектров наведенного поглощения после облучения протонами ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ – спектры диффузного отражения до и после облучения соответственно) с энергией 100 кэВ, флуенс $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4) порошков объемных и полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для порошков ZnO характерны полосы поглощения с высокой

интенсивностью в области 2–3.2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительная. Интегральная полоса поглощения полых ча-

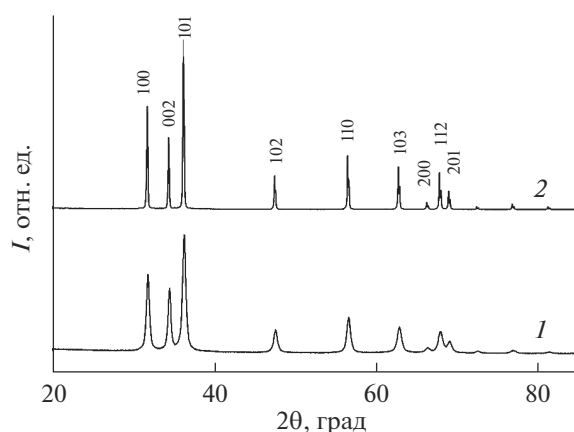


Рис. 2. Дифрактограммы полых (1) и объемных (2) частиц ZnO, обозначены дифракционные максимумы, относящиеся к гексагональной структуре вюрцита.

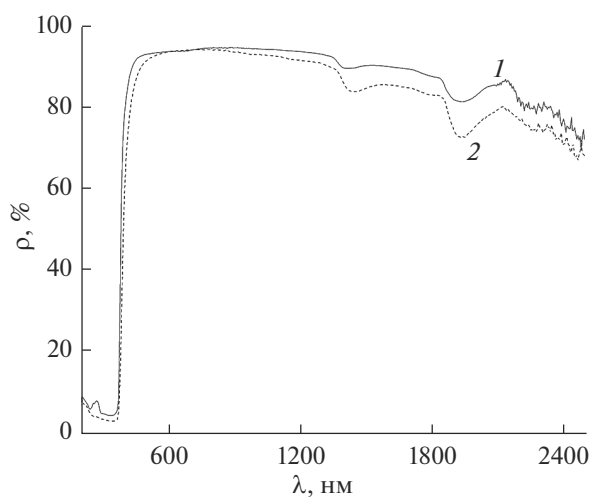


Рис. 3. Спектры диффузного отражения объемных (1) и полых (2) частиц ZnO.

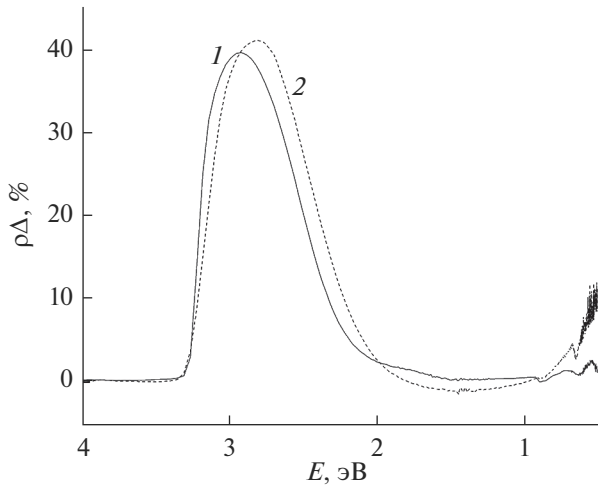


Рис. 4. Спектры наведенного поглощения объемных (1) и порых (2) частиц ZnO после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуенс $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

стиц смещена в красную область, интенсивность которой совпадает с полосой объемных частиц.

Концентрации наведенных центров, рассчитанные по формуле (1) на основе разложения спектров (рис. 5, 6) объемных и порых частиц ZnO, представлены в табл. 1. Помимо обозначенных полос поглощения имеются неидентифицированные полосы при 2.02, 1.76, 1.53, 1.4 эВ, а так-

же регистрируются полосы вблизи значений энергии 1.65, 0.87, 0.8, 0.64 эВ, которые идентифицируются как полосы поглощения различных мод ОН-групп. Полосы поглощения вблизи 0.94 эВ могут быть обусловлены молекулами кислорода и водорода, адсорбировавшимся на поверхности, или катионными вакансиями, захватившими водород ($V_{\text{Zn}}-\text{H}$).

Суммарные концентрации наведенных дефектов в облученных объемных и порых частицах ZnO представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, количества образовавшихся вакансий по цинку V_{Zn} близки в случае объемных и порых частиц ZnO, в то время как вакансии по кислороду V_{O} и межузельный кислород O_i преобладают в случае порых частиц. Концентрация межузельного цинка Zn_i имеет обратную зависимость.

Из анализа спектров $\Delta\rho_E$ (рис. 5, 6) облученных протонами порошков оксида цинка с зернами микронных размеров с учетом известных значений энергии полос поглощения собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах [10–16], следует, что основной вклад в поглощение вносят межузельные ионы цинка Zn_i , связанная с ней пара $V_{\text{Zn}}''-\text{Zn}_i'$, кислородные вакансии V_{O}'' , вакансии цинка V_{Zn}' и V_{Zn}'' . Спектр порых частиц, облученных протонами, похож на спектр $\Delta\rho_E$ с микропорошками, интенсивность

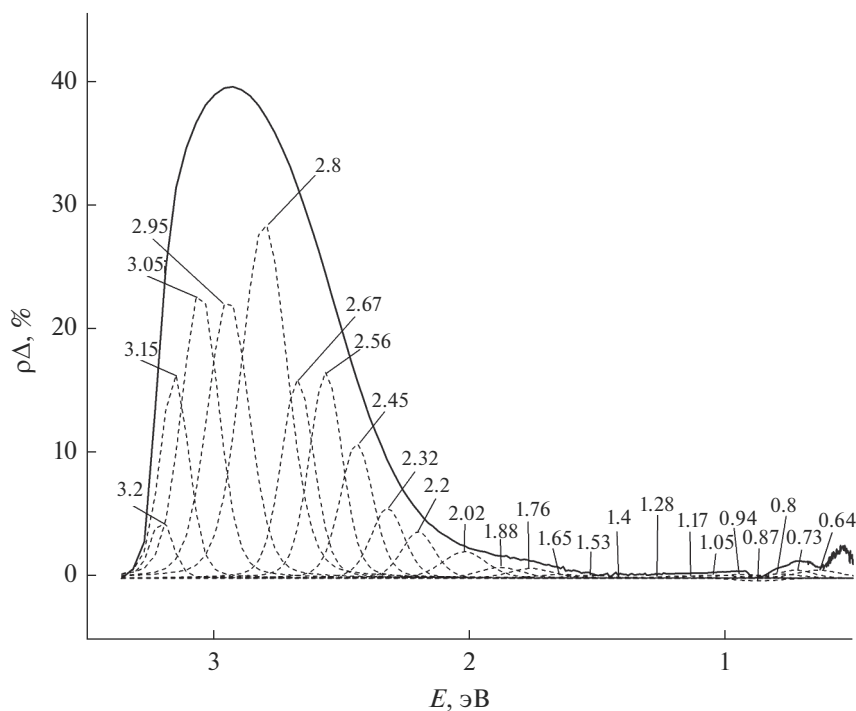


Рис. 5. Спектр наведенного поглощения объемных частиц ZnO, разложенный на элементарные составляющие; даны значения энергии полосы поглощения для дефектов различных групп.

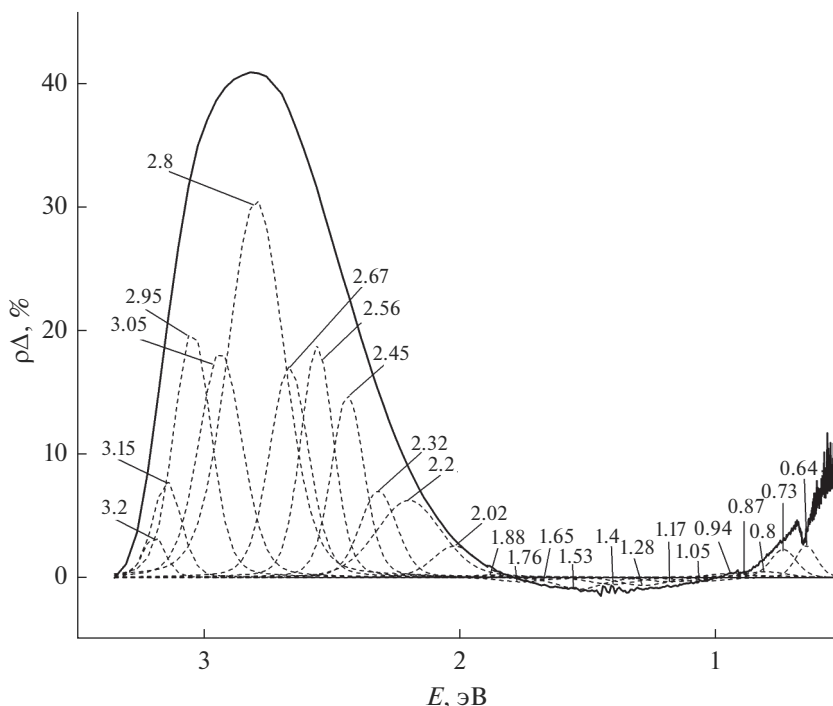


Рис. 6. Спектр наведенного поглощения полых частиц ZnO, разложенный на элементарные составляющие; даны значения энергии полосы поглощения для дефектов различных групп.

полос в их спектрах выше, но это компенсируется наличием отрицательных значений. Как в случае объемных, так и полых частиц интенсивность полос поглощения в диапазоне 1–2 эВ мала. Они обусловлены межузельными атомами O_i' и O_i^X и вакансиями кислорода V_O^X . Помимо этого, в ука-

занной области спектра полых частиц наблюдается восстановление дефектов, т.е. отжиг возникших до облучения дефектов, связанных с неидеальной морфологией поверхности.

На рис. 7 представлены модели объемных и полых частиц ZnO, построенные с использованием комплекса GEANT4. В табл. 3 приведены выход-

Таблица 1. Концентрация наведенных дефектов (n , 10^{16} м^{-3}) в облученном оксиде цинка

Тип дефекта	Энергия полосы поглощения, эВ	Объемные частицы	Полые частицы
Zn_i'	3.20	0.29496	0.21068
Zn_i''	3.15	1.31677	0.63205
V_{Zn}''	3.05	2.42285	2.10683
V_{Zn}'	2.95	2.63353	2.26484
Zn_i'	2.80	3.16024	3.16024
V_O''	2.67	1.47478	1.89614
V_O'	2.45	1.00074	1.36944
O_i''	2.32	0.52144	0.73739
V_{Zn}^X	2.20	0.34605	1.15875
O_i'	1.88	0.10534	0.02634
V_O^X	1.05	0.03160	-0.03687
O_i^X	0.73	0.06320	0.16855

Примечание. Обозначение дефектов представлено в соответствии с нотацией Крегера–Винка [9].

Таблица 2. Суммарная концентрация (n , 10^{16} м^{-3}) наведенных дефектов в облученном оксиде цинка

Суммарная концентрация дефектов	Объемные частицы	Полые частицы
Вакансии по кислороду	2.50712	3.23871
Вакансии по цинку	5.40243	5.53042
Межузельный кислород	0.68998	0.93228
Межузельный цинк	4.77197	4.00297

Таблица 3. Результаты численного моделирования воздействия низкоэнергетических протонов на частицы ZnO с использованием программного пакета GEANT4

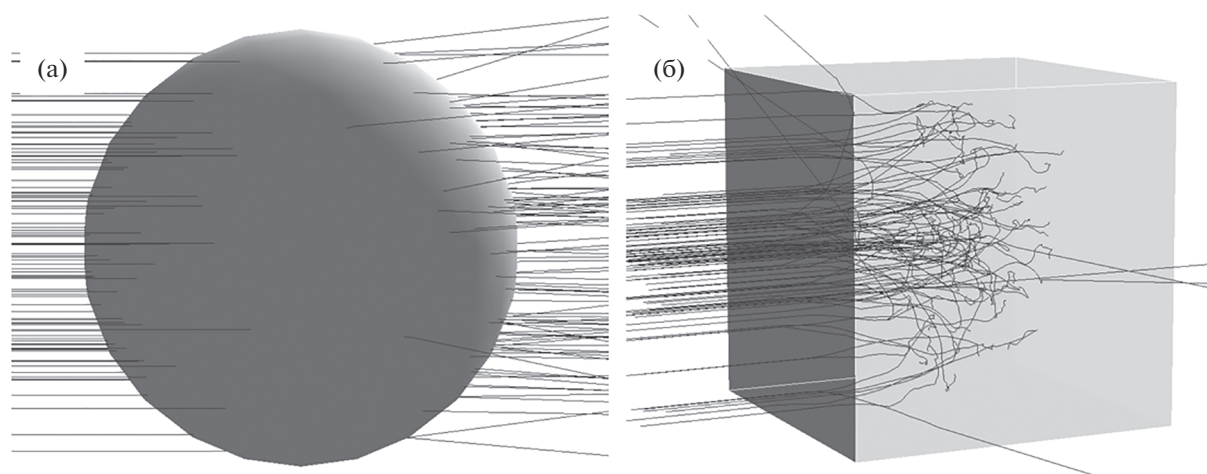
Параметр	Объемные частицы	Полые частицы
Длина свободного пробега, Å	1.315 ± 0.001	8.969 ± 0.014
Общее количество первично выбитых атомов	15475821	160033
Средняя кинетическая энергия первично выбитых атомов, эВ	1.225 ± 0.004	1.612 ± 0.071
Концентрация пар Френкеля, 10^{16} м^{-3}	17.160	3.267
Удельные ионизационные потери, $\text{МэВ} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$	252.3	332.1

ные данные расчетной модели. Из полученных данных следует, что в полых частицах образуется на порядок меньшее, чем в объемных частицах, количество первично выбитых атомов, что обуславливает меньшую концентрацию радиационных дефектов в них.

При анализе экспериментальных и расчетных данных можно заметить соответствие порядка величины концентраций образовавшихся дефектов в объемных частицах оксида цинка. Суммарная концентрация дефектов, исходя из экспериментальных результатов, равна 15.5×10^{16} и $17.16 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$ в расчетной модели. Соответственно, в случае полых частиц имеем 15.6×10^{16} и $3.267 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Предположительно, незначительные несовпадения численных значений концентраций дефектов обусловлены следующими причи-

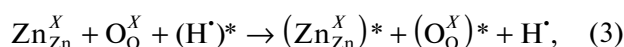
нами: разницей в подходах к расчету величин, малым количеством бомбардирующих частиц, жестко заданными значениями пороговой энергии смещения в расчетной модели, а также использованными в расчетах по формуле Смакулы–Декстера значениями силы осциллятора (значения данного параметра для каждого дефекта необходимо подбирать отдельно). Также можно предположить, что численные различия обусловлены дефектами, возникшими при получении полых образцов, в то время как построенная геометрическая модель представляет собой идеальную сферу.

Из данных численного моделирования об энергетических потерях (рис. 8) получаем обратную экспоненциальную зависимость для объемных частиц. Вид кривой полностью соответствует

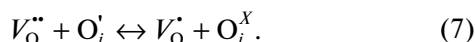
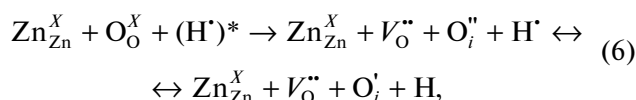
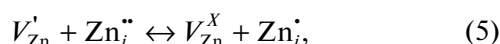
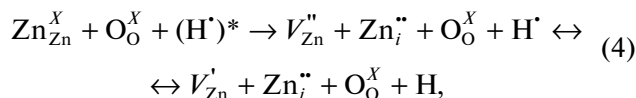
**Рис. 7.** Моделирование прохождения пучка первых 100 протонов через полую (а) и объемную (б) частицу ZnO.

тормозной способности вещества, пик Брэгга приходится на ~ 780 нм. В случае полых частиц, в связи с наличием пустот, наблюдается резкий спад после 50 нм и подъем после 950 нм.

Дефектообразование при облучении протонами порошков оксидов обусловлено радиационным повреждением, которое определяется как минимум двумя процессами. Первый процесс — 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 Zn_{Zn}^X , O_{O}^X — атомы катионов и кислорода в узлах решетки; $(\text{H}^*)^*$, H^* — ускоренный и термализованный протон соответственно. На поверхности возможны также случайные процессы выбивания слабо связанного кислорода с образованием анионных вакансий. При этом протон также осуществляет захват электрона. Выбитый кислород индуцирует вторичные атомные столкновения. Второй процесс первичного радиационного повреждения, наравне с первым, происходит в объеме поликристалла. Он осуществляется преимущественно за счет выбивания атомов из узлов с образованием вакансий в следующих реакциях:



Термализованный водород и кислород могут диффундировать из решетки к поверхности поликристалла с последующей десорбцией. Оставшиеся после этого этапа дефекты равновесные и могут сохраняться длительное время. Эти дефекты будут определять оптические свойства облученного порошка. Термализованные протоны могут взаимодействовать с вакансиями цинка или межузельным кислородом и образовывать устойчивые дефекты ($V_{\text{Zn}}-\text{H}$).

Повышенная радиационная стойкость к действию протонов полых частиц по сравнению с объемными частицами связана с тем, что в этих частицах основной механизм дефектообразования носит поверхностный характер. Для таких структур характерны большие ионизационные потери (на что также указывают данные табл. 3) и

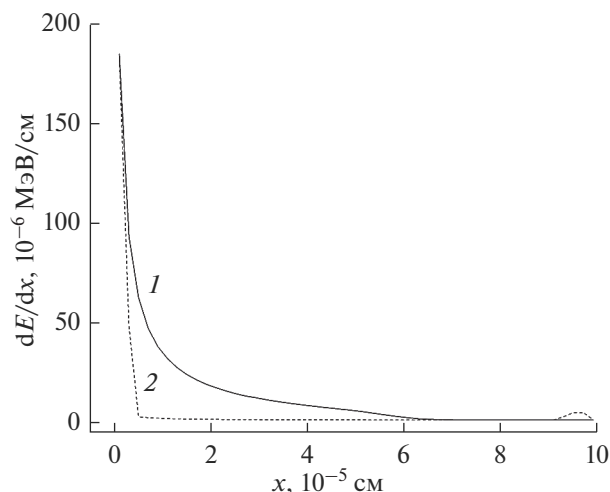


Рис. 8. Зависимость удельной потери энергии от глубины объемной (1) и полых (2) частицы ZnO.

высокая способность к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сферы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований показали, что отражательная способность полых частиц ZnO во всей области спектра 200–2500 нм меньше, чем объемных частиц микронных размеров. Причиной такого уменьшения является большая удельная поверхность полых частиц. Анализ экспериментальных и расчетных данных демонстрирует соответствие концентраций образовавшихся дефектов по порядку величины. Экспериментальная концентрация объемных частиц равна $15.5 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$, расчетная — $17.1 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Соответственно, концентрации полых частиц равны 15.1×10^{16} и $3.3 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Более высокая радиационная стойкость при облучении протонами полых частиц по сравнению с объемными частицами обусловлена релаксацией первичных дефектов в тонком слое сферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiomarsipour N., Razavia R.S., Ghani K.* // Dyes and Pigments. 2013. V. 96. P. 403.
2. *Singh S.C.* // J. Nanoeng. Nanomanuf. 2013. V. 3. P. 1.
3. *Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186.
4. *Neshchimenko V.V., Li C.D., Mikhailov M.M., Dudin A.N.* // Phys. Technol. Nanostr. Mater. 2018. V. IV. P. 338.
5. *Абраимов В.В., Негода А.А., Колыбаев Л.В.* // Космическая наука и технология. 1995. Т. 1. № 2–6. С. 76.
6. *Dexter D.L.* // Phys. Rev. B. 1956. V. 101. P. 48.
7. *Leroy C., Rancoita P.* Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2016. 1344 p.

8. *Kahoulia M., Barhoumia A., Bouzida A. et al.* // *Superlatt. Microstr.* 2015. V. 85. P. 7.
9. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
10. *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. 416 с.
11. *Erhart P., Albe K., Klein A.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 205203.
12. *Oba F., Togo A., Tanaka I. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 245202.
13. *Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafelicci M., Jr., Davolos M.R.* // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3. P. 749.
14. *Hu J., Pan B.C.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 154706.
15. *Sun Y., Wang H.* // *Physica B.* 2003. V. 325. P. 157.
16. *Lin B., Fu Z., Jia Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 943.

Radiation Defects Induced by Proton Exposure in the Hollow Particles of Zinc Oxide

A. N. Dudin^{1, *}, V. V. Neshchimenko^{1, **}, V. Y. Yurina¹

¹*Amur State University, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

**e-mail: andrew.n.dudin@gmail.com*

***e-mail: vItaIy@mail.ru*

The hydrothermal synthesis of zinc oxide powders consisting of spherical hollow particles has been carried out. A comparative analysis of diffuse reflectance spectra and their changes after irradiation of powders of micron-sized hollow and bulk particles of zinc oxide with 100 keV protons has been performed. The results of physical and mathematical modeling using the GEANT4 software package for the interaction between a low-energy proton beam and zinc oxide particles are presented. A comparative analysis of the calculation results with experimental data is carried out. Hollow particles are found to have a higher radiation resistance to protons compared with micron-sized bulk particles. The effect is determined by the absence of radiation defects in the volume of spherical particles, large ionization losses associated with surface defect formation and a high ability of radiation defects to relax in a thin layer of spheres.

Keywords: zinc oxide, hollow particles, optical properties, irradiation, defects, modeling, GEANT4.