

УДК 535.34

ДЕГРАДАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ И ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2019 г. В. В. Нешименко¹, Ли Чундун^{1, *}, М. М. Михайлов²

¹Харбинский политехнический университет, 150001 Харбин, КНР

²Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия

*E-mail: lichundong@hit.edu.cn

Поступила в редакцию 12.05.2018 г.

После доработки 18.05.2018 г.

Принята к публикации 22.05.2018 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения и их изменений после облучения протонами и электронами с энергией 100 кэВ микро- и нанопорошков оксида цинка. Установлено, что отражательная способность и радиационная стойкость микропорошков (400–800 нм) оксида цинка выше по сравнению с нанопорошками (30–50 нм) к данным типам воздействия.

Ключевые слова: оксид цинка, наночастицы, оптические свойства, облучение поверхности нанопорошка протонами.

DOI: 10.1134/S0207352819010165

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка находят широкое применение: для создания газовых датчиков, коротковолновых светодиодов, сенсibilизированных красителей солнечных батарей; а также для использования в излучающих устройствах и в покрытиях с высокой стойкостью оптических свойств к воздействию заряженных частиц [1–4]. Однако в кристаллитах оксида цинка при длительном воздействии квантов света и ионизирующего излучения образуются центры окраски, связанные собственными дефектами, которые меняют рабочие характеристики применяемого функционального материала.

Поэтому важно исследовать влияния размерного эффекта на деградацию оптических свойств частиц оксида цинка под действием различных видов излучения. Согласно [5], радиационная стойкость наночастиц зависит от баланса свободной энергии от границ зерен и точечных дефектов. Как ранее нами было установлено, радиационная стойкость наночастиц диоксида циркония [6] и диоксид титана [7] больше чем у микропорошков, хотя для диоксида кремния была получена противоположная зависимость [8].

Целью данного исследования является проведение сравнительного исследования спектров наведенного поглощения микро- и наноразмерных порошков оксида цинка после воздействия облучения протонов и электронов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Микро- и нанопорошки оксида цинка имели высокую степень чистоты 99.8%. По данным растровой электронной микроскопии на установке Helios NanoLab 660 средний размер микрочастиц составил 500–900 нм, нанопорошков – 30–50 нм. Удельная поверхность, измеренная БЭТ-методом (Брунауэра–Эммета–Теллера) на приборе Auto-Sorb 6 ISA показала, что для микрочастиц она составила порядка 5 м²/г, для нанопорошков – 84 м²/г. Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА, CuK_α).

Спектры диффузного отражения измерялись на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 шагом 5 нм/с (диапазоном 250–2500 нм). Для подготовки образцов порошки были компактированы под давлением 1 МПа, в стальные подложки высотой 4 мм и диаметром 17 мм. Облучение осуществляли протонами и электронами при одинаковых условиях: энергия частиц 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 $5 \times 10^5 \text{ Па}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурным анализом (рис. 1) установлено, что структура микро- и нанопорошков оксида цинка соответствует структурному типу

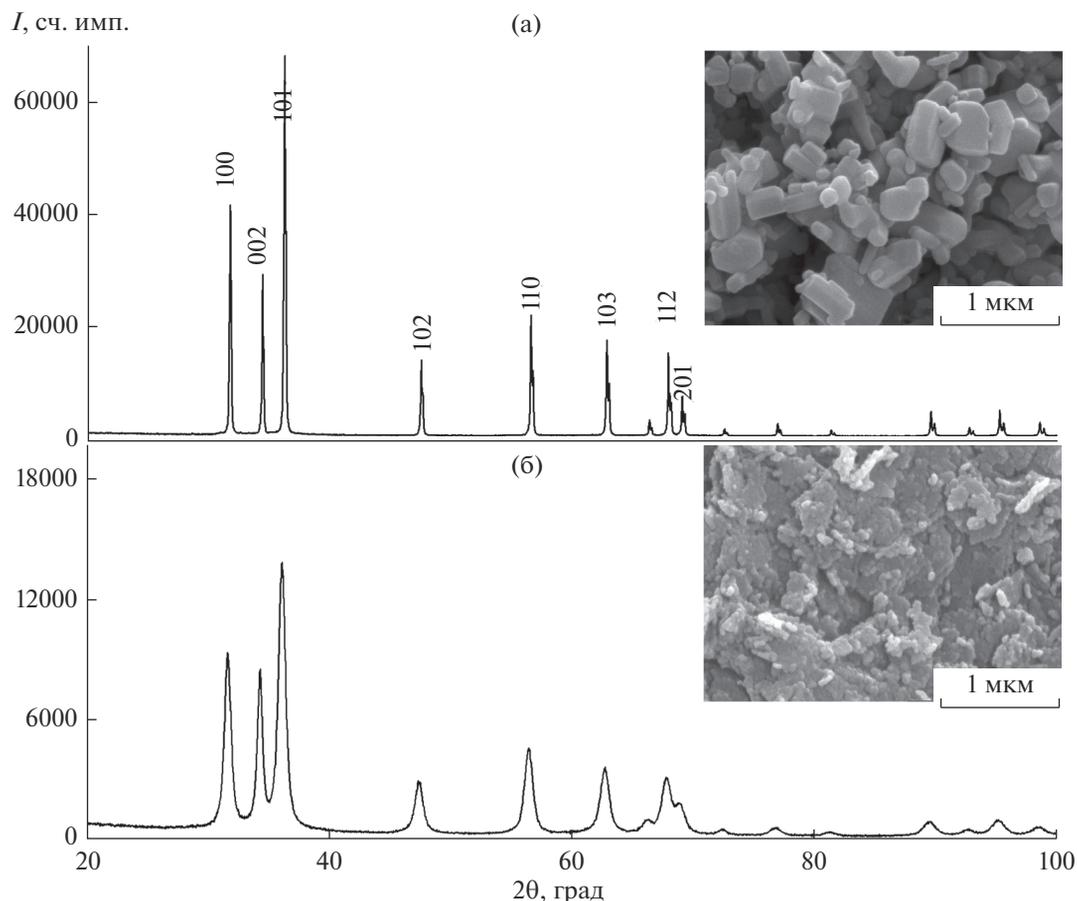


Рис. 1. РФА микро- (а) и нанопорошков (б) оксида цинка.

вюрцита (пр. гр. $P63mc$). Постоянные кристаллической решетки микрочастиц составляли: $a = 3.249 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 5.205 \pm 0.004 \text{ \AA}$, что соответствует данным [9]. Для наночастиц установлено, что параметры a и c увеличиваются на $3.2549 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и $5.2104 \pm 0.003 \text{ \AA}$ соответственно. Из чего следует, что наночастицы ZnO подвергаются растягивающим напряжениям в направлении оси c , что обусловлено дефектами упаковки, приводящими к неупругой деформации решетки [10].

Из спектров диффузного отражения оксида цинка следует (рис. 2), что коэффициент отражения в УФ- и видимой областях достигает 90% для микро- и нанопорошков. Отражательная способность микропорошка выше, чем у нанопорошка в области длин волн от края основного поглощения до ближней ИК-области. Меньшее значение коэффициента отражения нанопорошков обусловлено высокой концентрацией собственных дефектов в кристаллической решетке наночастиц относительно микрочастицы. Вместе с тем существует конкурирующий процесс увеличения отражения наночастицами, связанный с рассеянием света малыми частицами [11]. В ближней ИК-области коэффициент отражения нанопорошков

существенно уменьшается по сравнению с микропорошками. Разность ρ достигает 15%, и определяется высокой концентрацией свободных носителей заряда и хемосорбированных газов, поглощаемых в этой области спектра [12].

Из полученных расчетов следует, что ширина запрещенной зоны у микрочастиц оксида цинка составляет 3.3 эВ, для наночастиц это значение равняется 3.32 эВ. Различие между значениями E_g обусловлено размером зерен частиц, которые влияют на структуру зоны в соответствии с эффектом квантового конфайнмента [13].

Из разностных спектров диффузного отражения после облучения протонами и электронами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3) микро- и нанопорошков следует, что воздействие ионизирующего излучения приводит к образованию интегральной полосы поглощения в УФ- и видимой областях спектра. Спектры нано- и микропорошков после облучения протонами имеют высокую интенсивность полос поглощения в УФ- и видимой областях спектра. В ближней ИК-области интенсивность полос незначительная. Однако спектры микропорошков после об-

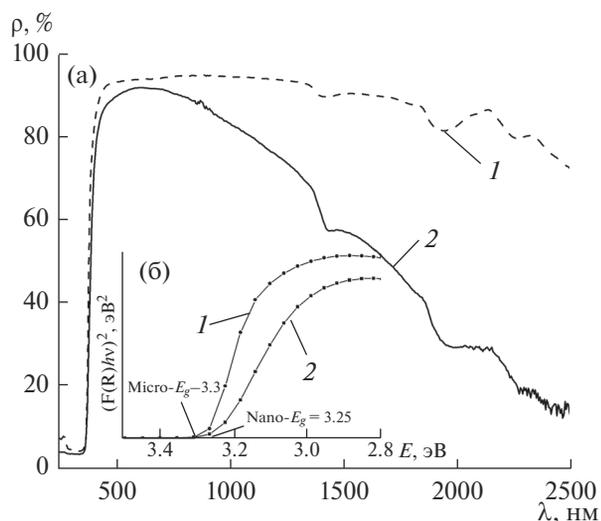


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (а) микро- (1) и нанопорошков (2) ZnO, участок Тауца (б).

лучения электронами имеют отрицательную интенсивность полос во всем диапазоне спектра. Этот эффект может быть обусловлен радиационным отбеливанием порошков – десорбцией молекул газов и уменьшением концентрации собственных биографических дефектов. Главной особенностью спектров $\Delta\rho_E$ для нанопорошков оксида цинка является наличие после облучения электронами поглощения в ИК-области, по интенсивности сходного с поглощением в УФ- и видимой областях.

Из анализа спектров $\Delta\rho_E$ оксида цинка, облученного протонами, с учетом полученных значений полос поглощения и их интерпретацией собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах [14–19] следует, что основной вклад в поглощение вносят междоузельные ионы цинка Zn_i^+ , кислородные вакансии $V_O^{\bullet\bullet}$, вакансии цинка V_{Zn}' и V_{Zn}'' . Нанопорошки, облученные протонами, имеют сходный спектр $\Delta\rho_E$ с микропорошками, но интенсивность полос дефектов в спектрах у наночастиц выше. Как для микро-, так и для нанопорошков полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ имеют малую интенсивность. Эти полосы обусловлены междоузельным кислородом O_i' и O_i^X , вакансиями кислорода V_O^X .

Дефектообразование при облучении протонами поликристалла оксида цинка 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. На поверхности возмож-

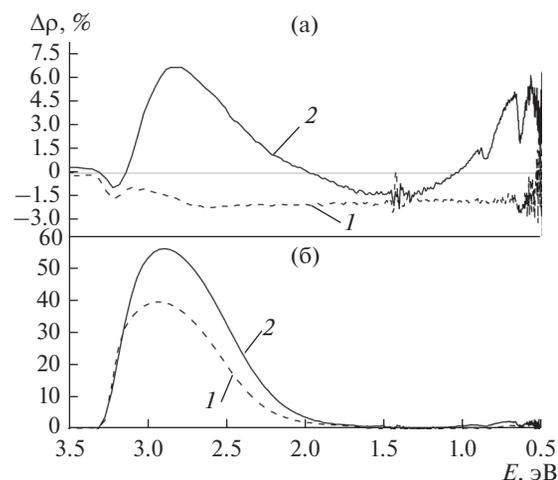


Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения микро- (1) и нанопорошков (2) ZnO после облучения электронами (а) и протонами (б) с $E = 100$ кэВ и $\Phi = 5 \times 10^{15}$ см $^{-2}$.

ны также случайные процессы выбивания слабо связанного кислорода с образованием анионных вакансий. 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.

При действии электронов с энергией, недостаточной для прямого смещения атомов, вероятен процесс образования дефектов путем многократной ионизации одного из атомов анионной подрешетки (механизм Варли [20]). В результате электростатического взаимодействия с положительно заряженными катионами такой положительно заряженный анион выталкивается в междоузлие. Это проявляется в полосах междоузельных атомов цинка, вакансий цинка и междоузельного кислорода. Таким образом, появляются полосы поглощения обоих атомов и ионов цинка, а также вакансий цинка в различных зарядовых состояниях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что отражательная способность поверхности нанопорошка оксида цинка во всей области спектра от 200 до 2500 нм меньше, чем у микропорошка. Причиной уменьшения отражательной способности является размер зерен и удельная поверхность нанопорошка. Уменьшение размера частиц и увеличение удельной поверхности приводит к уменьшению рассеяния фотонов и к более высокой концентрации ненасыщенных связей и поверхностных дефектов, которые ведут себя как центры фотонно-

го поглощения. Облучение электронами и протонами при тех же самых условиях микропорошков демонстрирует более высокую радиационную стойкость по сравнению с нанопорошками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта № 11275054 Национального фонда естественных наук Китая, Проекта № 2015DFR50400 Международной научно-технической программы сотрудничества Китая, Проекта № 1.4539.2017/8.9 Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanon C., Duvignacq C., Teysseire G., Dinguirard M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 124.
2. *Awasthi V., Kumar Pandey S., Verma S., Mukherjee S.* // Journal of 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. *Shen T.D.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 921.
6. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V.* // J. Surf. Invest. X-ray Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 950.
7. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Yuryev S.A.* // Radiat. Phys. and Chem. 2016. V. 121. P. 10.
8. *Li C., Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 319. P. 123.
9. *Djurisic A.B.* // Progress in Quantum Electronics. 2010. V. 34. P. 191.
10. *Kahoulia M., Barhoumia A., Bouzida A., Al-Hajryb A., Guermazia S.* // Superlattices and Microstructures. 2015. V. 85. P. 7.
11. *Ван де Хюлт, Г.* Рассеяние света малыми частицами / под ред. В.В. Соболева. М.: Изд. Иностранная литература, 1961. 537 с.
12. *Шалимова К.В.* Физика полупроводников / К.В. Шалимова. М.: Энергия, 1976. С. 416.
13. *Schoenhalz A.L., Arantes J.T., Fazio A., Dalpian G.M.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 18293.
14. *Erhart P., Albe K., Klein A.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 205203(1–9).
15. *Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245202(1–6).
16. *Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafelicci M. Jr., Davolos M.R.* // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 749.
17. *Hu J., Pan B.C.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 154706 (1–8).
18. *Sun Y., Wang H.* // Physica B. 2003. V. 325. P. 157.
19. *Lin B., Fu Z., Jia Y.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 943.
20. *Varley J.H.O.* // Nature. 1954. V. 174. P. 886.

The Optical Properties Degradation of Zinc Oxide Micro- and Nanopowders under Protons and Electrons Irradiation

V. V. Neshchimenko, Li Chundong, M. M. Mikhailov

Reflectance spectra of zinc oxide micro- and nanopowders after exposure to 100 keV protons and electrons were analyzed at wavelengths between 250 to 2500 nm. It is found that the radiation stability of the micropowders (400–800 nm) is higher than the nanopowders (30–50 nm) after both proton and electron exposure.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, optical properties, surface nanopowders irradiation with protons.