

УДК 629.7.023.222:535.362

О РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОШКОВ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОБСТВЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2023 г. М. М. Михайлов^{a, *}, С. А. Юрьев^{a, **}, А. Н. Лапин^a, В. А. Горончко^a

^aТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Томск, 634000 Россия

*e-mail: membrana2010@mail.ru

**e-mail: yusalek@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 14.01.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2023 г.

Выполнены исследования изменений спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) и интегрального коэффициента поглощения (Δa_s) в области 0.2–2.5 мкм после модификации порошков оксида цинка с частицами размером в несколько мкм $m\text{ZnO}$ собственными наночастицами $n\text{ZnO}$ различной концентрации в диапазоне 0.1–10.0 мас. %. Установлено уменьшение коэффициента отражения (ρ) в области 0.4–1.0 мкм и его увеличение в области 1.0–2.5 мкм в модифицированных порошках $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$. Облучение электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см⁻²) порошков $m\text{ZnO}$, $n\text{ZnO}$, и $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ с различной концентрацией наночастиц показало: оптимальной является концентрация наночастиц 5 мас. %; радиационная стойкость модифицированного порошка при такой концентрации увеличилась в 2.95 раз; радиационная стойкость нанопорошка более чем в два раза превышает стойкость порошка с частицами размером в несколько мкм; при облучении электронами во всех трех типах порошков образуются собственные точечные дефекты, поглощающие в видимой области, и свободные электроны, поглощающие в ближней ИК-области.

Ключевые слова: оксид цинка, порошки, наночастицы, модификация, оптические свойства, спектр поглощения, спектр отражения.

DOI: 10.31857/S1028096023090078, EDN: ZMCKHS

ВВЕДЕНИЕ

Модификация порошков оксидных соединений различными наночастицами в настоящее время является эффективным способом изменения их фазового и гранулометрического составов, оптических, электрических, механических, фотокаталитических и других свойств и их стойкости к действию различных видов излучений. Привлекательным является модификация собственными сплошными и полыми наночастицами, при которой структура и фазовый состав не должны изменяться, а свойства и рабочие характеристики таких порошков могут улучшаться [1].

Порошки и пленки оксида цинка используют в таких областях техники, как фотокатализ, производство эмалей и красок, фотопреобразователи солнечных батарей и антиотражающие слои светодиодов, твердотельные лазеры. Широкое применение порошков оксида цинка нашли в качестве пигментов терморегулирующих покрытий класса “оптические солнечные отражатели” [2, 3], где требуется высокая стойкость к действию различных видов излучений. Поэтому необходимы

технологии, направленные на повышение стойкости оптических свойств к действию излучений.

Одним из таких перспективных способов может быть модификация порошков наночастицами [4, 5]. Модификация собственными наночастицами может быть наиболее эффективным, поскольку в этом случае фазовый состав и структура остаются неизменными. Целью настоящей работы являлось исследование спектров диффузного отражения (ρ_λ) и их изменений после облучения электронами ($\Delta\rho_\lambda$) модифицированных собственными наночастицами различной концентрации порошков оксида цинка с частицами размером в несколько мкм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения исследований использовали порошок с частицами размером в несколько мкм $m\text{ZnO}$ квалификации ОСЧ 14-2, прогретый 4 ч при 600°C и нанопорошок $n\text{ZnO}$ с удельной поверхностью 15–25 м²/г, полученный в ООО “Плазмотерм”. Модифицирование осуществляли раство-

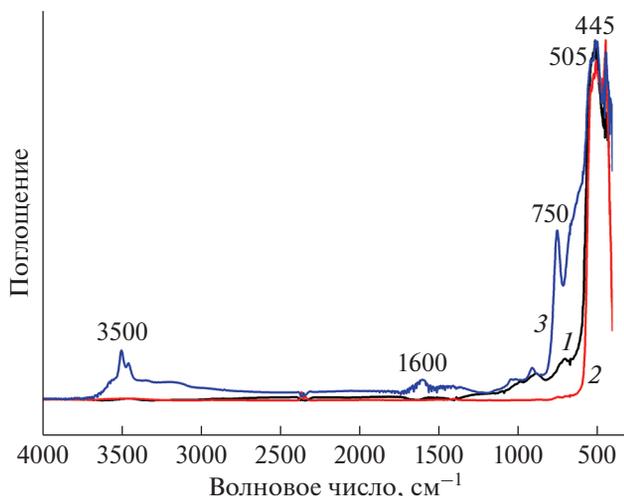


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходного порошка $m\text{ZnO}$ (1), модифицированного порошка $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ с содержанием наночастиц 5 мас. % (2) и нанопорошка $n\text{ZnO}$ (3). Цифрами показаны значения волновых чисел, соответствующие некоторым локальным максимумам спектров.

рением $n\text{ZnO}$ в дистиллированной воде при воздействии ультразвуковых волн. В полученный раствор добавляли порошок $m\text{ZnO}$ и перемешивали в течение 3 ч в магнитной мешалке. Концентрация нанопорошка составляла $C = 0.1\text{--}10.0$ мас. %. Полученную смесь высушивали при температуре 150°C , перетирали в агатовой ступке и прогревали 2 ч в муфельной печи при оптимальной температуре модифицирования 550°C . Прогрев порошка ZnO при температуре свыше 600°C приводит к изменению его цвета (пожелтению) и уменьшению коэффициента отражения. Этот эффект изучали ранее. Было установлено, что он обусловлен наличием большой концентрации междоузельных ионов Zn^+ в кристаллической решетке ZnO , энергетический уровень которых расположен на 0.05 эВ ниже дна зоны проводимости [6]. Прогрев при $T > 600^\circ\text{C}$ приводит: к термической ионизации ионов Zn^+ с образованием ионов Zn^{2+} ; к уменьшению коэффициента отражения; к увеличению интегрального коэффициента поглощения a_s . После остывания полученный порошок $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ повторно перетирали в агатовой ступке.

Регистрацию ИК-спектров отражения в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} выполняли на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTTracer-100 с приставкой диффузного отражения DRS-8000A. Спектры ρ_λ регистрировали в установке “Спектр” [7] в вакууме на месте облучения (*in situ*). По этим спектрам рассчитывали интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_{so}) и его изменение после облучения (Δa_s) с использованием международных стандартов [8, 9]. Облу-

чение осуществляли электронами с энергией 30 кэВ флуенсом $\Phi = 2 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры поглощения порошков

В ИК-области на спектрах поглощения порошков $m\text{ZnO}$ и $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ зарегистрированы полосы при 445 , 505 и 750 см^{-1} (рис. 1). В аналогичном спектре нанопорошка $n\text{ZnO}$ обнаружены дополнительные полосы при 1600 и 3500 см^{-1} и значительно увеличена интенсивность полосы при 750 см^{-1} .

Полосы при 445 см^{-1} и 700 см^{-1} определяются растягивающими колебаниями решетки ZnO [10, 11]. Широкая полоса в диапазоне волновых чисел от 620 до 1200 см^{-1} обусловлена колебаниями связей Zn-O на поверхности порошка ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ [12]), многофононными колебаниями решетки ZnO ($700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ [13]), деформационными колебаниями связей Zn-O-H ($833\text{--}850\text{ см}^{-1}$ [14]). Валентные колебания адсорбированного на поверхности CO_2 приводят к возникновению малоинтенсивной полосы при $1360\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ [15, 16]. Полоса при 1600 см^{-1} обусловлена вибрационными колебаниями OH -групп и может быть связана с водой, растворенной в решетке нанопорошка [17]. Полоса при 3600 см^{-1} , как показали исследования [10], может быть обусловлена растягивающими O-H и C-O колебаниями. Увеличение интенсивности полос при 445 и 700 см^{-1} , а также появление полосы при 3600 см^{-1} в спектре нанопорошка по сравнению с исходным и модифицированным микропорошками может быть связано с большой удельной поверхностью и концентрацией ненаасыщенных связей нанопорошка. Концентрация сорбированных OH -групп и молекул CO на такой поверхности должна быть больше по сравнению с их концентрацией на поверхности порошков $m\text{ZnO}$ и $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$.

Спектры диффузного отражения в УФ, видимой и ближней ИК-областях исходного и модифицированных порошков после облучения электронами

Из спектров диффузного отражения ρ_λ исходного и модифицированных собственными наночастицами различной концентрации порошков $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ следует (рис. 2), что после модифицирования коэффициент отражения ρ в коротковолновой части спектра уменьшился, в длинноволновой увеличился. С увеличением концентрации наночастиц от 0.1 до 10.0 мас. % происходит смещение такого перехода в более длинноволновый диапазон от 900 до 1600 нм .

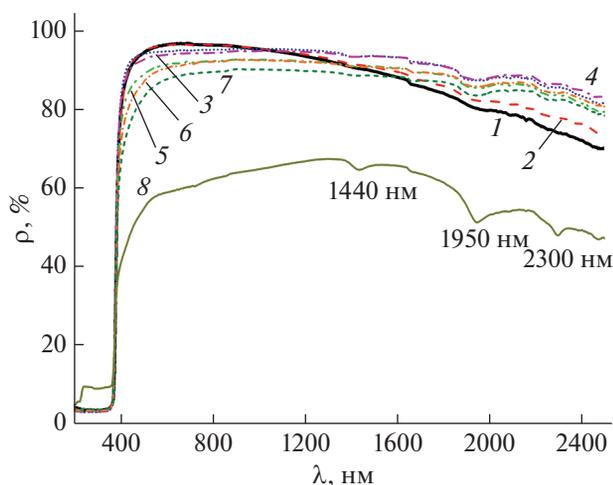


Рис. 2. Спектры диффузного отражения исходного (1), прогретого (2) и модифицированных порошков $mZnO$ с концентрацией наночастиц $nZnO$ 0.1 (3), 1.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 мас. % (7); спектр нанопорошка $nZnO$ (8).

Облучение порошка $mZnO$ приводит к уменьшению коэффициента отражения во всем диапазоне спектра от 400 до 2500 нм (рис. 3). Спектры ρ_λ модифицированных порошков после облучения качественно такие же, как и до облучения. Абсолютные значения коэффициента отражения уменьшаются. Наибольшие изменения происходят в ближней ИК-области.

В разностных спектрах диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$), получаемых вычитанием спектра после облучения ($\rho_{\lambda\Phi}$) из спектра до облучения ($\rho_{\lambda 0}$), появляется слабо выраженная полоса поглощения в видимой области (рис. 4). В ближней ИК-области значения $\Delta\rho$ увеличиваются с ростом длины волны непрерывно и нелинейно. Спектр $\Delta\rho_\lambda$ прогретого облученного порошка $mZnO$ качественно такой же, как и спектр исходного облученного порошка. Но полоса в видимой области смещена в сторону больших длин волн и значения $\Delta\rho$ в ближней ИК-области существенно больше по сравнению со спектром непрогретого облученного порошка. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ модифицированных наночастицами облученных порошков отличаются от спектров исходного и прогретого облученных порошков. Полоса в видимой области явно выраженная, более интенсивная, ее максимум смещен в коротковолновую область и соответствует 400 нм по сравнению с полосой исходного и прогретого порошков $mZnO$. Интенсивность этой полосы максимальная при малой концентрации наночастиц ($C = 0.1$ мас. %), при больших значениях концентрации она уменьшается.

Значения $\Delta\rho$ в ближней ИК-области в зависимости от концентрации наночастиц при $C = 0.1$ мас. % в области $\lambda \leq 2000$ нм они меньше, а в

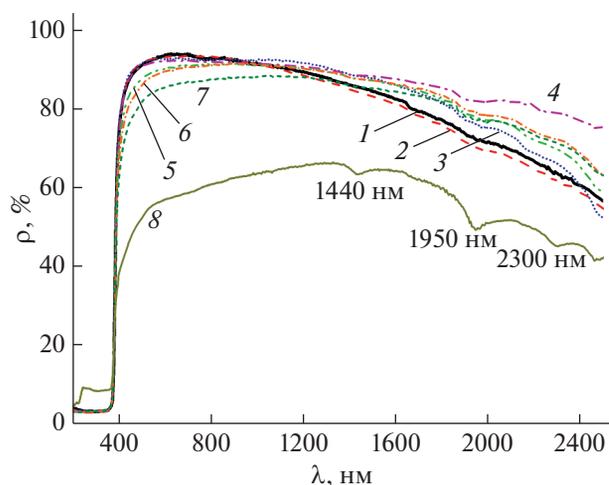


Рис. 3. Спектры диффузного отражения исходного (1), прогретого (2) и модифицированных порошков $mZnO$ с концентрацией наночастиц $nZnO$ 0.1 (3), 1.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 мас. % (7) и нанопорошка $nZnO$ (8) после облучения электронами с $E = 30$ кэВ при $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см $^{-2}$.

области $\lambda > 2000$ нм больше аналогичных значений $\Delta\rho$ для прогретого порошка $mZnO$. Для всех других модифицированных при большей концентрации порошков $mZnO/nZnO$ они меньше значений $\Delta\rho$ для прогретого облученного порошка. По сравнению с исходным облученным порошком (спектр 1, рис. 2) в ближней ИК-области до 2000 нм значения $\Delta\rho$ модифицированных порошков меньше, в более длинноволновой области они больше. Исключение составляет спектр порошка при $C = 0.1$ мас. %, в котором значения $\Delta\rho$ в области $\lambda > 1400$ нм больше по сравнению со

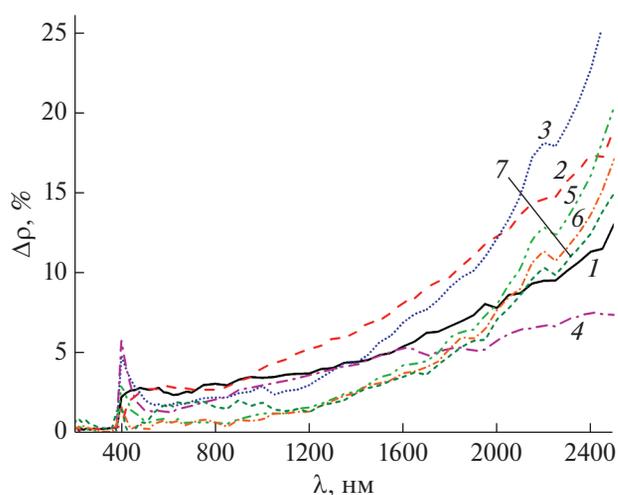


Рис. 4. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ исходного (1), прогретого (2) и модифицированных порошков $mZnO$ с концентрацией наночастиц $nZnO$ 0.1 (3), 1.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 мас. % (7) после облучения электронами с $E = 30$ кэВ при $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см $^{-2}$.

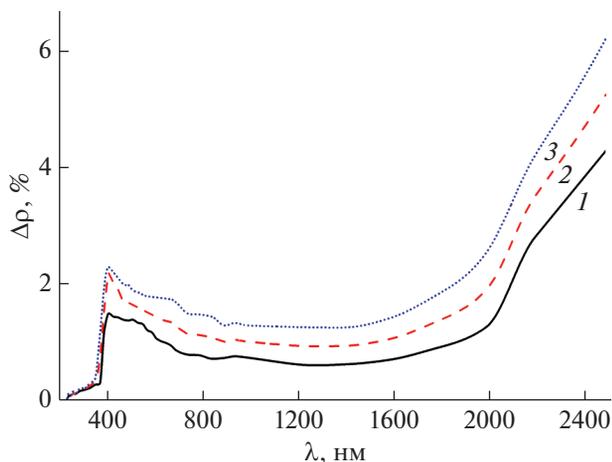


Рис. 5. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ нанопорошка $n\text{ZnO}$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ при флуенсе 1.00 (1), 2.13 (2), $3.25 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3).

значениями исходного и модифицированных порошков.

Поглощение в ближней ИК-области облученных электронами порошков $m\text{ZnO}$, как показали выполненные ранее исследования [18], обусловлено переходами между уровнями в зоне проводимости свободных электронов. Его, как и для других полупроводниковых соединений, можно описать степенной зависимостью [19]:

$$k = \alpha \lambda^\beta, \quad (1)$$

где k – коэффициент поглощения; α – постоянная, определяемая свойствами полупроводникового соединения, β – показатель степени, зависящий от совершенства кристаллической структуры и наличия дефектов в соединении. С ростом флуенса заряженных частиц при облучении электронами порошка $m\text{ZnO}$ ранее установлено увеличение показателя степени β [18].

Разностные спектры диффузного отражения нанопорошка $n\text{ZnO}$ в УФ, видимой и ближней ИК-областях

Для сравнения радиационной стойкости нанопорошка $n\text{ZnO}$ с порошком $m\text{ZnO}$ проводили его облучение при таких же значениях флуенса электронов. Регистрировали спектры r_λ до и после облучения и рассчитывали значения $\Delta\rho_\lambda$ и Δa_s .

Спектры $\Delta\rho_\lambda$ нанопорошков в зависимости от флуенса электронов (рис. 5) качественно такие же, как для исходного порошка $m\text{ZnO}$ и модифицированного наночастицами порошка $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$. В видимой области зарегистрирована полоса поглощения с максимумом около 400 нм, в ближней ИК-области значения $\Delta\rho$ увеличиваются с увеличением длины волны нелинейно. С увеличением

флуенса электронов значения $\Delta\rho$ возрастают в обеих областях спектра.

Изменение интегрального коэффициента поглощения после облучения исходного, модифицированных порошков и нанопорошка ZnO

Влияние концентрации наночастиц на радиационную стойкость модифицированных порошков. Наиболее информативным параметром в определении эффективности модифицирования наночастицами для повышения стойкости оптических свойств при облучении является изменение интегрального коэффициента поглощения (Δa_s). Величина Δa_s характеризует полосы поглощения всеми типами радиационных дефектов, образованных при облучении. К тому же она является одним из главных критериев надежности обеспечения теплового режима космических аппаратов, в системах терморегулирования которых используют такие пигменты. Поэтому определение оптимальной концентрации нанопорошков $n\text{ZnO}$ при модификации порошка $m\text{ZnO}$ осуществляли по величине Δa_s исходного, прогретого и модифицированных порошков.

Полученная зависимость значений Δa_s от концентрации нанопорошка (рис. 6) показывает, наличие оптимального значения, равного 5 мас. %. Значение Δa_s при такой концентрации составляет 0.012. Для исходного и прогретого порошков Δa_s существенно больше – 0.031 и 0.035 соответственно. Эффективность такого модифицирования, определяемая отношением Δa_s прогретого немодифицированного порошка $\Delta a_{\text{спр}}$, к величине Δa_s при оптимальной концентрации $\Delta a_{\text{сопт}}$ достигает почти трех: $\delta = \Delta a_{\text{спр}}/\Delta a_{\text{сопт}} = 2.92$.

Радиационная стойкость нанопорошка $n\text{ZnO}$. Для нанопорошка $n\text{ZnO}$ зависимость значений Δa_s от флуенса электронов показывает его высокую радиационную стойкость (рис. 7).

Величина Δa_s при максимальном значении флуенса электронов $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ составляет всего 0.015, а при $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – 0.012.

Сравнивали радиационную стойкости по величинам Δa_s , рассчитанным по изменению спектров диффузного отражения порошков $m\text{ZnO}$ и $n\text{ZnO}$ после облучения электронами. Результаты сравнения показывают, что Δa_s нанопорошка меньше в 2.06, 2.58 и 2.33 раз по сравнению с порошком $m\text{ZnO}$ после облучения электронами флуенсом 1, 2 и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Такой результат – лучшая радиационная стойкость нанопорошков по сравнению с порошками с частицами размером в несколько мкм одного и того же соединения – не является заранее предсказуемым. Нанопорошки обладают большой поверхностью и большой концентрацией соб-

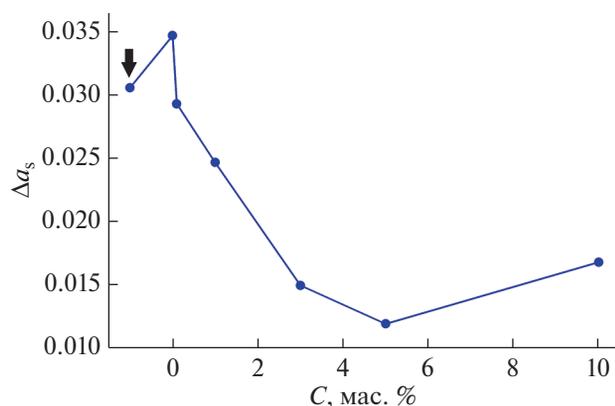


Рис. 6. Зависимость значений Δa_s порошков $mZnO/nZnO$ после облучения электронами с $E = 30$ кэВ при $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см⁻² от концентрации наночастиц. Стрелкой показано значение Δa_s в исходном порошке.

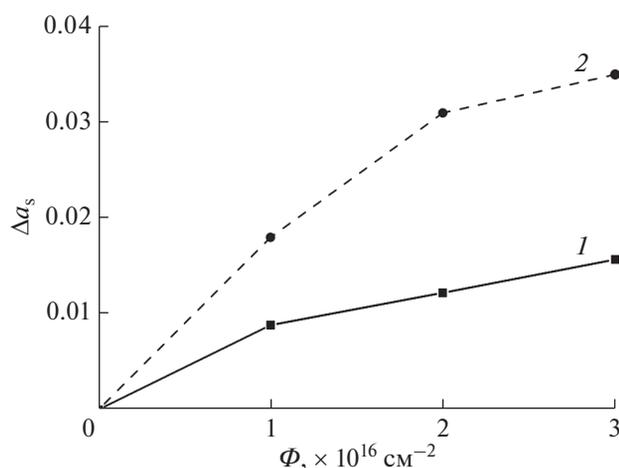


Рис. 7. Зависимость изменений коэффициента поглощения a_s нанопорошка $nZnO$ (1) и порошка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ (2) от флюенса электронов.

ственных дефектов еще до облучения электронами. При облучении электронами в них может образовываться большая концентрация центров поглощения как на радиационных дефектах, так и на дефектах, существующих в исходном состоянии. И их радиационная стойкость может быть меньше по сравнению с порошками с частицами размером в несколько мкм. На наночастицах может происходить релаксация образованных облучением дефектов, что приведет к уменьшению концентрации этих дефектов.

Если же наночастицы осаждены на поверхности зерен и гранул размером в несколько мкм, то они выступают в роли центров релаксации первичных дефектов, образованных в этих порошках. И эта функция нанопорошков обеспечивает увеличение радиационной стойкости микропо-

рошков, что и зарегистрировано в экспериментальных исследованиях [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования ИК-спектров поглощения, спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) и интегрального коэффициента поглощения (Δa_s) до и после облучения электронами и модификации порошков оксида цинка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ собственными наночастицами $nZnO$ в различной концентрации в диапазоне 0.1–10 мас. %. Показано, что радиационная стойкость нанопорошка $nZnO$ при облучении электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = (1-3) \times 10^{16}$ см) более чем в 2 раза превышает радиационную стойкость порошка $mZnO$. Установлено, что оптимальная концентрация нанопорошка $nZnO$ для модификации порошка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ равна 5 мас. %. При такой концентрации изменение интегрального коэффициента поглощения после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см) модифицированного порошка в 2.95 раз меньше по сравнению с немодифицированным порошком, т.е. радиационная стойкость модифицированного порошка при данных условиях облучения в 2.95 раза выше.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-72-10032, <https://rscf.ru/project/21-72-10032/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нещименко В.В.* Исследование структуры, свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных наночастицами: Дис. д-ра физико-математических наук: 01.04.07. Томск: ИФПМ, 2017, 325 с.
2. *Brown R.R., Fogdall L.B., Cannaday S.S.* // Prog. Astronautics: Thermal Design Principles of Spacecraft and Entry. 1969. V. 21. P. 697.
3. *Heydari V., Bahreini Z.* // J. Coat. Technol. Res. 2018. V. 15. P. 223.
4. *Mastan R., Khorsand Zak A., Pilevar Shahri R.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 8582.
5. *Chen H., Li P., Zhou H.* // Mater. Res. Bull. 2022. V. 146. P. 111572.
6. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li C., He S., Yang D.* // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 19.
7. *Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretiskii M.I.* // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 929.
8. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables (2005) ASTM Int. PA, USA. <https://www.astm.org/e0490-00ar19.html>.

9. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres (2005) ASTM Int. PA, USA. <https://www.astm.org/e0903-96.html>
10. Djaja N., Montja D., Saleh R. // Adv. Mater. Phys. Chem. 2013. V. 3. P. 33.
11. Shokry H.H., Elkady M.F., El-Shazly A.H., Bamufleh Hisham S. // J. Nanomaterials. 2014. P. 967492.
12. Davydov A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 641 p.
13. Bocuzzi F., Morterra C., Scala R., Zecchina A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 2059.
14. Bocuzzi F., Borello E., Zecchina A., Bossi A., Camia M. // J. Catalysis. 1978. V. 51. P. 150.
15. Saussey J., Lavalley J.-C., Bovet C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P. 1457.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
17. Indrajith Naik E., Sunil Kumar Naik T.S., Pradeepa E., Simranjeet Singh, Bhojya Naik H.S. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 281. P. 125860.
18. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. // Известия Вузов. Физика. 1988. № 7. С. 86.
19. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976, 416 с.
20. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li C. // Dyes and Pigments. 2016. V. 131. P. 256.
21. Abu-Shamleh A., Alzubi H., Alajlouni A. // Photon. Nanostructures. Fundamentals Appl. 2021. V. 43. P. 100862.

On the Radiation Stability of ZnO Powders Modified with Own Nanoparticles

M. M. Mikhailov^{1, *}, S. A. Yuryev^{1, **}, A. N. Lapin¹, V. A. Goronchko¹

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia

*e-mail: membrana2010@mail.ru

**e-mail: yusalek@gmail.com

Changes in the diffuse reflectance spectra ($\Delta\rho_\lambda$) and integral absorption coefficient (Δa_s) in the range of 0.2–2.5 μm were studied after modification of zinc oxide powders with few μm particles ($m\text{ZnO}$) via own $n\text{ZnO}$ nanoparticles of various concentrations in the range of 0.1–10.0 wt %. A decrease in the reflection coefficient (ρ) in the range of 0.4–1.0 μm and its increase in the range of 1.0–2.5 μm in the modified $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ powders was established. Electron irradiation ($E = 30 \text{ keV}$, $F = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) of $m\text{ZnO}$, $n\text{ZnO}$, and $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ powders with different concentrations of nanoparticles showed that the optimal concentration of nanoparticles is 5 wt %. The radiation stability of the modified powder at this concentration increased by a factor of 2.95, the radiation stability of a nanopowder is more than 2 times higher than that of a powder with particles a few microns in size. When irradiated with electrons all three types of powders form their own point defects, which absorb in the visible region, and free electrons, which absorb in the near-IR region.

Keywords: zinc oxide, powders, nanoparticles, modification, optical properties, absorption spectrum, reflection spectrum.