

Д.Ю. Демин, И.В. Верхотурова, В.В. Нешименко

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОНЦЕНТРАЦИИ НАВЕДЕННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ  
В ZnO, ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ**

*В работе представлены результаты исследования кинетики концентрации наведенных центров окраски в оксиде цинка, облученного протонами. Даны оценки накопления дефектов относительно вычислений по формуле Смакулы и физико-математического пакета SRIM. Наибольший вклад в оптическое поглощение дают полосы, расположенные в УФ- и видимой областях спектра, обусловленные междоузельными ионами  $Zn_i^{2+}$  и  $O_i^-$ , вакансиями  $V_{Zn}^-$  и  $V_o^+$ .*

*Ключевые слова: оксид цинка, спектры поглощения, центры окраски, формула Смакулы, кинетика.*

**INVESTIGATION KINETICS INDUCED COLOR CENTERS  
IN ZINC OXIDE IRRADIATED BY PROTONS**

*Kinetics induced color centers in zinc oxide irradiated by protons have been analyzed. Estimate of defect accumulation is performed by the Smakula dependence and physico-mathematical SRIM package. Bands located in the UV and visible regions make the greatest contribution to the optical absorption, caused by interstitial ions  $Zn_i^{2+}$  and  $O_i^-$ , vacancy  $V_{Zn}^-$  and  $V_o^+$ .*

*Key words: zinc oxide, absorption spectra, color centers, the Smakula dependence, kinetics.*

**Введение**

Одной из важнейших задач в области космического материаловедения является исследование изменения структуры, оптических и других свойств в пигментах терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов под действием различных видов излучений (солнечный ультрафиолет, протоны, электроны). Ответственны за эти изменения, возникающие при облучении, различного рода дефекты кристаллической решетки, которые уменьшают отражательную способность пигмента (например, оксид цинка) и приводят к увеличению интегрального коэффициента поглощения. Определение типов наведенных радиационных дефектов и изучение механизмов их образования – одна из актуальных задач управления свойствами терморегулирующих покрытий.

При исследовании совместного и раздельного влияния электронов, протонов и ЭМИ авторами работы [1] установлена неаддитивность совместного воздействия. Для выяснения ее причин необходимо детальное исследование механизмов радиационного дефектообразования в пигментах ТРП, облученных протонами, электронами другими видами ионизирующего излучения, и их совместного воздействия.

В статье представлены результаты исследования кинетики концентрации наведенных центров окраски в ZnO, облученного протонами.

## Эксперимент

Спектры диффузного отражения ZnO, облученного протонами, получены В.В. Нешименко в ХТИ (г. Харбин, Китай), на спектрометре Lambda 950 американской фирмы Perkin Elmer с шагом 5 нм в области от 200 до 2500 нм. Для измерения спектров диффузного отражения и фотолюминесценции порошки прессовали в стальную подложку, диаметром 17 мм и высотой 4 мм, под давлением 1 МПа, со временем выдержки 2 мин.[2].

При воздействии ионизирующего излучения в структуре оксида цинка образуются различного рода дефекты кристаллической решетки. Это вакансии как катионной, так и анионной подрешеток, междоузельные атомы, близкие пары Френкеля, а также более сложные дефекты [3,4].

Авторами работ [2, 4] путем химического анализа, методом электронного парамагнитного резонанса, применением оптического возбуждения и методом функционала плотности в локальном приближении удалось установить значения основных максимумов полос поглощения радиационных дефектов в оксиде цинка и их возможную природу.

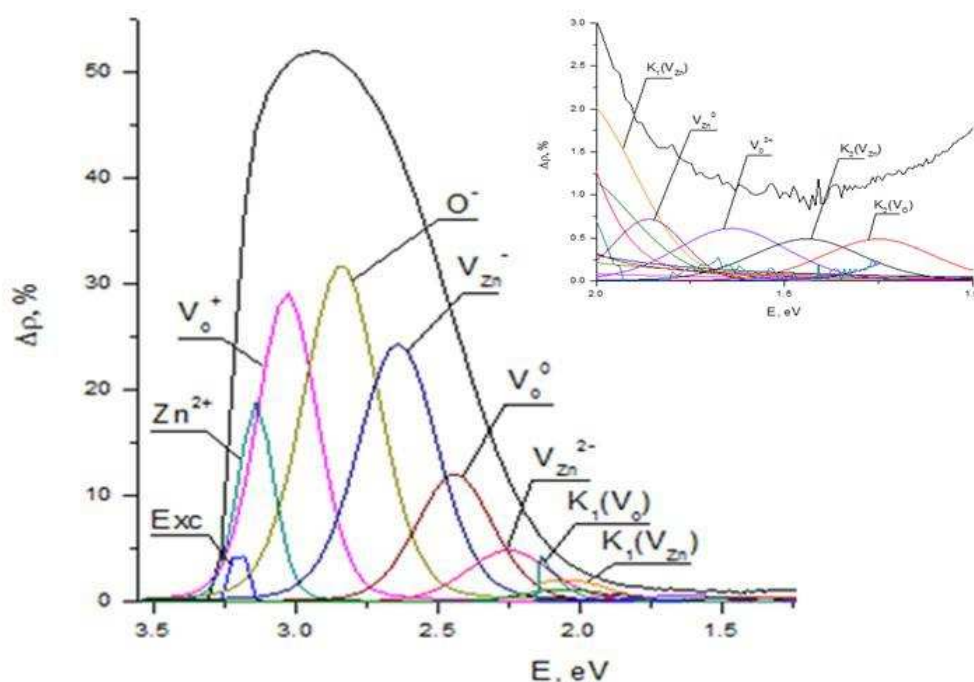
Данные по дефектам, полученные в работах [2, 4], были использованы для разложения разностных спектров диффузного отражения ZnO, облученного протонами с энергией 100 кэВ при пяти различных флюенсах, на индивидуальные полосы. Разложение наведенного поглощения спектров производилось в пакете прикладных программ Origin Lab и XPSPeak.

На рис. 1 представлен спектр наведенного поглощения оксида цинка при флюенсе  $10 \cdot 10^{15}$  протон / $\text{см}^2$ , разложенный на индивидуальные полосы. На вставке представлен увеличенный фрагмент этого же спектра в диапазоне энергии от 2 до 1 эВ.

*Рис. 1.* Спектр наведенного поглощения оксида цинка при флюенсе  $10 \cdot 10^{15}$  протон / $\text{см}^2$ , разложенный на индивидуальные полосы.

При других флюенсах картина разложения на индивидуальные полосы аналогична, изменяются только параметры индивидуальных полос.

Важной характеристикой в исследовании взаимодействия заряженных частиц в веществе является концентрация центров окраски. По спектрам поглощения она может быть рассчитана по формуле Смакула:



$$N - 1.28 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n+2)^2} \frac{k_{\max}}{f} \Delta\lambda,$$

где  $n$  – показатель преломления вещества;  $k_{\max}$  – максимальный коэффициент поглощения, выраженный в  $\text{см}^{-1}$ ;  $\Delta\lambda$  – полуширина полосы поглощения в эВ;  $f$  – сила осциллятора.

При расчете концентрации центров окраски выбирались полосы поглощения, соответствующие дефектам:  $\text{O}_i^-$ ;  $\text{V}_\text{O}^0$ ;  $\text{V}_\text{O}^+$ ;  $\text{V}_\text{O}^{2+}$ ;  $\text{Zn}_i^{2+}$ ;  $\text{V}_\text{Zn}^0$ ;  $\text{V}_\text{Zn}^-$ ;  $\text{V}_\text{Zn}^{2-}$ ;  $\text{K}_1(\text{V}_\text{Zn})$ ;  $\text{K}_1(\text{V}_\text{O})$ ;  $\text{K}_2(\text{V}_\text{Zn})$ ;  $\text{K}_2(\text{V}_\text{O})$ . Для этих полос определены следующие параметры:

1)  $n$  – показатель преломления оксида цинка, определялся по графику, представленному на рис. 2. Для каждого дефекта в отдельности определялась полоса поглощения, по значению которой из графика устанавливался показатель преломления;

2)  $k_{\max}$  – максимальный коэффициент поглощения для света, выраженный в  $\text{см}^{-1}$ , определялся по высоте пика полосы поглощения спектра ZnO, построенного в программе OriginLab;

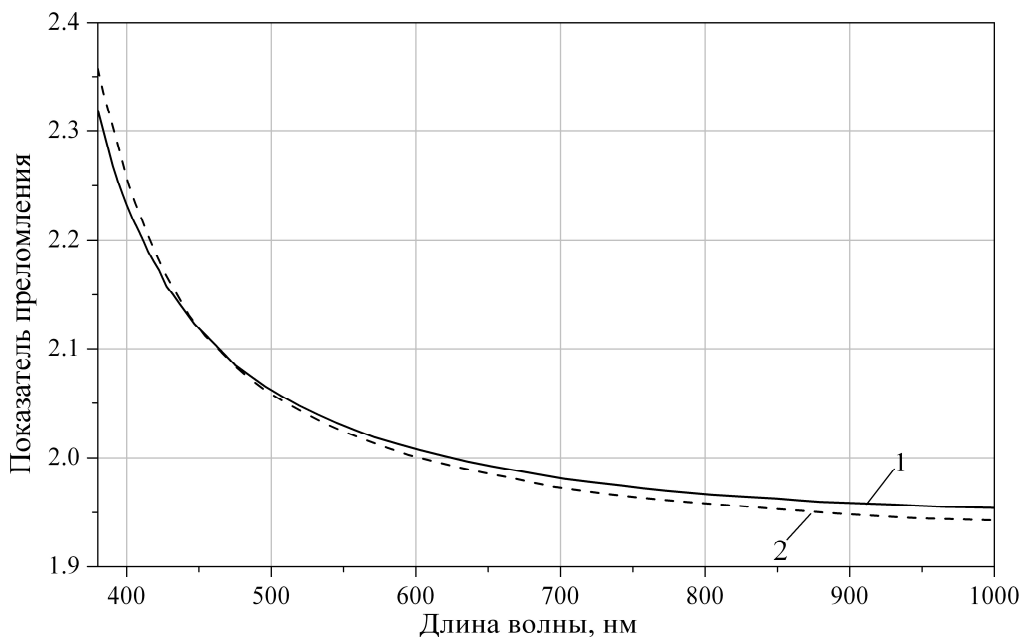
3)  $\Delta\lambda$  – полуширина полосы поглощения, выраженная в эВ, определялась на полувысоте пика полосы поглощения спектра ZnO, построенного в программе OriginLab;

4)  $f$  – сила осциллятора, принимаемая за единицу.

Рис. 2. Зависимость показателя преломления ZnO от длины волны, где 1 –  $n_o$ , 2 –  $n_e$  [5].

Концентрация дефектов вакансионного типа по кислороду и цинку, а также их суммарное значение рассчитаны по программе SRIM.

### Результаты эксперимента



Из полученных результатов разложения спектров видно, что основной вклад в поглощение вносят элементарные полосы, соответствующие наведенным дефектам: междуузельные ионы  $\text{Zn}_i^{2+}$  и  $\text{O}_i^-$ , вакансии  $\text{V}_\text{Zn}^-$  и  $\text{V}_\text{O}^+$ .

Вид и соотношение интенсивностей индивидуальных полос поглощения наведенных дефектов определяются закономерностями потерь энергии – за счет упругих соударений и ионизационных потерь.

В программе SRIM произведен расчет для оксида цинка концентрации наведенных дефектов вакансионного типа на один протон. В табл. 1 концентрация дефектов приведена с учетом флюенса протонов.

Таблица 1

## Суммарная концентрация наведенных дефектов вакансионного типа

Суммарная концентрация дефектов, $n \cdot 10^{19}, \text{м}^{-3}$	Флюенс протонов, $\Phi_p \cdot 10^{15} \text{ пр./см}^2$				
	0.5	1	2	5	10
Вакансий по кислороду	3	6	12	30	60
Вакансий по цинку	4	8	16	40	80
Вакансии по кислороду и цинку	7	14	28	70	140

В табл. 2 представлена концентрация наведенных центров в ZnO, рассчитанная по формуле Смакула.

Таблица 2

## Концентрация наведенных дефектов в облученном ZnO при различных флюенсах

Концентрация дефектов, $n \cdot 10^{19}, \text{м}^{-3}$	Флюенс протонов, $\Phi_p \cdot 10^{15} \text{ пр./см}^2$				
	0.5	1	2	5	10
Exc	0.22	0.44	0.38	3.53	1.18
$\text{Zn}_i^{2+}$	2.28	6.92	5.68	9.24	21.33
$\text{V}_O^+$	9.93	14.83	22.66	39.95	37.51
$\text{O}_i^-$	13.51	18.54	26.72	56.76	51.14
$\text{V}_{\text{Zn}}^-$	6.44	11.55	14.91	45.17	39.81
$\text{V}_O^0$	1.61	2.82	4.71	11.38	22.74
$\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$	0.83	1.53	5.15	5.99	14.4
$\text{K}_1(\text{V}_O)$	0.25	0.42	0.6	2.03	4.22
$\text{K}_1(\text{V}_{\text{Zn}})$	0.12	0.34	0.61	1.71	3.75
$\text{K}_2(\text{V}_{\text{Zn}})$	0.72	0.72	0.22	0.62	1.22
$\text{K}_2(\text{V}_O)$	0.58	0.73	0.14	0.63	1.01
$\text{V}_{\text{Zn}}^0$	0.74	0.73	0.73	0.64	2.21

При сравнении концентрации, полученной в программе SRIM и рассчитанной по формуле Смакула, можно увидеть, что значения по порядку степени совпадают. Предположительно, несовпадение численных значений концентрации дефектов обусловлено несколькими причинами: малое количество бомбардирующих частиц, одинаковое значение энергии смещения по кислороду и цинку, заданных в программе SRIM; сила осциллятора в формуле Смакула, принятая за единицу, хотя для каждого дефекта он должен быть отдельным, и др.

На данных, представленных в табл. 2, в программе Origin построены кинетические кривые накопления наведенных дефектов в ZnO после облучения протонами при различных флюенсах. Зависимости представлены на рис. 3. Для наглядности на рис. 4 в увеличенном масштабе представлены кинетические кривые накопления наведенных дефектов, обозначенных на рис. 3 цифрами 7 – 12.

Как видно из рис. 3, наибольшее возрастание концентрации с увеличением флюенса протонов принадлежит линиям 1, 2 и 3. Данные кривые накопления соответствуют следующим дефектам: междоузельный кислород  $\text{O}_i^-$ , вакансии по кислороду  $\text{V}_O^+$ , вакансии по цинку  $\text{V}_{\text{Zn}}^-$  (ряд дефектов представлен по убыванию концентрации).

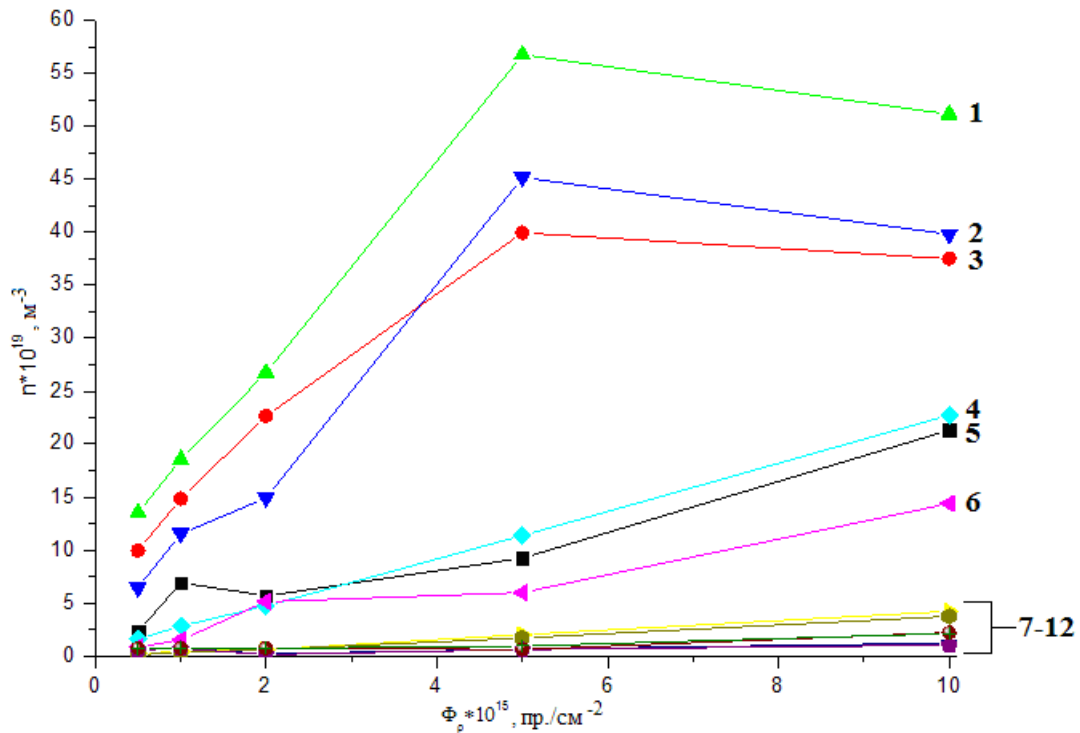


Рис. 3. Кинетические кривые накопления наведенных дефектов, под цифрами представлены дефекты: 1 –  $O_i^-$ ; 2 –  $V_{Zn}^-$ ; 3 –  $V_O^+$ ; 4 –  $V_O^0$ ; 5 –  $Zn_i^{2+}$ ; 6 –  $V_{Zn}^{2-}$ ; 7 –  $K_1(V_O)$ ; 8 –  $K_1(V_{Zn})$ ; 9 –  $V_{Zn}^0$ ; 10 –  $V_O^{2+}$ ; 11 –  $K_2(V_{Zn})$ ; 12 –  $K_2(V_O)$ .

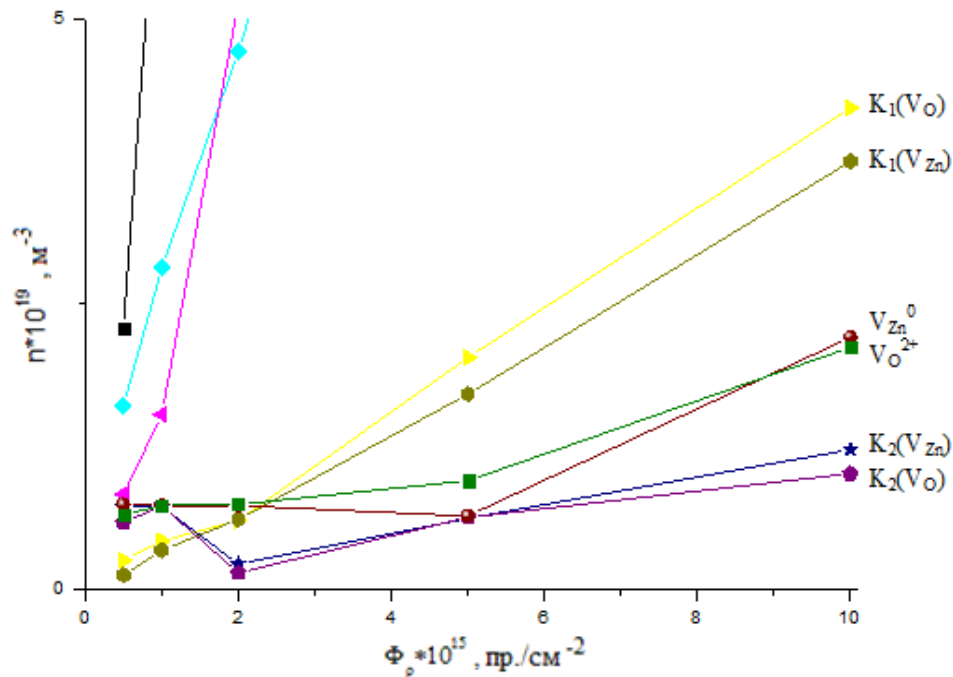


Рис. 4. Кинетические кривые накопления наведенных дефектов в уменьшенном масштабе.

Наибольшее значение концентрации междуузельных ионов по кислороду  $O_i^-$  может быть обусловлено несколькими факторами:

- 1) выбиванием наименее связанного кислорода на поверхности с образованием анионных вакансий;
- 2) способностью выбитого кислорода производить вторичные атомные столкновения с образованием новых междуузельных дефектов и вакансий;

3) более низкой (по данным работы [2]) по сравнению с цинком пороговой энергией смещения для атома кислорода – 47-57 эВ (а для цинка 40-70 эВ).

Одновременно может идти процесс ионизации как междоузельных ионов, так и ионов решетки, сопровождающийся образованием свободных электронов, которые могут быть захвачены как самим протоном (с образованием атома водорода), так и вакансиями, с изменением степени ионизации последних. В последнем случае растет концентрация вакансий определенного типа, что и наблюдается для вакансий по кислороду  $V_o^+$  и вакансий по цинку  $V_{Zn}^-$ .

При флюенсе  $5 \cdot 10^{15}$  протон /см<sup>2</sup> и более для дефектов  $O_i^-$ ,  $V_o^+$  и  $V_{Zn}^-$  замечен небольшой спад концентрации, обусловленный образованием комплексов  $K_1$  и  $K_2$  на основе вакансий по кислороду и цинку при больших флюенсах протонов, что и наблюдается на рис. 3.

При флюенсе  $5 \cdot 10^{15}$  протон/см<sup>2</sup> происходит изменение концентрации вакансий по кислороду  $V_o^+$  и вакансий по цинку  $V_{Zn}^-$ , т.е. теперь дырочные центры окраски  $V_{Zn}^-$  по росту концентрации доминируют над электронными центрами окраски. Накопление концентрации междоузельных ионов  $Zn_i^{2+}$  несколько ниже, чем предыдущих трех дефектов.

Кривая накопления 4 соответствует вакансии по кислороду  $V_o^0$ . По мере увеличения флюенса протонов данный дефект монотонно возрастает. Кривые накопления 5 и 6 соответствуют междоузельному иону цинка  $Zn_i^{2+}$  и вакансии по цинку  $V_{Zn}^{2-}$ . Концентрация этих дефектов с течением всего флюенса протонов возрастает, причем концентрация последнего всегда больше, чем первого.

Для дефектов  $Zn_i^{2+}$ ,  $V_o^0$  и  $V_{Zn}^{2-}$  при флюенсах  $0.5 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{15}$  протон /см<sup>2</sup> концентрация двух последних дефектов сравнима, а первого немного больше. При флюенсе  $2 \cdot 10^{15}$  протон/см<sup>2</sup> концентрация всех трех дефектов почти одинакова, при дальнейшем увеличении флюенса происходит монотонное возрастание концентрации данных дефектов.

Концентрация дефектов  $V_{Zn}^0$  и  $V_o^{2+}$  примерно одинакова до флюенса  $2 \cdot 10^{15}$  протон/см<sup>2</sup>, а при дальнейшем увеличении флюенса концентрация последних возрастает по сравнению с первыми.

Концентрация комплексов на основе вакансий по кислороду и цинку с увеличением флюенса монотонно возрастает.

Концентрация комплексов  $K_1(V_{Zn})$ ,  $K_2(V_{Zn})$  с повышением флюенса монотонно увеличивается, а их значения примерно равны. Аналогичным образом происходит изменение концентрации комплексов  $K_1(V_o)$ ,  $K_2(V_o)$ .

### Заключение

По результатам разложения разностных спектров диффузного отражения ZnO на индивидуальные полосы видно, что основной вклад в поглощение вносят элементарные полосы, соответствующие наведенным дефектам: междоузельные ионы  $Zn_i^{2+}$  и  $O_i^-$ , вакансии  $V_{Zn}^-$  и  $V_o^+$ .

Наибольшее возрастание концентрации с увеличением флюенса протонов характерно для дефектов: междоузельный кислород  $O_i^-$ , вакансия по кислороду  $V_o^+$ , вакансия по цинку  $V_{Zn}^-$ .

Наибольшее значение концентрации междоузельных ионов по кислороду  $O_i^-$  обусловлено несколькими факторами: выбиванием наименее связанного кислорода на поверхности с образованием анионных вакансий; процессом вторичных атомных столкновений с образованием новых междоузельных дефектов и вакансий; более низкой пороговой энергией смещения для атома кислорода, чем для цинка.

Наблюдаемый рост концентрации вакансий по кислороду  $V_o^+$  и по цинку  $V_{Zn}^-$  обусловлен изменением степени ионизации дефектов  $V_o^{2+}$  и  $V_{Zn}^{2-}$  за счет процесса захвата свободных электронов и дырок. При флюенсе  $5 \cdot 10^{15}$  протон/см<sup>2</sup> происходит изменение концентрации вакансий по кислороду  $V_o^+$  и вакансий по цинку  $V_{Zn}^-$ , т.е. теперь дырочные центры окраски  $V_{Zn}^-$  по росту концентрации доминируют над электронными центрами.

При флюенсе  $5 \cdot 10^{15}$  пр./см<sup>2</sup> и более для дефектов  $O_i^-$ ,  $V_o^+$  и  $V_{Zn}^-$  заметен небольшой спад концентрации, обусловленный процессом образования комплексов  $K_1$  и  $K_2$  на основе вакансий по кислороду и цинку при больших флюенсах протонов.

---

1. Шарафутдинова, В.В. Влияние факторов космического пространства на накопление собственных дефектов в оксиде цинка и терморегулирующих покрытиях на его основе: Дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Благовещенск, 1997. – 115 с.

2. Нищенко, В.В. Оптические свойства, структура и радиационная стойкость пигмента оксида цинка, модифицированного нанопорошками: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Благовещенск, 2009. – 137 с.

3. Михайлов, М.М. Полосы поглощения собственных точечных дефектов облученного оксида цинка/ М.М. Михайлов, В.В. Шарафутдинова // Известия вузов. «Физика». – Томский университет систем управления и радиэлектроники, 1997. – С. 106-112.

4. Михайлов, М.М. Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов под действием протонов солнечного ветра/ М.М. Михайлов, В.В. Шарафутдинова // Известия вузов. «Физика». – 1998. – № 6. – С. 83-88.

5. Барбашев, Е.А. Влияние электронно-протонного облучения в вакууме на оптические свойства терморегулирующих покрытий: Монография. – М.: Наука, 1977. – 128 с.