

УДК 535.34

В.В. Нецименко

**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ZnO, SiO₂, TiO₂**

Исследовали влияние протонов ($E=100$ кэВ и $\Phi=5 \times 10^{15}$ см⁻²) на спектры диффузного отражения полых частиц, микро-и нанопорошков ZnO, SiO₂, TiO₂. По разностным спектрам диффузного отражения установлено, что радиационная стойкость полых частиц выше, чем у микрочастиц.

Ключевые слова: наночастицы, оптические свойства, радиационная стойкость.

RADIATION STABILITY OF ZnO, SiO₂, TiO₂ NANOSTRUCTURED MATERIALS

The effect of protons irradiation ($E = 100$ keV and $\Phi = 5 \times 10^{15}$ cm⁻²) on the spectra of diffuse reflection of hollow particles, micro- and nanopowders ZnO, SiO₂, TiO₂ was investigated. Change in spectral reflectance showed that the radiation stability of hollow particles is higher than that of microparticles.

Key words: nanoparticles, optical properties, radiation stability.

Одним из перспективных способов решения проблемы создания фото- и радиационностойких покрытий может быть использование в качестве пигмента микросфер – полых частиц с высокой удельной поверхностью. В таких структурах объемные радиационные дефекты будут возникать с меньшей вероятностью, а поверхностные дефекты будут рекомбинировать в тонком слое микросферы. Большая часть ионизирующего излучения будет создавать дефекты в глубине покрытия, но этот слой в наименьшей степени способен влиять на оптические свойства покрытия. Важно отметить, что наноструктурные материалы в виде микросфер будут иметь малый вес и низкую теплопроводность по сравнению с пигментами-поликристаллами, что уменьшит собственный вес космического аппарата.

Синтез полых частиц ZnO и TiO₂ осуществляли гидротермальным методом [1, 2, 3], для оксида цинка использовали ацетат цинка, для диоксида титана – изопропоксид титана. Микросферы SiO₂ были получены методом послойного осаждения тетраэтилсиликата на полистирольные шарики.

Из полученных на растровом электронном микроскопе микрофотографий установлено (рис. 1), что в ходе реакции образуются частицы сферической формы размером от 500 до 5000 нм, часть из которых скреплены между собой. Выход частиц сферической формы составляет порядка 90%.

Измерение спектров R_{λ} производили в атмосфере в области 200-2500 нм спектрофотометром PerkinElmerLambda 950 (диаметр интегрирующей сферы – 150 мм, шаг 5 нм/с). Облучение осуществляли в вакууме $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па при комнатной температуре протонами с энергией 100 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ см⁻², при плотности потока $1 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹.

Из полученных спектров диффузного отражения следует (рис. 2), что коэффициент отражения (R) для порошков микро-, нанопорошков и полых частиц ZnO, SiO₂ и TiO₂ достигает 80%, в ближней

ИК-области происходит его уменьшение до 20-40%. Для микросфер и наночастиц характерно высокое поглощение в ближней ИК-области, что связано с высоким поглощением адсорбированных газов на развитой поверхности данных частиц.

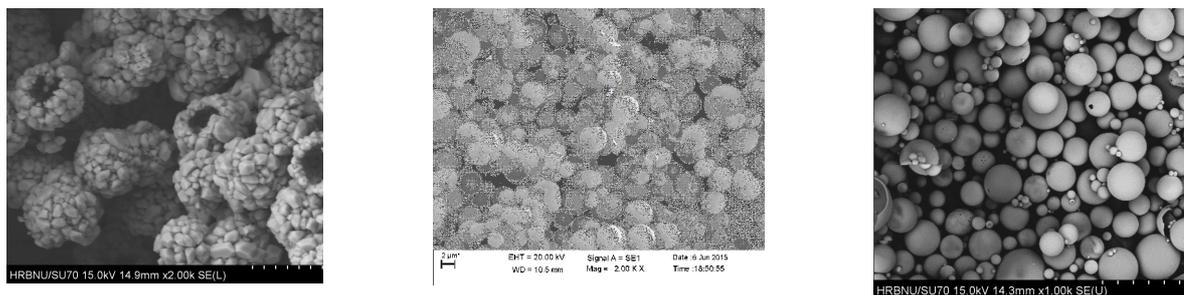


Рис. 1. Морфология поверхности частиц ZnO (А), TiO₂(Б) и SiO₂(В).

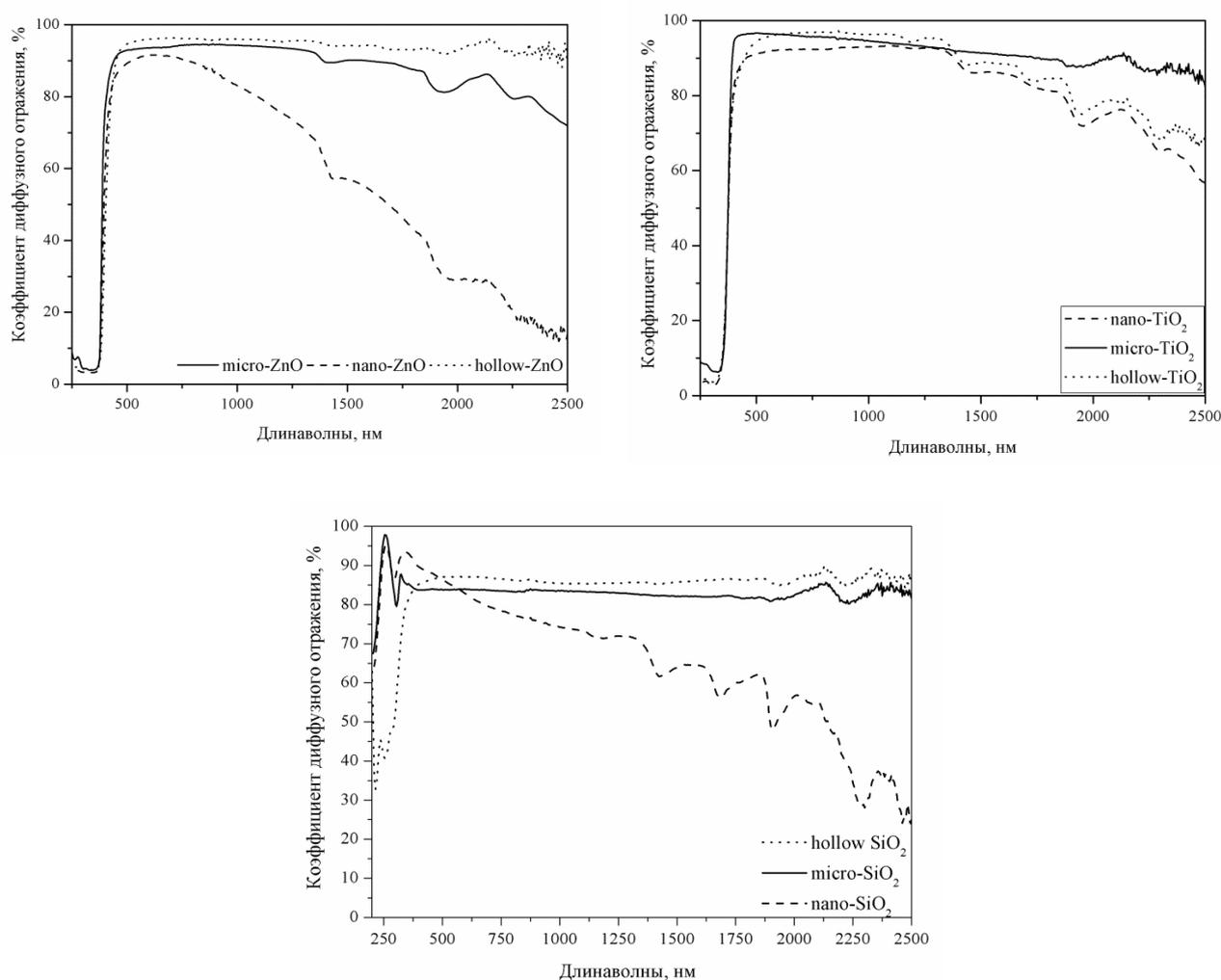


Рис. 2. Спектры диффузного отражения ZnO (А), TiO₂(Б) и SiO₂(В).

После облучения порошков протонами с энергией 100 кэВ и флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в разностных спектрах диффузного отражения ($\Delta R_\lambda = R_{\lambda 0} - R_{\lambda \Phi}$, где $R_{\lambda 0}$ и $R_{\lambda \Phi}$ – спектры диффузного отражения до и после облучения соответственно), являющимися спектрами наведенного поглощения (рис. 3), отмечено появление широкой полосы в видимой области спектра 3,3-2 эВ для оксида цинка. Для различных типов частиц интенсивность различная.

В спектрах микропорошков TiO_2 поглощение регистрируется по всему спектру и имеет два пика вблизи значений 3,08 и 1,5 эВ, тогда как в спектрах нанопорошков и полых частиц в ближней ИК-области поглощение незначительно по сравнению с полосой поглощения в видимой области.

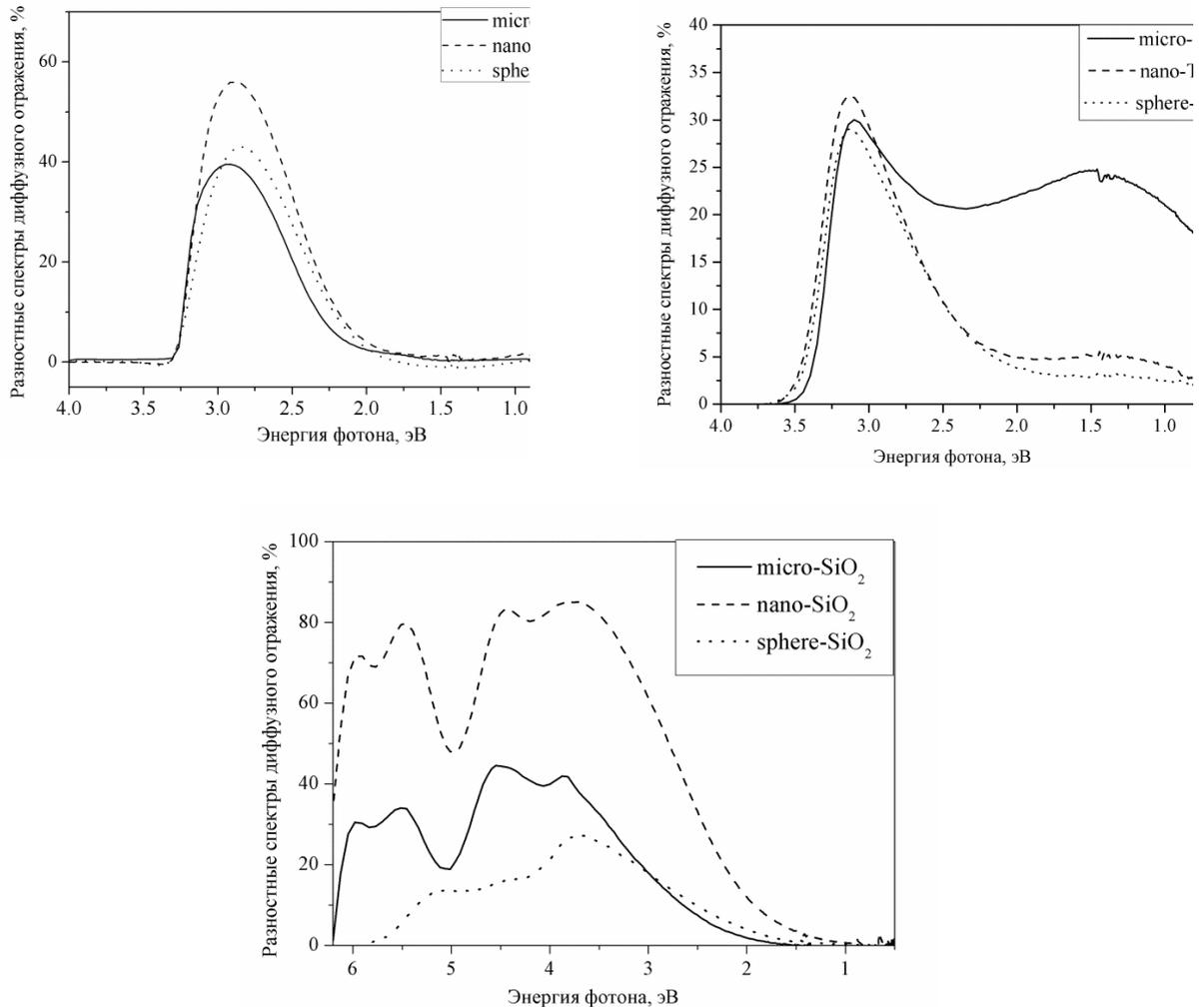


Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения ZnO (А), TiO_2 (Б) и SiO_2 (В) после облучения протонами 100 кэВ.

Во всей области спектра коэффициент поглощения нанопорошков SiO_2 значительно больше коэффициента поглощения микропорошков и полых частиц. Такое соотношение связано с поглощением дефектами, расположенными на поверхности E'_s и представляющими собой локализованные на границе твердого тела атомы трехкоординированного кремния с неспаренным электроном, концентрация которых на развитой поверхности нанопорошков значительно больше, чем у микропорошков. Высокое количество оборванных связей в аморфном кремнии приводит к образованию большого количества вакансий по кислороду, способных захватывать термализованные протоны, образуя E'_β .

Из спектров следует, что при облучении протонами деградация спектра диффузного отражения нанопорошков больше по сравнению с микропорошками во всей спектральной области. Это следствием того, что при действии протонов происходит как ионизация, так и упругие взаимодействия. В полых частицах вероятно ожидать малые ионизационные потери по сравнению с объемными микропорошками. В спектрах как микро-, так и нанопорошков отличие значений $\Delta\rho$ для разных полос достигает двух и более раз.

Выполненные исследования показали, что коэффициент отражения в спектрах диффузного отражения пигментов и покрытий микропорошков выше, чем у полых частиц, особенно в ИК-области. Установлено, что радиационная стойкость к воздействию протонов пигментов у полых частиц выше, чем у микрочастиц. Такой эффект может быть связан с релаксацией дефектов на развитой поверхности полых частиц и малыми ионизационными потерями в них [4, 5].

-
1. Kim, Y.J., Chai S.Y., Lee W.I. Control of TiO₂ structures from robust hollow microspheres to highly dispersible nanoparticles in a tetrabutylammonium hydroxide solution // *Langmuir*. – 2007. – V. 23. – P. 9567-9571.
 2. Chenglin, Yan, Dongfeng, Xue. Polyhedral construction of hollow ZnO microspheres by CO₂ bubble templates // *J. Alloy. Compd.* – 2007. – V. 431. – P. 241-245.
 3. Wenjiang, Li, Xiaoxiang, Sha, Wenjun, Dong, Zichen. Wang Synthesis of stable hollow silica microspheres with mesoporous shell in nonionic W/O emulsion // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2434-2435.
 4. Mikhailov, M.M., Li, Chundong, Neshchimenko, V.V. Optical property degradation of titanium dioxide micro- and nanopowders under irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2014. – V. 333. – P. 52-57.
 5. Mikhailov, M.M., Neshchimenko, V.V., Yuryev, S.A. Optical properties and radiation stability of submicro- and nanopowders titanium dioxide measured in situ // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. – V. 121. – P. 10-15.