

**Физика. Материаловедение.****Космонавтика**

УДК 538.958

**Верхотурова Ирина Владимировна**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [rusia@mail.ru](mailto:rusia@mail.ru)**Нещименко Виталий Владимирович**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [vlitaly@mail.ru](mailto:vlitaly@mail.ru)**Юрина Виктория Юрьевна**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [viktoriy-09@mail.ru](mailto:viktoriy-09@mail.ru)**Бурова Александра Игоревна**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

*E-mail:* [asya.burova.00@mail.ru](mailto:asya.burova.00@mail.ru)**Verkhoturova Irina Vladimirovna**

Amur State University

Blagoveschensk, Russia

*E-mail:* [rusia@mail.ru](mailto:rusia@mail.ru)**Neshchimenko Vitaliy Vladimirovich**

Amur State University,

Blagoveschensk, Russia

*E-mail:* [vlitaly@mail.ru](mailto:vlitaly@mail.ru)**Yurina Viktoriya Yur'yevna**

Amur State University,

Blagoveschensk, Russia

*E-mail:* [viktoriy-09@mail.ru](mailto:viktoriy-09@mail.ru)**Burova Aleksandra Igorevna**

Amur State University,

Blagoveschensk, Russia

*E-mail:* [asya.burova.00@mail.ru](mailto:asya.burova.00@mail.ru)**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ  
ЧАСТИЦ НА МИКРОПОРОШКИ ОКСИДА ЦИНКА****INVESTIGATION OF THE COMPLEX IMPACT OF CHARGED  
PARTICLES ON ZINC OXIDE MICROPOWDER**

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования эффекта неаддитивности оптических свойств оксида цинка, применяемого в качестве пигмента терморегулирующих покрытий, при облучении его одинаковыми по энергии, но разными по типу заряженными частицами при разных режимах.

**Abstract.** This paper presents the results of investigation the effect of non-additivity of the optical properties of zinc oxide, used as a pigment for thermal control coatings, when it is irradiated with charged particles of the same energy, but different in type, under of different modes.

**Ключевые слова:** оксид цинка, облучение, протоны, электроны, комплексное воздействие, коэффициент аддитивности, центры поглощения.

**Key words:** zinc oxide, irradiation, protons, electrons, complex effect, additivity coefficient, absorption centers.

DOI: 10.22250/20730268\_2022\_97\_28

Исследование синергетических эффектов, возникающих в пигментах терморегулирующих покрытий класса «солнечные отражатели» под действием ионизирующего излучения космического пространства, актуально для области космического материаловедения. В работах [1 – 5] упоминается о таком эффекте как неаддитивность оптических свойств (синергетический эффект) пигментов, возникающем при комплексном воздействии ионизирующего излучения. В работах [4, 5] представлены результаты исследования и интерпретации синергетических эффектов при воздействии ионизирующих излучений и электромагнитного излучения Солнца на полиимидные пленки и на эмали ЭКОМ-1 КА. Однако вопрос о причинах возникновения эффекта неаддитивности остается открытым.

В настоящей работе приведены результаты исследования эффекта неаддитивности, выражающегося в неодинаковости изменения оптических свойств оксида цинка, применяемого в качестве пигмента терморегулирующих покрытий, при его облучении протонами и электронами. Облучение микропорошков ZnO протонами (энергией 100 кэВ, флюенсом  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и электронами (энергией 100 кэВ, флюенсом  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) проводилось в комплексном имитаторе факторов космического пространства «КИФК» (Харбинский политехнический университет, Китай). Воздействие на ZnO ионизирующим излучением было следующим: облучение только протонами, облучение только электронами и комбинированное облучение (одновременно протонами и электронами, комплексно – сначала электронами, затем протонами, комплексно – сначала протонами, затем электронами). Исследование изменения оптических свойств ZnO проводилось по спектрам диффузного отражения, полученным абсолютным методом (*in situ*) также к камере «КИФК».

В качестве параметра, количественно определяющего эффект неаддитивности комбинированного воздействия ионизирующего излучения на материалы терморегулирующих покрытий, используется коэффициент аддитивности. Данный коэффициент определялся как отношение изменения коэффициента поглощения при каком-либо из комбинированных режимов облучения к суммарному изменению коэффициента поглощения при раздельном воздействии каждого из видов излучений [4, 5].

Расчеты изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения  $\Delta\alpha_s$  и коэффициента аддитивности при комбинированном облучении ZnO одинаковыми по энергии, но разными по типу заряженными частицами, приведенные ранее в работе [6], показали, что присутствие электронов в потоке ионизирующих частиц понижает деградацию отражательной способности пигментов от действия потока протонов. Наибольшее изменение величины  $\Delta\alpha_s$  микропорошков ZnO наблюдается при облучении оксида цинка только протонами. Присутствие потока электронов при одном из режимов комбинированного облучения приводит к снижению величины  $\Delta\alpha_s$  по сравнению с полученной при облучении только протонами. Наименьшее значение величины  $\Delta\alpha_s$  из трех режимов комбинированного воздействия на ZnO наблюдается при комплексном облучении сначала протона-

ми, затем электронами [6]. Объяснить это можно механизмами радиационного дефектообразования, происходящими в оксиде цинка при его облучении.

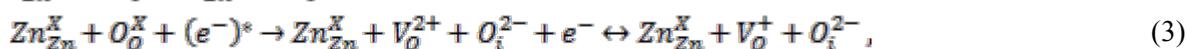
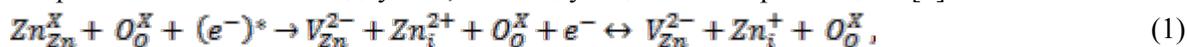
Результаты разложения разностных спектров диффузного отражения ZnO на индивидуальные полосы и расчет концентрации радиационных центров поглощения, приведенные в работах [6, 7], показали, что при облучении оксида цинка, вне зависимости от вида представленных выше режимов облучения, основной вклад в формирование наведенной полосы поглощения вносят радиационные дефекты, образующиеся в катионной подрешетке цинка (вакансии цинка  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_{Zn}^-$ , междоузельные ионы цинка  $Zn_i^{2+}$  и  $Zn_i^+$ ), по сравнению с дефектами анионной кислородной подрешетки [6, 7].

Разложение на индивидуальные полосы интегральной полосы поглощения в видимой области спектра необлученных микропорошков ZnO позволило установить исходные дефекты оксида цинка. Собственными дефектами в необлученном ZnO, дающими максимальный вклад в поглощение, являются дефекты катионной подрешетки: вакансий цинка  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_{Zn}^-$  (интенсивность полос поглощения 7,5 % и 2,4 % соответственно); междоузельных ионов цинка  $Zn_i^{2+}$  и  $Zn_i^+$  (интенсивность полос поглощения 7 % и 1,3 % соответственно). Поглощение, обусловленное дефектами анионной подрешетки, незначительно.

В.В. Нешименко в работе [2] приводит схемы механизмов радиационного дефектообразования в микропорошках ZnO при раздельном облучении электронами и протонами, образование радиационных дефектов в ZnO в основном двумя процессами – смещением атомов решетки из узлов и ионизационными потерями [2]. Необходимо указать, что представленные ниже механизмы дефектообразования не учитывают более сложные процессы образования радиационных дефектов с участием более одной частицы, возможную взаимную рекомбинацию вакансий и междоузельных атомов, захват дефектов порами и дислокациями и др. [2] в процессе облучения.

При облучении ZnO электронами ионизационные потери энергии электронов могут определять образование следующих основных радиационных дефектов.

Образование положительно или отрицательно заряженных атомов решетки в междоузлии в результате многократной ионизации нейтральных атомов решетки и электростатического выталкивания этих заряженных ионов в междоузлие, с последующей их нейтрализацией [2]:



где  $Zn_{Zn}^X$ ,  $O_O^X$  – атомы цинка и кислорода в узлах решетки;  $(e^-)^*$ ,  $e^-$  – ускоренный и термолизованный электрон;  $Zn_i^{2+}$ ,  $Zn_i^+$ ,  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_{Zn}^-$ ,  $O_i^{2-}$ ,  $O_i^-$ ,  $V_O^{2+}$ ,  $V_O^+$  – междоузельные ионы, вакансии кислорода и цинка в различном зарядовом состоянии.

Изменение зарядового состояния собственных дефектов в результате взаимодействия с термолизованными электронами:



где  $Zn_i^X$  – междоузельный атом цинка в нейтральном зарядовом состоянии.

Также в объеме ZnO на глубине пробега электронов происходит термолизация и накопление свободных электронов.

Действие указанных механизмов дефектообразования в ZnO при облучении электронами под-

тверждается разностным спектром диффузного отражения облученного оксида цинка, разложенным на индивидуальные полосы (рис. 1). Как видно из спектра, взаимодействие электронов в большей степени происходит с атомами катионной подрешетки, чем с атомами анионной подрешетки. Поскольку интенсивность полос кислородных вакансий и междуузельных ионов кислорода, образующихся при облучении по схемам (3) и (4), изменилась незначительно по сравнению с интенсивностью аналогичных полос в спектре необлученного ZnO, термолизованные электроны, взаимодействуя с междуузельным цинком  $Zn_i^{2+}$  по схемам (1) и (5), понижают степень его ионизации. Это подтверждается значительным снижением интенсивности полосы поглощения данного дефекта с 7 % в исходном значении (в необлученном образце) до 1 % – после облучения. В понижении степени ионизации междуузельного цинка  $Zn_i^{2+}$  по схемам (1), (2), (5) и (6) при облучении оксида цинка электронами участвует также вакансия цинка  $V_{Zn}^{2-}$ .

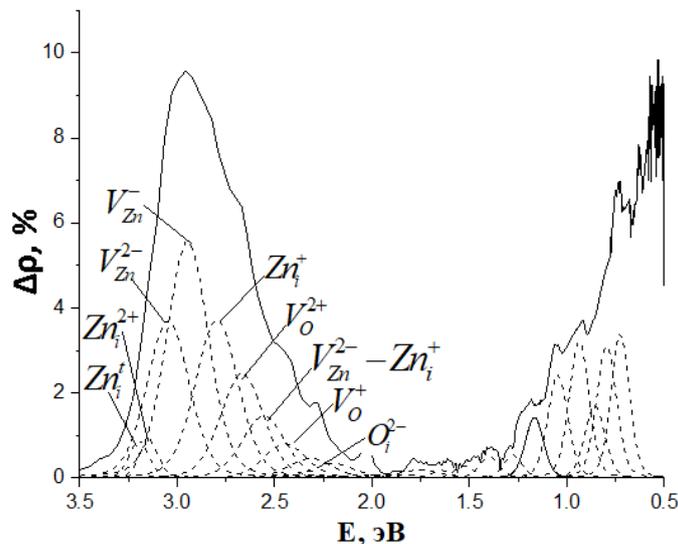
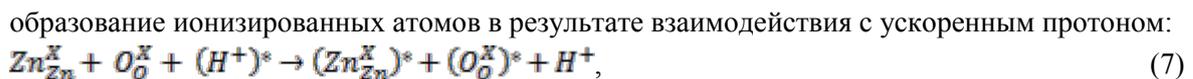


Рис. 1. Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного электронами, разложенный на индивидуальные полосы.

По спектрам видно, что интенсивность полосы дефекта  $V_{Zn}^{2-}$  при облучении понизилась до 3,8 % по сравнению с исходным значением (7,5 %). Интенсивность же полос дефектов  $Zn_i^+$  и  $V_{Zn}^-$  после облучения возросла с 1,3 % до 3,8 % и с 2,4 % до 5,5 %, что соответствует рассмотренным выше схемам.

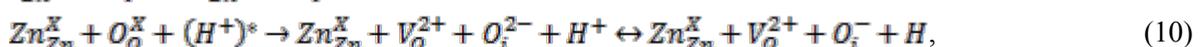
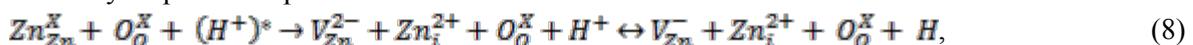
Дефектообразование при облучении протонами идет как по ионизационному механизму, так и за счет смещения атомов в междуузлии ускоренным протоном. Оба эти процесса идут одновременно, но последний осуществляется преимущественно в объеме поликристалла.

В работе [2] автором также описаны основные механизмы дефектообразования в облученном протонами ZnO и приведены схемы механизмов:



где  $(H^+)^*$ ,  $H^+$  – ускоренный и термолизованный протон;

образование междуузельных ионов различного зарядового состояния за счет выбивания их из узлов решетки ускоренным протоном:



где  $O_i^X$  – междоузельный атом кислорода в нейтральном зарядовом состоянии;  $H$  – восстановленный водород.

На рис. 2 представлен разностный спектр диффузного отражения облученного протонами ZnO, разложенный на индивидуальные полосы.

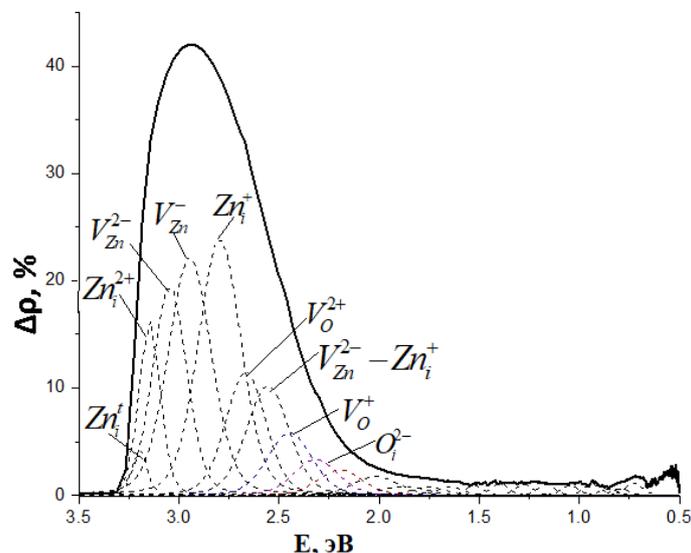


Рис. 2. Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного протонами, разложенный на индивидуальные полосы.

Как и в случае электронов, при облучении протонами наибольший вклад в изменение оптических свойств ZnO вносит, согласно схемам (8) и (9), образование радиационных дефектов в катионной подрешетке цинка и сопровождающее этот процесс изменение степени ионизации цинковых вакансий и междоузельного цинка. Действие указанных механизмов дефектообразования в ZnO после облучения протонами подтверждается значительным увеличением интенсивности полос поглощения дефектов:  $V_{Zn}^{2-}$  с 7,5 % до 18 %;  $Zn_i^{2+}$  с 7 % до 16 %;  $V_{Zn}^-$  с 2,4 % до 22 % и  $Zn_i^+$  с 1,3 % до 24 %.

Взаимодействие протонов с анионной подрешеткой по механизмам, описанным схемами (10) и (11), менее выражено. Наличие выбитых в междоузелье атомов кислорода с образованием кислородной вакансии и последующим уменьшением степени их ионизации подтверждается увеличением интенсивности полос поглощения дефектов:  $V_o^{2+}$  с 1,4 % до 12 %;  $O_i^{2-}$  и  $V_o^+$  с 1 % до 3 % и 5 %, соответственно.

Также необходимо учитывать, что нейтрализованный кислород после облучения может адсорбироваться, а восстановленный водород, образованный в результате захвата электрона протоном, может встраиваться в решетку оксида цинка, образуя стабильные дефекты решетки.

Рассмотрим один из комбинированных режимов облучения ZnO – комплексное облучение сначала протонами, затем электронами. При данном режиме облучения интенсивность интегральной полосы поглощения на 12 % (максимум) ниже полосы поглощения после облучения ZnO только протонами. Разложение на индивидуальные полосы спектра диффузного отражения ZnO, облученного комплексно (рис. 3), показало, что понижение интенсивности интегральной полосы поглощения обусловлено уменьшением интенсивности полос поглощения некоторых дефектов катионной подрешетки по сравнению с образцом оксида цинка, облученного только протонами. Так, интенсивности полос поглощения  $Zn_i^+$  и  $V_{Zn}^{2-}$  уменьшились с 24 % до 19 % и с 19 % до 15 % соответственно, а интенсивности полос поглощения дефектов  $V_{Zn}^-$  и  $Zn_i^{2+}$  повысились на 2% по сравнению со значением после облучения только протонами. Интенсивность же полос поглощения остальных дефектов катионной и анионной подрешеток либо не изменилась, либо изменилась не более чем на 1 %. При этом интен-

сивность поглощения в области от 0,75 эВ до 0,5 эВ возросла по сравнению с поглощением при облучении только протонами.

Бомбардирующие электроны, попадая в приповерхностный слой ZnO, могут взаимодействовать с оставшимися после облучения протонами нейтральными атомами вещества, образуя по механизму (1) ионизированные атомы решетки. В результате электростатического взаимодействия эти заряженные ионы выталкиваются в междоузлие, где впоследствии и нейтрализуются по механизму (2). Но данный механизм менее выражен, так как рост интенсивности полос поглощения данных дефектов незначителен.

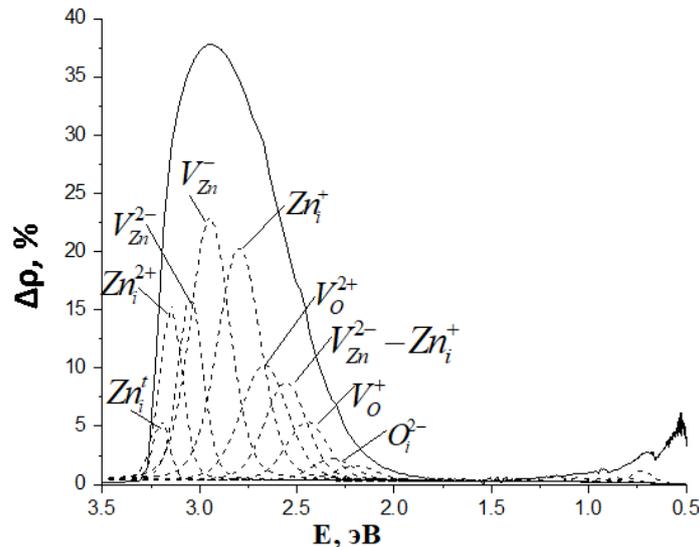


Рис. 3. Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного комплексно протонами, затем электронами, разложенный на индивидуальные полосы.

Предположительно, наблюдаемое уменьшение концентрации дефектов  $Zn_i^+$  катионной подрешетки, созданных протонами, больше связано с взаимодействием этих дефектов с термолизованными электронами по схеме:



Термолизованные электроны образуются как в результате взаимодействия ускоренных бомбардирующих электронов по схеме (1), так и взаимодействия с атомами водорода, оставшегося в приповерхностном слое ZnO после облучения протонами, поскольку он имеет низкую ( $\sim 0,03$  эВ) энергию ионизации:



Подтверждением механизмов, происходящих по схемам (12) и (13), является то, что интенсивность интегральной полосы поглощения в ближней ИК-области при комплексном облучении выше, чем при облучении только протонами. Именно в этой области находятся полосы поглощения нейтрального междоузельного цинка  $Zn_i^{\times}$ , свободных электронов и различных мод ОН-групп.

Таким образом, исследование неаддитивности, проявляющейся в спектрах диффузного отражения оксида цинка при комбинированном облучении одинаковыми по энергии протонами и электронами, показало, что присутствие электронов в потоке ионизирующих частиц понижает деградацию отражательной способности пигментов от действия потока протонов. Показано, что из трех режимов комбинированного облучения при комплексном воздействии сначала протонами, затем электронами поток электронов значительно ослабляет воздействие потока протонов. Наблюдаемый эффект неаддитивности в оксиде цинка при комбинированном облучении протонами и электронами

может быть объяснен механизмами радиационного дефектообразования и взаимодействия с исходными дефектами облучаемой структуры.

1. Семкин, Н.Д. Испытания материалов и элементов электронного оборудования космических аппаратов: учеб. пособие.– Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2010. – 320 с.
2. Нецименко, В.В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.В. Нецименко; ФГБОУ ВО ТУСУР. – Томск. – 2016. – 273 с.
3. Михайлов, М.М., Шарафутдинова, В.В. Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов под действием протонов солнечного ветра. // Известия вузов. Физика. – 1998. – № 6. – С. 83-88.
4. Шувалов, В.А. Синергетический эффект воздействия потоков атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолета на полиимидные пленки космических аппаратов / В. А. Шувалов, Н. А. Токмак, Н. И. Письменный, Г. С. Кочубей // Космічна наука і технологія. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 10–19.
5. Хасаншин, Р.Х. Синергетические эффекты в процессе потери массы эмали ЭКОМ-1 при совместном воздействии электронов, протонов и электромагнитного излучения / Р.Х. Хасаншин, Л.С. Новиков // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – №5. – С.14-21.
6. Верхотурова, И.В. Влияние последовательного и одновременного облучения протонами и электронами на образование радиационных дефектов в оксиде цинка / И.В. Верхотурова, В.Ю. Юрина, В.В. Нецименко, Ли Чундун // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XVIII региональной научной конференции, Хабаровск, 10–12 ноября 2020 г. / под ред. А. И. Мазура и К. А. Драчева. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2020. – С. 109-112.
7. Верхотурова, И.В. Исследование совместного действия заряженных частиц на микропорошки оксида цинка / И.В. Верхотурова, В.В. Нецименко // Вестник АмГУ. Серия «Естественные и экономические науки». – 2020. – Вып. 89.– С. 45-48.