ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Дудин Андрей Николаевич

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск - 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» г. Томск и в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Амурский государственный университет» Г. Благовешенск

Научный руководитель: Нещименко Виталий Владимирович

физико-математических доктор наук, доцент, лаборатории руководитель оценки радиационной стойкости терморегулирующих покрытий, исполняющий обязанности директора института компьютерных и ФГБОУ инженерных наук BO «Амурский государственный университет»

Научный консультант: Михайлов Михаил Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного И космического материаловедения ФГАОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты: Скрипникова Нелли Карловна

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Коханенко Андрей Павлович

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Квантовая электроника И фотоника», старший научный сотрудник ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «14» мая 2025 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» ____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного ДС.ТПУ.03 доктор технических наук

С Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В Актуальность темы исследования. современном мире технологических разработок и инноваций крайне важно учитывать сложные, многоуровневые и иерархические структуры различного рода материалов. Это возможности, позволяет эффективно использовать предоставляемые функциональными материалами с упорядоченной структурой. Такой подход дает возможность в рамках одной технологической платформы разрабатывать материалы с широким спектром ценных свойств путем видоизменения состава или структуры их субструктур на различных уровнях.

Уменьшение размеров частиц до нанометрового диапазона вызывает возникновение ряда наноэффектов, включая квантовый размерный эффект, нестехиометричность состава, увеличение процентного содержания поверхностных атомов, что приводит к высокой поверхностной энергии, искажению кристаллической решетки, а также к увеличению диффузии дефектов в направлении поверхности. В результате изменяются как оптические, так и электрофизические свойства наноструктурированных материалов, открывая возможность для создания новых наноматериалов с уникальными физикохимическими характеристиками. Помимо этого, добавление интерфейсов и границ разделов в оксидных наноматериалах приводит к изменению ряда особенностей, включая электронные и термические характеристики, а также каталитическую активность. Существует большой потенциал в разработке свойствами наноматериалов способов управления через инженерию интерфейсов, а это новые перспективы в проектировании материалов с заранее заданными функциональными свойствами.

Материалы на основе оксида цинка находят применение в широком круге научных и технических областей вследствие их электрофизических свойств и стойкости к воздействию ионизирующих излучений и агрессивных сред. Особенно перспективно использование таких материалов для создания терморегулирующих покрытий космических аппаратов. За счет их высокой отражательной способности может уменьшаться поглощение солнечного излучения. В условиях космического пространства дефекты, возникающие под воздействием космических факторов, способны влиять на оптические свойства этих материалов, увеличивая их способность поглощать кванты света, что может негативно отразиться на температурном режиме космического аппарата и вызвать проблемы в работе его бортовой электроники. Использование полых сферических частиц в качестве пигментов в отражающих покрытиях представляется перспективным решением обозначенной задачи.

Степень разработанности темы. К настоящему времени проведены исследования по изучению оптических свойств полых сферических частиц диоксида кремния и оксида алюминия [1, 2]. Установлено, что покрытия на основе данных материалов обладают повышенной, по сравнению со сплошными объемными микрочастицами, стойкостью к воздействию ионизирующего

3

излучения благодаря меньшим ионизационным потерям при прохождении через них заряженных частиц.

Применение шаров из полистирола в качестве шаблонов при получении полых частиц демонстрирует простоту, универсальность и высокую эффективность этого метода синтеза. Однако возможность использования полых частиц в качестве порошков-пигментов для создания терморегулирующих покрытий требует дальнейших исследований.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию оптических свойств и радиационной стойкости иерархических структурированных частиц на основе оксида цинка и диоксида кремния.

Целью настоящей работы является установление закономерностей накопления радиационных дефектов в наноструктурированных частицах оксида цинка и полых двухслойных частицах сферической формы ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO при воздействии ионизирующих излучений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

1. Синтезировать полые частицы сферической формы, частицы типа «шар», «цветок» и «звезда» оксида цинка с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра.

2. Синтезировать полые двухслойные частицы сферической формы ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра.

3. Исследовать кристаллическую структуру и морфологию полученных наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO.

4. Выполнить анализ закономерностей изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO в зависимости от условий действия различных видов излучений.

5. Исследовать изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO, при длительном действии излучений, выполнить анализ кинетики накопления точечных дефектов.

6. Установить закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения покрытий на основе наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO при воздействии ионизирующих излучений.

7. Разработать схемы и модели физических процессов, проходящих при облучении наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO.

8. Выполнить моделирования воздействия ионизирующего излучения на наноструктурированные частицы оксида цинка и полые двухслойные частицы ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO, а также покрытий на их основе.

Объекты исследования

Сплошные объемные микро- и наночастицы ZnO, наноструктурированные частицы ZnO и полые двухслойные частицы ZnO/SiO2 и SiO2/ZnO.

Предмет исследования

Собственные и индуцированные точечные дефекты в наноструктурированных материалах на основе оксида цинка и диоксида кремния при облучении протонами и электронами, обусловливающие изменение отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра.

Научная новизна исследования заключается в полученных закономерностях изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения наноструктурированными частицами оксида цинка и полыми двухслойными частицами ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO в зависимости от видов излучения.

1. Установлены закономерности изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения порошков наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO в зависимости от размера частиц и видов излучений.

2. Исследованы типы дефектов, образующихся в порошках наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO.

3. Выявлены закономерности деградации спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при длительном воздействии электронов на наноструктурированные частицы оксида цинка и полые двухслойные частицы ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO.

4. Исследованы спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения покрытий, изготовленных на основе сплошных объемных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO, до и после облучения электронами.

5. Дано объяснение физическим процессам, происходящим при облучении и обусловливающим уменьшение концентрации центров поглощения в наноструктурированных частицах и полых двухслойных частицах ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO по сравнению с объемными частицами оксида цинка.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в определении условий получения наноструктурированных частиц оксида цинка с различной морфологией, полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO и на их основе – покрытий с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра, в установлении закономерности изменений их оптических свойств к воздействию протонов и электронов подпороговых энергий при моделировании.

Предполагаемые формы внедрения результатов исследования

Закономерности, полученные в ходе проведения исследований, обладают значительным потенциалом для применения в аэрокосмической отрасли, особенно при создании нового поколения терморегулирующих покрытий. Данные материалы могут сыграть ключевую роль в обеспечении стабильности

температурного баланса космических аппаратов в процессе их длительного функционирования в условиях космоса. Кроме того, полученные данные могут быть использованы в сфере строительства, где разрабатываемые материалы могут найти применение как высокоэффективные теплоизоляционные компоненты.

Методология и методы диссертационного исследования

В основу работы принята гипотеза о том, что в полых частицах в области, где отсутствует материал, центры поглощения, обусловливающие деградацию оптических свойств материала, возникать не могут, а индуцированные ионизирующим излучением точечные дефекты могут рекомбинировать в тонком сферическом слое таких полых частиц.

Предполагается, что большая часть ионизирующего излучения будет создавать центры окраски на достаточной глубине материала компактированного из полых частиц так, чтобы в наименьшей степени влиять на отражательную способность материала в солнечном диапазоне спектра.

Для анализа структуры объектов исследования были использованы методы структурной рентгенографии и растровой электронной микроскопии. Оценка радиационной стойкости осуществлялась с применением УФ-видимой-ИК спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до и после воздействия протонов и электронов.

Положения, выносимые на защиту

1. Радиационная стойкость к воздействию 100 кэВ протонов и 30 кэВ электронов полых микрочастиц ZnO выше, чем объемных сплошных микро- и наночастиц, частиц типа «шар», «звезда» и «цветок», что объясняется как меньшей концентрацией центров поглощения, обусловленной междоузельным цинком и вакансиями по кислороду и цинку, так и наличием внутренней полости, вследствие чего они подвергаются меньшим ионизационным потерям.

2. Метод синтеза полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO путем осаждения прекурсоров на шаблоны из полистирола позволяет получить полые частицы сферической формы с высокой отражательной способностью.

3. Радиационная стойкость к воздействию 100 кэВ протонов и 30 кэВ электронов полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO выше, чем объемных сплошных микрочастиц ZnO, что обусловлено высокой удельной поверхностью полых частиц и наличием пор закрытых внутри полых частиц, способствующих снижению количества центров поглощения, влияющих на поглощение излучения в солнечном диапазоне видимой части спектра.

4. Терморегулирующие покрытия на основе полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO обладают на 42 % и 14 % соответственно большей радиационной стойкостью при облучении электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 7×10^{16} см⁻² по сравнению со стойкостью объемных частицам оксида цинка микронных размеров.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на российских и международных конференциях: Международная Тулиновская конференция по

физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (2019, 2021-2023 гг.); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (2023 г.); XIX Международная научнопрактическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (2023 г.); Международная молодежная научная конференция Туполевские чтения (2023 г.); XX Международной конференции аспирантов «Перспективы студентов, И молодых ученых развития фундаментальных наук» (2023 г.); Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials «ASCO-NANOMAT» (2020, 2022 гг.); Международная научно-практическая конференция «Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению» (2022 г.); Всероссийская молодежная конференция «Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки» (2023 г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология современных производств» (2023 г.); Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (2019-2024 гг.); 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (2020 г.). А также в ряде региональных конференций.

Публикации по теме диссертации

Основной материал диссертации изложен в 43 публикациях, из них 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, цитируемых Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 5 свидетельств регистрации программ для ЭВМ, остальные – в тезисных докладах на всероссийских и международных конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 199 страницах, включает 85 рисунков и 8 таблиц. Список цитируемой литературы – 329 работ отечественных и зарубежных авторов.

Связь работы с научными программами и темами

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание) № FZMU-2022-0007 (122082600014-6 в ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет») и FEWM-2023-0012 (в ФГАОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»).

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке задач исследований, в получении научных результатов, изложенных в рамках диссертации, лично или в соавторстве. Экспериментальные исследования по синтезу полых и двухслойных полых частиц, изучение их структуры и свойств, обработка и анализ полученных результатов и сопоставление их с литературными данными осуществлялись автором лично, под руководством научного руководителя. Экспериментальная часть работы выполнена в Томском государственном университете систем

управления и радиоэлектроники, Амурском государственном университете, Харбинском политехническом университете самим автором или при его непосредственном участии. По результатам проведенной работы написаны статьи (в соавторстве), сделаны доклады на российских и международных научных конференциях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы, цель и научные задачи работы, новизна исследований, их теоретическая и практическая значимость, предполагаемые формы внедрения полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор работ, посвященных иерархически структурированным оксидным наноматериалам, интерфейсам, границам разделов в оксидных наноматериалах, способам получения полых микросфер, а также исследованию кристаллической структуры, оптических свойств и собственных дефектов оксида цинка, диоксида кремния и силикатов цинка.

Выполненный обзор показал, что ширина запрещенной зоны оксида цинка равна 3,422 эВ при температуре 77 К и уменьшается до 3,374 эВ при 300 К, а для диоксида кремния значение ширины запрещенной зоны изменяется от 6,3 до 8,9 эВ в зависимости от кристаллической модификации. Энергии полос поглощения собственных точечных дефектов в оксиде цинка представлены в таблице 1.

Донорные дефекты	Энергия полосы поглощения, эВ	Акцепторные дефекты	Энергия полосы поглощения, эВ
Zni ^t (междоузельный цинк в тетраэдрическом основании)	0,031, 0,1,0,46 [3, 5-12, 13-16]	V _{Zn} '' (дважды отрицательная цинковая вакансия)	2,25, 0,56, 3,05 [3, 7, 11, 13-16]
Zni ^{••} (дважды положительный междоузельный цинк)	3,13, 0,08, 0,15 [8, 11, 13-16]	V _{Zn} ' (отрицательная цинковая вакансия)	2,64, 2,11, 2,6, 2,66, 2,95, 3,14 [37, 7, 8, 13-16]
Zni [•] (положительный междоузельный цинк)	0,2, 0,25, 0,5, 0,99 [7, 8, 11]	O _i '' (дважды отрицательный междоузельный кислород)	2,41, 2,61 [8]
V ₀ " (дважды положительная кислородная вакансия)	1,05, 0,25, 0,61, 1,2 [4, 6, 8, 11, 13-16]	V _{Zn} ^X (нейтральная цинковая вакансия)	1,25, 1,72, 1,93, 2,2, 3,06 [3, 8, 10, 11]
V ₀ · (положительная кислородная вакансия)	3,03, 0,84, 2,0, 2,36, 3,1 [7, 8, 11, 13-16]	O _i ' (отрицательный междоузельный кислород)	2,83, 1,83, 3,02 [8, 13-16]
V ₀ ^X (нейтральная кислородная вакансия)	2,44, 0,05, 1,62, 2,3, 2,56, 3,0 [7, 8, 11]	О _і ^X (нейтральный междоузельный кислород)	2,28, 2,96 [3, 8, 10]

Таблица 1 – Энергия полос поглощения (эВ) донорных и акцепторных дефектов в оксиде цинка

Центры поглощения в диоксиде кремния обусловлены следующими точечными дефектами (эВ): 6,3, 6,02, 4,7 – Е'_s [19-24], 5,4 – Е'_β [19-24], 2 – (\equiv Si–O•) [21], 5,75-5,85 – Е'_γ [19-24], 1,97 – (\equiv Si–O–O·) [19-29], 5,6 – Е'_δ [19-29], 5,65 – (\equiv Si=O) [25], 3 – (\equiv Si–O)₂Si(O₂) [21, 32], 7,6 – (Si–Si) [17, 18], 4,8 – (O_{3int}) [21], 5,05-5,16 – B₂ [21, 30, 31], 1,62 – (O_{2int}) [21].

Во второй главе описаны объекты исследования и методика приготовления образцов, а также экспериментальное оборудование и пакеты прикладных программ для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом.

Объектом исследования являются синтезированные полые частицы, частицы типа «шар», «звезда» и «цветок» ZnO, полые двухслойные частицы ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO, а также контрольные образцы объемных сплошных микрои нанопорошков ZnO высокой чистоты (99,99 %), приобретенные в компании *Aladdin Chemistry*. Средний размер микрочастиц оксида цинка составляет 1-1,1 мкм, наночастиц – 20-40 нм, удельная поверхность 74,4±3,1 м²/г и 5,6±1,8 м²/г соответственно.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что микро- и наночастицы ZnO имеют симметрию кристаллической решетки вюрцит (P6₃mc). Параметры кристаллической решетки для наночастиц составили: $a = b = 3,248\pm0,001$ Å, $c = 5.198\pm0,003$ Å, для микрочастиц: $a = b = 3,2463\pm0,002$ Å, $c = 5,1978\pm0,003$ Å.

Полые частицы были синтезированы гидротермальным методом: ацетат цинка растворяли в деионизированной воде с добавлением гидрокарбоната аммония. Смесь помещали в тефлоновый стакан автоклава и герметизировали. Затем нагревали до 180 °C в течение 15 часов. После охлаждения автоклав открывали, полученный белый порошок промывали водой и этанолом, сушили на воздухе при 60 °C, а затем подвергали термообработке при 650 °C в течении 3 часов.

Частицы типа «шар» синтезировали при механическом перемешивании ацетата цинка с диэтиленгликолем в трехгорловой колбе в течение 1 часа, с последующим нагревом до 160 °C. Использование дефлегмации с водяным охлаждением предотвращало испарение растворителя. Полученную коллоидную суспензию центрифугировали, декантировали и многократно промывали спиртом. Высушивание осуществлялось на воздухе при 60 °C, после чего на протяжении 3 часов проводили термообработку при 300 °C.

Частицы типа «звезда» синтезировали путем растворения ацетата цинка в деионизированной воде с магнитным перемешиванием, добавлением 25% аммиака и тетрагидридобората калия. Раствор переливали в тефлоновый автоклав и выдерживали при 140 °C в течение 8 часов. После охлаждения до комнатной температуры осадок собирали и несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом с последующим высушиванием на воздухе при 60 °C без дополнительной термообработки.

Частицы типа «цветок» синтезировали с использованием смеси деионизированной воды и этанола с добавлением ацетата цинка, гидрокарбоната аммония и *γ*-метакрилоксипропилтриметоксисилана. Смесь нагревали в

9

тефлоновом автоклаве при 100°С на протяжении 6 часов. После остывания содержимое автоклава фильтровали, многократно промывали водой и спиртом, сушили на воздухе при 60 °С, а затем проводили термообработку при 650 °С в течение 3 часов.

Из РЭМ-изображений (рис.1) следует, что в результате гидротермального синтеза формируются полые структуры ZnO сферической формы (рис.1 A), размерами от 4 до 6 мкм, удельной поверхностью $S_{yg} = 32,8\pm4,8 \text{ м}^2/\Gamma$. Частицы типа «шар» (рис.1 Б) имеют меньший размер – 1 мкм, $S_{yg} = 17,5\pm1,7 \text{ м}^2/\Gamma$. Частицы типа «звезда» (рис.1 В) обладают иерархической структурной организацией с осредненным диаметром примерно 5 мкм, и сформированы из сотни наноразмерных стержней, расходящихся радиально от центра, $S_{yz} = 44.3 \pm 2.9 \text{ m}^2/\Gamma$. В свою очередь частицы с формой «цветок» (рис.1 Г) имеют размер около 6 мкм собой сферические агломераты И представляют ИЗ неупорядоченно размещенных пластин, S_{уд} = 68,4±6,6 м²/г. На основании полученных (рис.2) установлены рентгеновских спектров характерные пики. соответствующие кристаллической структуре вюрцита (пространственная группа Р6₃mc).

Для получения полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 использовали водный раствор полистирола, этанола, 3-триэтоксисилпропиламина и ацетата цинка в соотношении 25:250:1:5. Смесь выдерживалась в течение часа при 50 °C, после чего добавляли тетраэтилортосиликата и 25%-ный аммиачный раствор в пропорции 5:25. Перемешивание продолжалось 2 часа при той же температуре. Материал многократно промывали спиртовым раствором, сушили на воздухе при 60 °C и подвергали термической обработке от 200 до 600 °C в течение 4 часов.

Полые двухслойные частицы SiO₂/ZnO были получены путем смешивания полистирола, этанола, 3-триэтоксисилпропиламина раствора И тетраэтилортосиликата В объемных соотношениях 25:250:1:5. Реакцию проводили при 50 °C в течение часа, затем добавляли ацетат цинка и 25%-ный аммиачный раствор с соотношением компонентов 5:25. Смесь дополнительно перемешивали в течении 2 часов при той же температуре, после чего продукт промывали этанолом, высушивали при 60 °С и в течение 4 часов подвергался термической обработке в диапазоне 200-600 °С.



Рисунок 1 – РЭМ изображение полых частиц (А), частиц типа «шар» (Б), «звезда» (В) и «цветок» (Г) ZnO



Рисунок 2 – Рентгенограммы микро-, нано- и полых частиц, частиц типа «шар», «звезда» и «цветок» ZnO



Рисунок 3 – РЭМ (А, В) и ПЭМ (В, Г) изображения полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (А, Б) и SiO₂/ZnO (В, Г)

Из приведенных результатов исследования РЭМ- и ПЭМ- изображений полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO (рис.3) можно сделать вывод о том, что синтезированные частицы обладают сферической формой с отчетливой слоистой структурой размером 0,8-1,2 мкм и 1,4-1,9 мкм, $S_{yg} = 48,4\pm4,1 \text{ м}^2/\Gamma$ и 54±2,3 м²/г.

Рентгеноструктурный анализа показал (рис.4) наличие в полых двухслойных частицах ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO не только основной фазы ZnO, но и дополнительных фаз ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄. Возникновение широкого рассеивающего гало около 20° свидетельствует о наличии аморфной фазы. Образование метасиликатных фаз указывает на химическую связь между внешним и внутренним слоем.



Рисунок 4 – Рентгенограммы полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (A) и SiO₂/ZnO (Б)

Для исследования спектров диффузного отражения были подготовлены

образцы путем прессования порошка в течение 2 мин под давлением 1 МПа в полые чашечки диаметром 17 мм и высотой 4 мм. Для изготовления оптических использовали 60 об.% порошка ZnO покрытий смеси и 40 об.% кремнийорганического лака, наносимые на пластины из алюминиевого сплава АМГ-6. Покрытия сушили на воздухе при комнатной температуре. Их толщина, измеренная приборами Nicetu CM8801FN и Etari ET-15, составляла от 200 до 250 мкм.

Морфологию поверхности синтезированных частиц анализировали на растровом электронном микроскопе *OXFORD MX2600FE*. Структурные и фазовые характеристики определяли с помощью рентгеновского дифрактометра *Philips X'Pert PRO MRD*, используя метод Дебая–Шеррера и программу *Jade XRD Analys*. Спектры диффузного отражения измеряли спектрофотометром *Perkin Elmer Lambda 950* в диапазоне 200-2500 нм и спектрометрическим комплексом на базе установки «СПЕКТР-1». Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) рассчитывали по стандартам ASTM (Е490-00а и Е903-96) [33, 34].

Облучение образцов проводилось на установках «КИФК» и «Спектр-1», имитирующих условия космического пространства. На «КИФК» осуществляли облучение протонами 100 кэВ, флюенс 5×10^{15} см⁻², потоком 4×10^{12} см⁻²с⁻¹, на «Спектр-1» облучение электронами 30 кэВ флюенсом от 0,5 до 7×10^{16} см⁻² и потоком 5×10^{11} см⁻²с⁻¹. Облучение осуществляли в вакууме (протоны – 2, 5×10^{-4} Па, электроны – 5×10^{-5} Па) при температуре 25 °С.

В третьей главе представлены результаты моделирования и экспериментальных исследований оптических свойств и радиационной стойкости синтезированных иерархически структурированных частиц оксида цинка в сравнении с объемными сплошными микро- и наночастицами.

Результаты моделирования воздействия 50 тысяч протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ на ансамбли с различной морфологией из частиц ZnO, свидетельствуют о меньших значениях концентрации радиационных дефектов у полых и микрочастиц ZnO, относительно остальных типов частиц: нано-, «звезда», «шар» и «цветок».

Из полученных спектров диффузного отражения (рис.5) было установлено, что край основного поглощения всех исследуемых образцов пигментов ZnO практически одинаков. Отражательная способность для всех иерархически структурированных частиц достигает порядка 90 % в видимой области. Коэффициент диффузного отражения микропорошка оказывается выше, чем у наноструктурированных образцов, в диапазоне длин волн от края основного поглощения до БИК-области. Снижение р_λ наночастиц объясняется увеличением количества собственных дефектов ZnO, обусловленное высокой удельной поверхностью.



Рисунок 5 – Спектры диффузного отражения в области 250-2500 нм микро- (1), нано- (2), «шар» (3), полые (4), «цветок» (5), «звезда» (6) порошков ZnO

Анализ РФЭ-спектров показал усиление интенсивности пиков O_1 , O_2 и O_3 для синтезированных частиц по сравнению с объемными микропорошками. В РФЭ спектрах наночастиц ZnO особенно выраженное увеличение интенсивности пиков. Под воздействием протонного облучения площадь пиков увеличилась на 5-8% для полых и микрочастиц, на 7% и 20% – для наночастиц. Форма частиц оказывает существенное влияние на формирование дефектов. Спектры после облучения электронами оставались неизменными как в условиях *in situ*, так и *ex situ*.

В разностных спектрах диффузного отражения $\Delta \rho_E$ после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом от 5×10¹⁵ см⁻² происходят качественно одинаковые изменения для всех видов порошков: регистрируется широкая полоса поглощения в видимой области с пиками при 2,95 эВ, 2,80 эВ и 2,88 эВ для микрочастиц, полых и наночастиц соответственно (рис.6.I.а). Разложения разностных спектров на индивидуальные полосы поглощения показали, что значительная доля поглощения обусловлена междоузельными ионами цинка Zn_i⁻, вакансими кислорода V₀⁻⁻, а также вакансими цинка V_{Zn}^{-'} и V_{Zn}^{-'}. Независимо от типа частиц, полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ имеют относительно низкую интенсивность и обусловлены междоузельным кислородом O_i^{-'} и O_i^X, а также кислородным вакансиям V₀^X.

В спектрах $\Delta \rho_{\rm E}$, измеренных *in situ* после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 7×10¹⁶ см⁻², присутствует широкая полоса в видимой области с пиками на уровнях энергий 2,95 эВ, 2,82 эВ и 2,75 эВ для микрочастиц, полых частиц и наночастиц соответственно (рис.6.І.б). Интенсивность этой широкой полосы с увеличением флюенса электронов возрастает. Характер кривой пика изменяется: на длинноволновом крае пик имеет ребристый наклон, в то время как на коротковолновом конце наклон становится более крутой. Выдержка образцов В остаточном вакууме приводит к уменьшению концентрация центров поглощения, вследствие процессов восстановления при молекулами атмосферных взаимодействии с газов, что приводит отрицательным значениям $\Delta \rho_E$ в спектрах поглощения. Для полых частиц поглощение энергии связано с дефектами в катионной подрешетке и наличием свободных носителей заряда.

13



Рисунок 6 – I) Разностные спектры отражения иерархических частиц оксида цинка после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом 5×10¹⁵ см⁻² (а) и электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 7×10¹⁶ см⁻² (б); II) Зависимости изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от удельной поверхности и формы частиц ZnO после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом 5×10¹⁵ см⁻² (а) после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом до 7×10¹⁶ см⁻² (б); после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом до 7×10¹⁶ см⁻² (б); после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом до 1×10¹⁶ см⁻² (в)

Анализ изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ($\Delta \alpha_s$) в зависимости от удельной поверхности частиц (S_{ya}) (рис.6.II.а) показывает, что после облучения протонами микрочастицы имеют наименьшее значения $\Delta \alpha_s = 0,071$. Изменение $\Delta \alpha_s = 0,131$ частиц со структурой типа «звезда» наибольшее (), что на 45% выше, чем у микрочастиц. Для полых частиц результаты аналогичны микрочастицам, с увеличением значения $\Delta \alpha_s$ на 6%. Наночастицы и частицы типа «шар» имеют низкую радиационную стойкость, значения $\Delta \alpha_s$ на 25-32% больше чем у сплошных микрочастиц. Анализ зависимости изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от удельной поверхности и формы частиц ZnO после облучения протонами показал, что сплошные микро- и полые частицы имеют наименьшие изменения $\Delta \alpha_s$.

Облучение электронами приводит к увеличению значений $\Delta \alpha_s$ для разных типов частиц (рис.6.II.б): при флюенсе 7×10^{16} см⁻² для полых частиц $\Delta \alpha_s = 0,057$, для микрочастиц – 0,064, для наночастиц – 0,144; при флюенсе 5×10^{15} см⁻² наибольшее увеличение коэффициента поглощения $\Delta \alpha_s = 0,061$ наблюдается у нанопорошков, меньше – у микро- 0,027 и полых частиц 0,024. В диапазоне флюенса от 1×10^{16} до 5×10^{16} см⁻² регистрируется значительное увеличение коэффициента поглощения, от 0,073 до 0,131, в то время как у микро- и полых частиц изменение значительно меньшее – составляет от 0,033 до 0,055 и от 0,035 до 0,051 соответственно.

Анализируя воздействие протонного облучения на спектр поглощения солнечной энергии, было выявлено, что с ростом числа протонов на единицу площади (флюенса) до значения в $\Phi = 1 \times 10^{16}$ см⁻², $\Delta \alpha_{\rm S}$ возрастает до 0,087 для образцов с полыми частицами и доходит до 0,102 и 0,110 для микро- и наночастиц соответственно (рис.6.П.в). При флюенсе $\Phi = 5 \times 10^{14}$ см⁻² наблюдается самое высокое значение изменения $\Delta \alpha_{\rm S}$ нанопорошков и полых частиц – 0,038 и 0,035 соответственно, в то время как для микрочастиц $\Delta \alpha_{\rm S} = 0,014$. В диапазоне от 1×10^{15} до 5×10^{15} см⁻², самые значительные изменения $\Delta \alpha_{\rm S}$ зафиксированы у нанопорошков, от 0,056 до 0,102.

В четвертой главе представлены результаты моделирования и экспериментальных исследований деградации оптических свойств и радиационной стойкости полых двухслойных сферических частиц SiO₂/ZnO и ZnO/SiO₂.

Результаты моделирования воздействия 50 тысяч протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ на ансамбли из полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO и ZnO/SiO₂ показали, что в полых двухслойных частицах ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO концентрация радиационных дефектов имеет близкие значения со сплошными микрочастицами ZnO.

Коэффициент диффузного отражения в видимой области спектра полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и микрочастиц ZnO находится в пределах 90% (рис.7.а). В ультрафиолетовой области спектров ρ_{λ} полых частиц больше по сравнению с объемными микрочастицами оксида цинка. Отличие может быть обусловлено наличием аморфной фазы SiO₂ и фазы Zn₂SiO₄. В инфракрасном диапазоне коэффициент диффузного отражения порошков оксида цинка ниже на 5-10% по сравнению с синтезированными образцами.



Рисунок 7 – Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 5(4) и 10 (5) ×10¹⁵ см⁻²

В ультрафиолетовой и видимой частях разностных спектров диффузного отражения наблюдается формирование центров окраски с непрерывными спектрами поглощения полых двухслойных частицах ZnO/SiO₂ и объемных микрочастицах ZnO после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом 0,5 до 10×10^{15} см⁻² (рис.7.б, в). Микрочастицы ZnO имеют более интенсивные

полосы поглощения в диапазоне 2-3,2 эВ, в то время как их интенсивность в ИКдиапазоне значительно ниже. У полых частиц ZnO/SiO_2 в этом же диапазоне интенсивность поглощения вдвое ниже, но при этом регистрируется поглощение в УФ-области с максимумом вблизи 3,6 эВ.

Полосы поглощения в видимой области в порошках ZnO обусловлены междоузельными ионами цинка (Zn_i[•]), кислородными вакансими (V₀[•]) и вакансими цинка (V_{Zn}['], V_{Zn}^{''}). Поглощение в диапазоне 1-2 эВ для микрочастиц имеет низкую интенсивность. В случае полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ к этим дефектам добавляются центры поглощения, связанные с дефектами в SiO₂ – такими как пероксидные группы (\equiv Si-O-O-Si \equiv) и диоксисилановые группы (\equiv Si-O)₂Si(O₂) и центры поглощения, относимые к трехкоординированному кремнию (\equiv Si•O.

Анализ интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения свидетельствует о том, что радиационная стойкость полых частиц ZnO/SiO_2 на 28% выше, чем у сплошных микрочастиц ZnO. Это объясняется большей удельной поверхностью и защитным аморфным слоем SiO₂, снижающим концентрацию дефектов в ZnO.

Исследование показало, что после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 7×10^{16} см⁻² в спектрах объемных и полых двухслойных частиц регистрируются полосы поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Для микрочастиц ZnO характерны сильно выраженные полосы поглощения в диапазоне энергий 2 – 3,2 эВ, у полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ интенсивность поглощения в этом диапазоне значительно ниже. В коротковолновой части спектра у полых частиц зафиксировано повышение интенсивности поглощения с пиком около 4,5 эВ, примерно на 8%.

Изменение коэффициента поглощения $\Delta \alpha_{\rm S}$ после облучения частиц электронами (E = 30 кэВ, $\Phi = 7 \times 10^{16}$ см⁻²) показало, что для полых частиц ZnO/SiO₂ $\Delta \alpha_{\rm S}$ составляет 0,024, а для микрочастиц ZnO – 0,064. Что указывает на большую радиационную стойкость полых частиц ZnO/SiO₂ (на 36%) по сравнению со сплошными микрочастицами ZnO.



Рисунок 8 – Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 5(4) и 10 (5) ×10¹⁵ см⁻²

В полых двухслойных частицах SiO₂/ZnO, кроме радиационноиндуцированных дефектов в ZnO, важную роль играют дефекты в слое SiO₂, особенно в низкоэнергетической области спектра, где наблюдаются полосы поглощения при 3,8 и 3 эВ, связанные с пероксидными и диоксисилановыми группами, а также пероксидными радикалами, междоузельным и немостиковым кислородом в диапазоне от 2 до 1 эВ.

Анализ оптических характеристик и радиационной стойкости полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO проводили по спектрам диффузного отражения (рис.8.а) и интегральному коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s . Полосы поглощения, вызванные дефектами в ZnO и SiO₂ приводят к изменениям во всем спектральном диапазоне. Облучение протонами полых частиц приводит к увеличению $\Delta \alpha_s$ до 0,053, в то время как у микрочастиц ZnO данное значение составляет 0,067. Таким образом, радиационная стойкость полых частиц на 20% выше, благодаря высокой удельной поверхности и наличию фаз SiO₂, ZnSiO₃, и Zn₂SiO₄, обеспечивающих поглощение в ультрафиолетовой части спектра и снижение концентрации дефектов, поглощающих в видимой его части.

Анализ индуцированных электронами спектров ρ_{λ} поглощения (30 кэВ, флюенс от 5×10¹⁵ до 7×10¹⁶ см⁻²) показал влияние ионизирующего излучения на формирование центров поглощения в микрочастицах ZnO и полых двухслойных частицах SiO₂/ZnO (рис.8.6, в). Для микрочастиц ZnO наблюдается значительное поглощение в диапазоне 2-3,2 эВ, в то время как полые двухслойные частицы имеют примерно вдвое меньшую интенсивность полос поглощения в этом диапазоне, но бо'льшую интенсивность поглощения в ультрафиолетовой области с характерными значениями 3,6 и 4,5 эВ. Это подчеркивает сложность взаимодействия структурных фаз под влиянием ионизирующего излучения, а также действие его на электронную структуру и оптические свойства частиц.

Изменений коэффициента поглощения $\Delta \alpha_{\rm S}$ после облучения частиц электронами (E = 30 кэВ, $\Phi = 7 \times 10^{16}$ см⁻²) показало, что для полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO $\Delta \alpha_{\rm S}$ состовляет 0,029, а для сплошных микрочастиц ZnO –0,064. Это свидетельствует о большей радиационной стойкости полых частиц SiO₂/ZnO (на 38%) по сравнению со сплошными микрочастицами ZnO.

В пятой главе представлены результаты моделирования и экспериментальных исследований деградации оптических свойств покрытий на основе двухслойных полых частиц при облучении электронами.



Рисунок 9 – Моделирование прохождения пучка электронов через структуры PMS+ZnO/SiO₂ (a), PMS+SiO₂/ZnO (б) и PMS+ZnO (в)

Результаты моделирования воздействия 50 тысяч электронов с энергией 30 кэВ на покрытия из кремнийорганического лака (PMS) и полых двухслойных

частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO показали (рис.9), что концентрация радиационных дефектов в них меньше по сравнению с покрытиями на основе сплошных микрочастиц ZnO.

В спектрах диффузного отражения, отражательная способность покрытий двухслойных частиц ZnO/SiO_2 полых И SiO_2/ZnO основе С на кремнийорганическим лаком составляет 95% в видимом диапазоне и снижается до 65% в диапазоне 1000-2500 нм. Для покрытия с объемными микрочастицами ZnO отражательная способность изменяется от 94% при 470 нм до 35% при 2500 нм. Интегральный коэффициент поглощения для покрытий с полыми частицами составляет $\alpha_{S} = 0,146$ для ZnO/SiO₂, $\alpha_{S} = 0,169$ для SiO₂/ZnO, а для покрытий со сплошными частицами $\alpha_{\rm S} = 0,174$.

Облучение покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO электронами энергией 30 кэВ создает радиационные дефекты, формирующие сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой области, с максимумами поглощения вблизи 446, 850, 1000 и 1363 нм, и более широкой полосой в ближней ИК-области с максимумом около 1680 нм. Интенсивность поглощения увеличивается с увеличением флюенса электронов, особенно в видимом диапазоне, в менее значительной степени – БИК-области. В спектре покрытия на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ наблюдается поглощение, с четким максимумом в видимом диапазоне на 410 нм и значительно меньшей интенсивностью поглощения в БИК-области. Интенсивность поглощения в видимом диапазоне увеличивается с ростом флюенса электронов, в то время как интенсивность полосы поглощения при 1000 нм остается минимальной. В покрытий с полыми двухслойными частицами SiO_2/ZnO спектрах ρλ регистрируется интенсивная полоса поглощения в видимой области максимумом при 410 нм и низкое поглощение в БИК-диапазоне. Интенсивность поглощения в видимой области возрастает с увеличением флюенса от 2,41% до 5,96%. Полосы поглощения регистрируются при 845, 1005 и 1356 нм.

Из анализа зависимости изменения интегрального коэффициента поглощения от флюенса электронов следует, что покрытия на основе полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO имеют высокую радиационную стойкость: при флюенсе 7×10^{16} см⁻² $\Delta \alpha_8$ составляет 0,012 (ZnO/SiO₂) и 0,018 (SiO₂/ZnO) по сравнению с 0,021 для покрытий на основе сплошных микрочастиц ZnO. Изменения $\Delta \alpha_8$ в покрытиях с сплошными микрочастицами ZnO достигают насыщения при флюенсе 2×10^{16} см⁻², в то время как у полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO – при 3×10^{16} см⁻².

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие общие выводы.

1. Разработана технология получения порошков полых частиц ZnO, а также двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO с высокой отражательной способностью.

2. Выполнены исследования структуры, спектров диффузного отражения и установлены закономерности изменения концентрации собственных точечных дефектов на поверхности синтезированных полых частиц микронных размеров, частиц типа «шар», «звезда» и «цветок» ZnO, а также двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO. Предложены механизмы взаимодействия протонов с полыми частицами ZnO, двухслойными полыми частицами ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO и механизмы образования радиационных дефектов.

3. Установлено, что отражательная способность порошков наноструктурированных частиц оксида цинка, достигая 90 % в видимой области спектра, снижается, по следующему принципу распределения типов частиц: сплошные микро, «шар», полые, «цветок», «звезда», сплошные нано. При этом край основного поглощения для данных типов частиц практически одинаков.

4. Радиационная стойкость наноструктурированных полых частиц оксида цинка к воздействию протонов с энергией 100 кэВ флюенсом 5×10^{15} см⁻² выше, чем радиационная стойкость остальных типов частиц – нано, «шар», «цветок» и «звезда», на 13 %, 4 %, 13 %, 13 %, соответственно, но ниже, чем у сплошных микрочастиц, на 4 %. При воздействии электронов с энергией 30 кэВ флюенсом до 7×10^{16} см⁻² она выше, чем у сплошных микро- и наночастиц оксида цинка.

5. Увеличение радиационной стойкости наноструктурированных полых частиц оксида цинка по сравнению с радиационной стойкостью остальных типов частиц обусловлено малой концентрацией индуцированных дефектов анионной и катионной подрешетки и большей удельной поверхностью.

6. Моделирование воздействия протонов с энергией 100 кэВ на ансамбли из наноструктурированных частиц показало, что меньшие значения концентрации радиационных дефектов характерны для полых и сплошных микрочастиц ZnO, при сравнении с такими типами частиц, как нано-, «звезда», «шар» и «цветок».

7. Разложение разностных спектров диффузного отражения на элементарные полосы микро-, нано- и полых частиц порошков оксида цинка, облученных протонами с энергией 100 кэВ и электронами с энергией 30 кэВ, показало, что их энергетическое положение близко совпадает, а отличие определяется их интенсивностью в зависимости от морфологии поверхности и размера частиц.

8. Установлено, что отражательная способность в видимой области спектра синтезированных двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO достигает 90 %, в ближней ИК-области отражательная способность синтезированных частиц выше, чем у микрочастиц на 5-10%, а в УФ-области – на 60-70 %.

9. Радиационная стойкость полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO к воздействию протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ выше по сравнению с радиационной стойкостью сплошных микрочастиц ZnO на 46%, 33%, 69% и 58%, соответственно.

10. Моделирование воздействия протонами с энергией 100 кэВ на ансамбли из полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO показало, что по

19

сравнению со сплошными микрочастицами ZnO, значения концентрации радиационных дефектов при воздействии протонами меньше на 49 % и 15 %.

11. Установлено, что отражательная способность покрытий на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO выше, чем у покрытий на основе сплошных микропорошков ZnO, при этом деградация оптических свойств покрытий на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO обусловлена изменениями в видимой части спектра.

12. При воздействии электронов с энергией 30 кэВ флюенсом 7×10^{16} см⁻², наилучшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе полых частиц ZnO/SiO₂ и ZnO/SiO₂, при этом изменение интегрального коэффициента поглощения $\Delta \alpha_8$ составляет 0,012 и 0,018, соответственно, в то время как у покрытий, изготовленных из микропорошков ZnO, $\Delta \alpha_8$ равно 0,021.

13. Расчеты концентрации радиационных дефектов в покрытиях на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂, SiO₂/ZnO показали уменьшение их значений на 47 % и 27 % по сравнению с покрытиями на основе сплошных микрочастиц ZnO в условиях моделирования воздействия электронами с энергией 30 кэВ.

Список цитируемой литературы

1*. Optical properties and photostability of silicon dioxide powders modified with SiO2 hollow particles and nanoparticles of various oxides / M. M. Mikhailov, S. A. Yuryev, V. V. Neshchimenko, A. N. Sokolovskiy // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 170. – P. 108661. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2019.108661. – EDN BDCCWG.

2*. Yurina, V. Y. Optical Properties and Radiation Stability of Al2O3 Microparticles, Nanoparticles and Microspheres / V. Y. Yurina, V. V. Neshchimenko, L. Chundong // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – Vol. 14, No. 2. – P. 253-259. – DOI 10.1134/S102745102002038X. – EDN MONNJQ.

3*. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects / P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2003. – Vol. 199. – P. 286-290. – DOI 10.1016/S0168-583X(02)01425-8. – EDN LMSYIV.

4*. Михайлов, М. М. Исследование процессов окрашивания и релаксации в облученных электронами гетерогенных системах ZnO+K₂Si₃O и ZnO+полиметилсилоксан / М. М. Михайлов, М. И. Дворецкий // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 5. – С. 1174-1177. – EDN YLGVET.

5*. Djuriić, A. B. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications / A. B. Djuriić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen // Progress in Quantum Electronics. – 2010. – Vol. 34, No. 4. – P. 191-259. – DOI 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001. – EDN MZJWDD.

6*. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study / F. Oba, A. Togo, I. Tanaka [et al.] // Physical Review B: Condensed Matter and

Materials Physics. – 2008. – Vol. 77, No. 24. – P. 245202. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.245202. – EDN MJOCTN.

7*. Lima, S.A.M. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide / S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jr. Jafelicci, M. R. Davolos // Int. J. Inorg. Mater. – 2001. – V.3 (7). – P. 749-754. – DOI 10.1016/S1466-6049(01)00055-1.

8*. Hu, J. Electronic structures of defects in ZnO: Hybrid density functional studies / J. Hu, B. C. Pan // Journal of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 129, No. 15. – P. 154706. – DOI 10.1063/1.2993166. – EDN MGNDLJ.

9*. Sun, Y. The electronic properties of native interstitials in ZnO / Y. Sun, H. Wang // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 325. – P. 157-163. – DOI 10.1016/S0921-4526(02)01517-X. – EDN LMSYIL.

10*. Lin, B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates / B. Lin, Z. Fu, Y. Jia // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.79 (7). – P.943-945.

11*. Nickel, N.H. Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications / N.H. Nickel, E. Terukov. – Dodrecht: Springer, – 2005. – 69 p.

12*. Erhart, P. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects / P. Erhart, K. Albe, A. Klein // Phys.Rev.B.: Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Vol. 73, No. 20. – P. 205203(1-9). – DOI 10.1103/PhysRevB.73.205203. – EDN LOXYKR.

13*. Четвериков, А.Н. О природе наведенного протонным излучением оптического поглощения в оксиде цинка / А.Н. Четвериков, А.Н. Лексин, Г.Г. Соловьев // Материалы всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М.:МГУ, 1986. – С.147-150.

14*. Михайлов, М. М. Особенности накопления собственных точечных дефектов в терморегулирующих покрытиях космических аппаратов на основе ZnO при облучении электронами / М. М. Михайлов, В. В. Шарафутдинова // Известия вузов. Физика. – 1998. – Т. 41, № 4. – С. 79-85. – EDN XDAXNR.

15*. 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. – Т. 41, № 6. – С. 83-88. – EDN XDJJDH.

16*. Михайлов, М. М. Накопление собственных точечных дефектов в порошках оксида цинка и отражающих покрытиях на его основе под действием электромагнитного излучения, имитирующего спектр Солнца / М. М. Михайлов, В. В. Шарафутдинов // Известия вузов. Физика. – 1999. – Т. 42, № 5. – С. 70-75. – EDN UASGUP.

17*. Neutron irradiation effects in quartz: Optical absorption and electron paramagnetic resonance / M. Guzzi, F. Piot, G. Spinolo [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – Vol. 4, No. 44. – P. 8635-8648. – DOI: 10.1088/0953-8984/4/44/025. – EDN: XTYBFN.

18*. Experimental evidence for the Si-Si bond model of the 7.6-eV band in SiO_2 glass / H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa [et al.] // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P.12043-12045. – DOI: 10.1103/PhysRevB.44.12043.

19*. Zatsepin, A. F. Electron-emission activity of defects in surface layers of crystalline and vitreous silica / A. F. Zatsepin, V. S. Kortov, D. Yu. Biryukov // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2002. – Vol. 157, No. 6-12. – P. 595-601. – DOI: 10.1080/10420150215765. – EDN: LHDDOL.

20*. ESR and PL centers induced by gamma rays in silica / R. Boscaino, F. M. Gelardi, M. Leone, M. Cannas // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1996. – Vol. 116, No. 1-4. – P. 373-377. – DOI: 10.1016/0168-583X(96)00073-0. – EDN: XZRTDZ.

21*. Skuja, L. Section 1. Defect studies in vitreous silica and related materials: Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 239, No. 1-3. – P. 16-48. – DOI: 10.1016/s0022-3093(98)00720-0. – EDN: LQBHPT.

22*. Bright visible luminescence in silica nanoparticles / L. Vaccaro, M. Cannas, A. Morana, V. Radzig // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, No. 40. – P. 19476-19481. – DOI: 10.1021/jp204350u. – EDN: PECFQR.

23*. Nishikawa, H. Kinetics of enhanced photogeneration of E centers in oxygen-deficient silica / H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Ohki // J. of Non-cryst. Solids. – 1994. – V. 179. – P.179-184. – DOI: 10.1016/0022-3093(94)90695-5.

24*. The E' center and oxygen vacancies in SiO₂ / S. T. Pantelides, Z. Y. Lu, C. Nicklaw [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2008. - Vol. 354, No. 2-9. - P. 217-223. - DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.080. - EDN: KFZXUV.

25*. Griffiths, J.H.E. Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz / J.H.E. Griffiths, J. Owen, I.M. Ward // Nature. – 1954. – V. 173. – P.439-442. – DOI: 10.1038/173439a0.

26*. Theoretical models of hydrogen-induced defects in amorphous silicon dioxide / A. M. El-Sayed, A. L. Shluger, Y. Wimmer [et al.] // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2015. – Vol. 92, No. 1. – P. 014107. – DOI: 10.1103/PhysRevB.92.014107. – EDN: UVDYGP.

27*. Radtsig, V. A. Hydrogenation of the silanone groups (\equiv Si-O)₂Si=O. Experimental and quantum-chemical studies / V. A. Radtsig, I. N. Senchenya // Russian Chemical Bulletin. - 1996. - Vol. 45, No. 8. - P. 1849-1856. - DOI: 10.1007/BF01457762. - EDN: LDPNGL.

28*. Griscom, D.L. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state / D.L. Griscom, E.J. Friebele // Phys. Rev. B. – 1986. – V.34. – P.7524-7533. – DOI: 10.1103/physrevb.34.7524.

29*. Microscopic structure of the center in amorphous SiO₂: a first principles quantum mechanical investigation / J.R. Chavez, S.P. Kara, K. Vahneusden [et al.] // IEEE Trans Necl. Sci. – 1997. – V.44. – P.1799-1803. – DOI: 10.1109/23.658945.

30*. Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Gedoped silica / T. E. Tsai, E. J. Friebele, M. Rajaram, S. Mukhapadhyay // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 64, No. 12. – P. 1481-1483. – DOI: 10.1063/1.111891. – EDN: XZVAFO. 31*. Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass / H. Imai, K. Arai, H. Imagawa [et al.] // Phys.Rev. B. – 1988. – V. 38. – P. 12772-12775. – DOI: 10.1103/PhysRevB.38.12772.

32*. Mitchell, E.W.G. The optical effects of radiation induced of atomic damage in quartz / E.W.G. Mitchell, E.G.S. Paige // Phil. Mag. – 1956. – V.I, No.12. – P.1085-1115. – DOI: 10.1080/14786435608238193.

33*. ASTM E490 – 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, 2005.

34*. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, 2005.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Effect of the surface morphology of zinc oxide particles on their radiation stability / V. Neshchimenko, C. Li, M. Mikhailov, A. Dudin // Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum. – 2018. – Vol. 386 DDF. – P. 338-342. – DOI 10.4028/www.scientific.net/DDF.386.338. – EDN BUGWTX.

2. Dudin, A. N. Radiation Defects Induced by Proton Exposure in Hollow Zinc-Oxide Particles / A. N. Dudin, V. V. Neshchimenko, V. Y. Yurina // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – Vol. 14, No. 4. – P. 823-829. – DOI 10.1134/S1027451020040242. – EDN OLIOXU.

3. Dudin, A. Radiation induced defects in hollow particles of zinc oxide / A. Dudin, V. Neshchmenko // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 312. – P. 20-25. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.312.20. – EDN SQIINU.

4. Dudin, A. N. Degradation of the Optical Properties of Two-Layer Hollow ZnO/SiO2 Particles after Irradiation with Protons / A. N. Dudin, V. V. Neshchimenko, C. Li // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Vol. 15, No. Suppl. 1. – P. S173-S178. – DOI 10.1134/S1027451022020288. – EDN AASYYA.

5. Radiation induced defects of zinc oxide particles with star and flower shapes / A. N. Dudin, V. Yu. Iurina, V. V. Neshchimenko, C. L. Li // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2022. – Vol. 15, No. S3.1. – P. 101-106. – DOI 10.18721/JPM.153.117. – EDN OJURLI.

6. Effect of Electron Fluence on the Concentration of Color Centers in Hollow Particles of Aluminum Oxide / V. I. Iurina, A. N. Dudin, V. V. Neshchimenko, M. M. Mikhailov // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – Vol. 17, No. 1. – P. 202-207. – DOI 10.1134/s1027451023010421. – EDN WPWFIM.

7. Радиационная стойкость двухслойных полых частиц SiO2/ZnO при облучении протонами / А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина, М. М. Михайлов [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 7(788). – С. 117-125. – DOI 10.17223/00213411/66/7/14. – EDN AMPFWM.

8. Changes in the Optical Properties of Coatings Based on Hollow ZnO/SiO2 Particles under Electron Irradiation / A. N. Dudin, V. Yu. Yurina, V. V. Neshchimenko [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18, No. 2. – P. 413-418. – DOI 10.1134/S1027451024020253. – EDN NMHXOK.

9. Effect of Electron Irradiation on the Optical Properties of Zinc Oxide Powder Modified with Magnesium Oxide Nanoparticles / M. M. Mikhailov, V. V. Neshchimenko, S. A. Yuriev [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18, No. 3. – P. 579-585. – DOI 10.1134/S1027451024700137. – EDN HOSKMB.

10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023661178 Российская Федерация. Программа для генерации дефектов в кристаллической структуре "DefCre" : № 2023660176 : заявл. 23.05.2023 : опубл. 29.05.2023 / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко, В. Ю. Юрина ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Амурский государственный университет". – EDN VTWEMO.

11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023680503 Российская Федерация. Программа генерации аморфных структур "Amorphous Creation" : № 2023669036 : заявл. 18.09.2023 : опубл. 02.10.2023 / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко, В. Ю. Юрина ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Амурский государственный университет". – EDN QAFVMM.

12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023669647 Российская Федерация. Программа генерации полых частиц SiO2/ZnO "Hollow Particles SiO2/ZnO Creator" : № 2023669028 : заявл. 18.09.2023 : опубл. 18.09.2023 / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Амурский государственный университет". – EDN ZFQVGZ.

13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024664939 Российская Федерация. Программа анализа спектральных характеристик «AOSC (Analysis of spectral characteristics)» : № 2024662983 : заявл. 10.06.2024 : опубл. 26.06.2024 / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко, Н. Г. Морев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Амурский государственный университет". – EDN RATUOY.

14. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024663807 Российская Федерация. Программа визуализации модели ламбертова отражения «LaReC (Lambertian Reflection Calculator)» № • 2024662972 : заявл. 10.06.2024 : опубл. 11.06.2024 / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко : заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Амурский государственный университет". – EDN RKXXBL.

15. Солнечный отражатель на основе двухслойных полых частиц SiO₂/ZnO. Юрина В.Ю., Дудин А.Н., Нещименко В.В. Патент на изобретение RU 2831134, 02.12.2024. Заявка № 2023135360 от 27.12.2023.

Издание подготовлено в авторской редакции. Отпечатано на участке цифровой печати Издательства Амурский государственного университета Заказ № ___ от «___» ___ 2025 г. Тираж 100 экз. г. Благовещенск, Игнатьевское ш., дом 21