

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
**«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ДУДИН АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

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

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный консультант:
заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор **Михайлов М.М.**

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент **Нещименко В.В.**

Томск – 2024г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Физика дефектов иерархически структурированных оксидных материалов.....	11
1.1 Перспективы применения иерархически структурированных оксидных наноматериалов.....	11
1.1.1 Методы синтеза полых микросфер.....	13
1.2 Интерфейсы, границы разделов в оксидных наноматериалах.....	15
1.3 Кристаллическая структура, оптические свойства и структурные дефекты оксида цинка.....	17
1.4 Кристаллическая структура, оптические свойства и структурные дефекты диоксида кремния.....	30
1.5 Кристаллическая структура и оптические свойства силиката цинка.....	43
1.5.1 Ортосиликат цинка.....	44
1.5.2 Метасиликат цинка.....	50
1.6 Деградация оптических свойств терморегулирующих покрытий класса оптические солнечные отражатели.....	56
1.7 Выводы по главе, постановка задачи и целей исследований.....	57
Глава 2. Экспериментальный комплекс, объекты и методы исследования.....	61
2.1 Объект исследования и методика приготовления образцов.....	62
2.2 Метод рентгеноструктурного анализа.....	71
2.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	72
2.4 Методика регистрации спектров диффузного отражения.....	72
2.5 Установки, имитирующие факторы космического пространства.....	76
2.6 Методика расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения.....	78
2.7 Метод растровой электронной микроскопии.....	79
2.8 Пакеты прикладных программ GEANT4 и COMSOL Multiphysics для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом и оптических свойств материалов.....	79
2.8.1 Пакет прикладных программ GEANT4.....	79
2.8.2 Пакет COMSOL Multiphysics.....	84
2.9 Выводы по второй главе.....	85
Глава 3. Оптические свойства и радиационная стойкость иерархически структурированных частиц оксида цинка.....	86
3.1 Оптические свойства иерархически структурированных частиц оксида цинка.....	86
3.2 Радиационная стойкость иерархически структурированных частиц оксида цинка.....	88

3.3 Моделирование воздействия электромагнитного и ионизирующего излучения на иерархически структурированные частицы оксида цинка.....	111
3.4 Выводы по третьей главе.....	119
Глава 4. Деградации оптических свойств и радиационная стойкость полых двухслойных сферических частиц SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2	121
4.1 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 к воздействию протонов.....	121
4.2 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO к воздействию протонов.....	127
4.3 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 при длительном облучении электронами.....	133
4.4 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO при длительном облучении электронами.....	136
4.5 Моделирование воздействия электромагнитного и ионизирующего излучения на полые двухслойные частицы SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2	140
4.6 Выводы по четвертой главе.....	145
Глава 5. Деградация оптических свойств, покрытий на основе полых двухслойных частиц при облучении электронами.....	146
5.1 Радиационная стойкость покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 к воздействию электронов.....	146
5.2 Радиационная стойкость покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO к воздействию электронов.....	150
5.3 Моделирование воздействия электронного излучения на покрытия на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2	154
5.4 Выводы по пятой главе.....	157
Заключение.....	158
Список публикаций автора.....	161
Список литературы.....	168
Приложения.....	198

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В современном мире технологических разработок и инноваций крайне важно учитывать сложные, многоуровневые и иерархические структуры различного рода материалов. Такой подход позволяет эффективно задействовать потенциал функциональных материалов с упорядоченной структурой. Он открывает возможность создания материалов с разнообразным набором ценных свойств на одной технологической платформе. Это достигается путем модификации состава или структуры субструктур на разных уровнях, что позволяет адаптировать материалы под конкретные задачи.

Сокращение размеров частиц до нанометрового уровня порождает ряд характерных наноэффектов, таких как квантовый размерный эффект, нарушение стехиометрии, увеличение доли поверхностных атомов, что ведет к высокой поверхностной энергии, а также искажение кристаллической решетки и повышение диффузии дефектов к поверхности. Эти изменения приводят к существенному изменению оптических и электрофизических свойств наноструктурированных материалов, открывая возможности для разработки новых наноматериалов с уникальными физико-химическими 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 способов управления свойствами наноматериалов через инженерию интерфейсов, а это новые перспективы в проектировании материалов с заранее заданными функциональными свойствами.

Материалы на основе оксида цинка находят широкое применение в различных научных и технических областях благодаря своим выдающимся электрофизическим свойствам и устойчивости к ионизирующему излучению и агрессивным средам. Особенно перспективно их использование в терморегулирующих покрытиях космических аппаратов, где важны высокая отражательная способность и низкое поглощение солнечного излучения. Однако в условиях космоса дефекты, возникающие под воздействием факторов космической среды, могут изменять оптические свойства этих материалов, увеличивая их поглощение солнечного излучения. Это может нарушить температурный режим аппарата и вызвать сбои в работе его бортовой электроники. Использование полых сферических частиц в качестве пигментов в отражающих покрытиях представляется перспективным решением обозначенной задачи.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день проведены исследования, посвященные изучению оптических свойств полых сферических частиц диоксида кремния и оксида алюминия [1, 2]. Исследования показали, что покрытия, изготовленные из полых

сферических частиц диоксида кремния и оксида алюминия, обладают значительно повышенной радиационной стойкостью по сравнению с покрытиями из сплошных объемных микрочастиц. Это связано с меньшими ионизационными потерями при прохождении заряженных частиц через полые структуры, что снижает степень накопления радиационных повреждений.

Использование полистирольных шариков в качестве шаблонов для синтеза полых частиц демонстрирует высокую эффективность, универсальность и технологическую простоту метода. Этот подход позволяет получать частицы с заданными размерами и структурой, что делает его привлекательным для различных применений. Тем не менее, для применения таких частиц в виде порошков-пигментов, предназначенных для терморегулирующих покрытий, необходимы дополнительные исследования. В частности, важно изучить их устойчивость к воздействию высоких температур и радиации, а также совместимость с различными связующими веществами для обеспечения стабильности покрытия в экстремальных условиях, таких как космическое пространство или высокотемпературные промышленные среды.

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

Целью настоящей работы является выявление закономерностей накопления радиационных дефектов в наноструктурированных частицах оксида цинка и полых двухслойных частицах сферической формы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO под воздействием ионизирующих излучений.

Для достижения поставленной цели в рамках настоящего исследования необходимо 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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/ZnO .
4. Выполнить анализ закономерностей изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/ZnO при воздействии ионизирующих излучений.

7. Разработать схемы и модели физических процессов, проходящих при облучении наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO .

8. Выполнить моделирования воздействия ионизирующего излучения на наноструктурированные частицы оксида цинка и полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO , а также покрытий на их основе.

Объекты исследования

Сплошные объемные микро- и наночастицы ZnO , наноструктурированные частицы ZnO и полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO .

Предмет исследования

Собственные и индуцированные точечные дефекты в наноструктурированных материалах на основе оксида цинка и диоксида кремния при облучении протонами и электронами, обуславливающие 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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/ZnO , до и после облучения электронами.

5. Дано объяснение физическим процессам, происходящим при облучении и обуславливающим уменьшение концентрации центров поглощения в наноструктурированных частицах и полых двухслойных частицах ZnO/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/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, обуславливающие 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/SiO₂ и SiO₂/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 частиц оксида цинка микронных размеров.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных, российских и региональных конференциях.

Международные конференции:

1. Международная молодежная научная конференция Туполевские чтения (09-10.11.2023, г. Казань).

2. Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (11-14.09.2023, г. Томск).

3. XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (03-08.07.2023, г. Эльбрус).

4. 49-я, 50-я, 51-я и 52-я Международная Тулиновская Конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами (28-30.05.2019, 25-27.05.2021, 24-26.05.2022, 30.05-01.06.2023, г. Москва).

5. XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (25-28.04.2023, г. Томск).

6. V и VI Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials «ASCO-NANOMAT 2020» и «ASCO-NANOMAT 2022» (30.07-03.08.2020, 25-29.04.2022, г. Владивосток).

7. Международная научно-практическая конференция «Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению» (07-11.02.2022, г. Комсомольск-на-Амуре).

8. I Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы информационно-телекоммуникационных технологий и математического моделирования в современной науке и промышленности» (20-25.03.2021, г. Комсомольск-на-Амуре).

Всероссийские конференции:

1. II Всероссийская молодежная конференция «Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки» (23-24.05.2023, г. Саратов).

2. IV Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология современных производств» (12-13.05.2023, г. Пемза).

3. II, III, IV, V и VI Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (08-12.04.2019, 04-08.04.2020, 12-16.04.2021, 11-15.04.2022, 10-14.04.2023, г. Комсомольск-на-Амуре).

4. 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (23-29.11.2020, г. Москва).

Региональные конференции:

1. XVI, XVII, XIX и XXI Региональная научная конференция «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образования» (01-04.10.2018, 15-24.09.2019, 20.05.2021, 25-28.09.2023, г. Благовещенск – г. Хабаровск).

2. XX, XXI и XXII Региональная научно-практическая конференция «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (23.05.2019, 20.05.2020, 20.05.2021, г. Благовещенск).

3. XXX Научная конференция Амурского государственного университета «День науки» (15.04.2021, г. Благовещенск).

4. Научно-практическая конференция «Навстречу звёздам» (18.03.2019, г. Благовещенск).

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 цитированной 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 полых двухслойных 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.

ГЛАВА 1. ФИЗИКА ДЕФЕКТОВ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Физика дефектов в иерархически структурированных оксидных соединениях – это важная область исследований, которая занимается изучением дефектов, возникающих в сложных оксидных материалах с иерархической структурой. В таких материалах организация вещества начинается от атомных и молекулярных масштабов и заканчивая макроскопическими свойствами. Уникальные свойства таких материалов делают их ценными для промышленного применения в катализе, электронике и оптике.

Исследования в области физики дефектов в иерархически структурированных оксидных материалах [3-7] имеют важное значение для понимания механических, электрических, оптических и каталитических свойств. Дефекты в этих материалах могут включать в себя вакансии атомов, дефекты поверхности, дефекты границ зерен и дислокации. Типы дефектов, их концентрация и взаимодействие играют ключевую роль в определении свойств материала.

Физика дефектов в иерархически структурированных оксидных материалах также связана с технологическими аспектами, такими как методы синтеза, обработки и модификации этих материалов [8-18]. Изучение дефектов позволяет улучшить методы синтеза и обработки, что в конечном итоге приводит к улучшению их функциональных свойств и эффективности применения.

Одним из актуальных направлений исследований является разработка новых методов моделирования и анализа дефектов в иерархически структурированных оксидных материалах с использованием компьютерных симуляций и экспериментальных исследований [19-25]. Это позволяет более глубоко понимать взаимодействие дефектов и оптимизировать свойства материалов для применения в сфере создания терморегулирующих покрытий космических аппаратов.

1.1 Перспективы применения иерархически структурированных оксидных наноматериалов

Исследования в области иерархически структурированных оксидных наноматериалов имеют большой потенциал в различных областях науки и техники. Анализ облака ключевых слов может предоставить ценную информацию о перспективах их применения, а также актуальности данных направлений.

С использованием инструментария сайта научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU было построено облако частоты ключевых слов (рисунок 1.1). Выборка была произведена по следующим, связанным с нашей областью исследования, рубрикам: 29.19.04 – Структура твердых тел, 29.19.11 – Дефекты кристаллической структуры, 29.19.16 – Физика тонких пленок, поверхности и границы раздела, 29.19.17 – Диффузия и ионный перенос в твердых телах, 29.19.19 – Методы исследования кристаллической структуры и динамики решетки, 29.19.21 – Влияние облучения на свойства твердых тел, 29.19.22 – Физика наноструктур. Низкоразмерные структуры. Мезоскопические структуры, 29.19.25 – Взаимодействие проникающего излучения с твердыми телами. Период анализа составил 6 лет, начиная с 2017 по март 2023 года и составил более 25 тысяч публикаций.

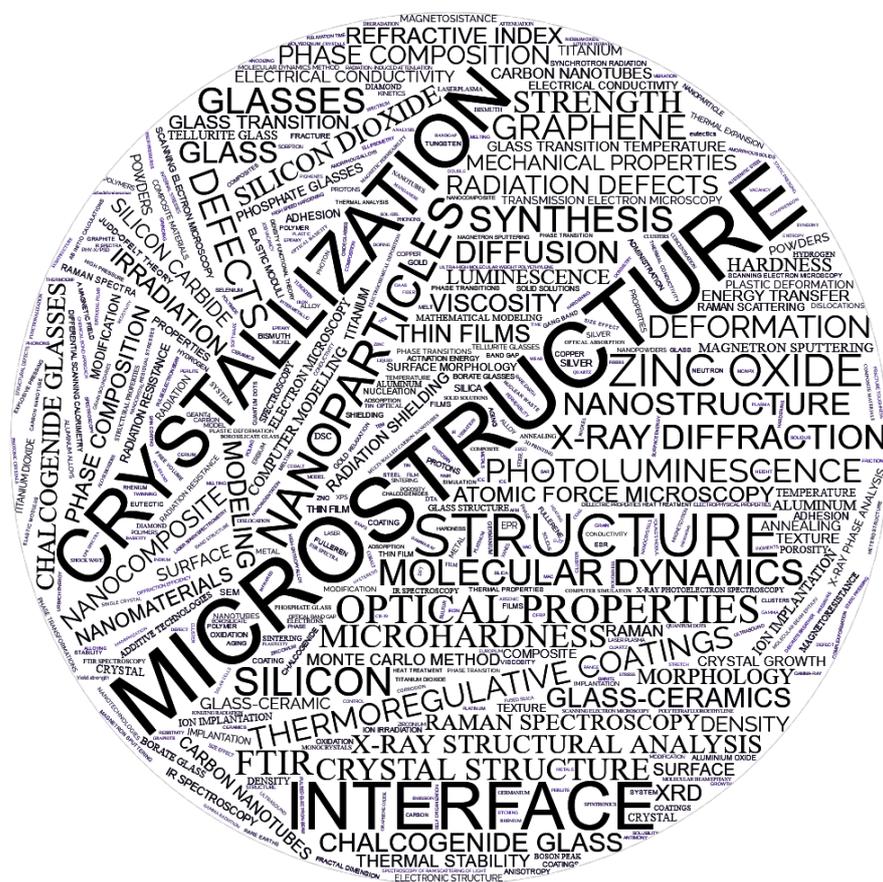


Рисунок 1.1 – Облако частоты ключевых слов

Из рисунка 1.1 следует, что наиболее часто авторы используют ряд ключевых слов, отражающих разнообразные аспекты, которые так или иначе можно отнести к иерархически структурированным оксидным наноматериалам. Эти ключевые слова предоставляют ценную информацию о направлениях их исследований и позволяют выделить основные тенденции в

области применения этих материалов: микроструктура [26-34]; – анализ микроструктуры позволяет понять внутреннее устройство материала на микроскопическом уровне, что является основным аспектом для оптимизации его свойств и функциональности; кристаллизация [35-42]; – изучение процессов кристаллизации в оксидных наноматериалах важно для понимания их структуры и свойств, а также в контексте управления синтезом; интерфейс [43-49]; – свойства интерфейса в иерархически структурированных материалах имеют решающее значение для их эффективности в различных приложениях, таких как катализ и сенсорика; наночастицы [50-57]; – оксидные наночастицы обладают уникальными оптическими, электрическими и каталитическими свойствами и находят применение в различных областях, включая медицину и энергетику; оптические свойства [58-65]; – изучение оптических свойств оксидных наноматериалов важно для создания устройств оптической электроники, светодиодов и лазеров; кремний [66-71]; – интеграция оксидных наноматериалов с кремниевыми структурами имеет большое значение для электроники и солнечных элементов; дефекты [72-79]; – изучение дефектов в структуре материалов помогает понять их механические и электрические свойства, а также способы улучшения качества материала; оксид цинка [80-87]; – оксид цинка один из ключевых материалов с полупроводниковыми свойствами, который широко используется в электронике и оптике; синтез [88-95]; – изучение методов синтеза позволяет создавать иерархически структурированные оксидные наноматериалы с определенными свойствами и структурой; стекло [96-102]; – интеграция оксидных наноматериалов в стекло может улучшить его механические и оптические свойства, делая его более функциональным; молекулярная динамика [103-109]; – исследования молекулярной динамики помогают моделировать и предсказывать поведение оксидных наноматериалов в различных условиях; фотолюминесценция [110-116]; – фотолюминесценция, или способность материала излучать при воздействии определенных волновых длин, имеет важное значение для создания светодиодов и лазеров.

Исследования иерархически структурированных оксидных наноматериалов продолжают развиваться, внедряя новые методы синтеза и анализа, что открывает новые возможности для их применения в различных областях науки и техники.

1.1.1 Методы синтеза полых микросфер

В течение последних десяти лет были затрачены значительные усилия для создания мезоматериалов, обладающих predetermined структурными характеристиками, а также определёнными оптическими и поверхностными свойствами. Разработка этих материалов была обусловлена их потенциальным использованием в передовых областях науки о материалах и значимостью для промышленных технологий [117-120]. Производство полых коллоидных

частиц также привлекает внимание с точки зрения основных научных исследований, в частности, в сфере коллоидной химии и науки об интерфейсных явлениях [121].

Существуют различные методики синтеза, для получения неорганических полых частиц, включая использование мягких шаблонов, таких как газовые пузыри, полимерные скопления, капельки эмульсии, а также методы осаждения через послойную сборку на твердых шаблонах, прямое химическое осаждение на твердой основе, нанолитье с помощью мезопористых оболочек, шаблонный метод с использованием коллоидных кристаллов и восковые техники литья с последующим удалением воска. Рассмотрим более подробно данные методы синтеза полых частиц:

1. Методы мягких шаблонов на газовых пузырьках [117]. Микросферы формируются вокруг газовых пузырьков в водном растворе солей. Пузырьки действуют как шаблоны, и когда раствор высыхает, соли превращаются в оксиды и формируют твердые микросферы. Газ выходит из системы, оставляя за собой сплошные или пористые микросферы в зависимости от условий сушки и обжига.

2. Методы на полимерных агрегатах [122]. В этих методах полимерные шарики (например, на основе меламина, полистирола) используются как «ядра», на которые наносят слой оксидного материала. Затем шарики подвергаются термической или химической обработке для удаления полимерного ядра, оставляя пористые оксидные микросферы.

3. Использование капель эмульсии [123]. Этот метод использует капли воды в органической фазе или органической жидкости в водной фазе в качестве шаблонов. В эмульсионной среде металлосодержащие ионы могут концентрироваться на границе раздела фаз, а затем осаждаться или гидролизироваться с формированием оксидных сфер. После этого эмульсию разрушают, а капли фазы-носителя удаляют.

4. Послойная сборка твердых шаблонов [124]. Оксидные микросферы можно также получить, используя метод послойной сборки, включающий формирование положительно и отрицательно заряженных слоев на твердый шаблон (часто на основе кремния или диоксида титана). Обычно используют метод самосборки через электростатическое взаимодействие между слоями. Затем шаблон может быть удален, например, выщелачиванием.

5. Прямое химическое осаждение на твердых шаблонах [125]. Неорганические микросферы получают, например, осаждением гидроксидов или карбонатов металлов на поверхности твердых шаблонов. Этот процесс может происходить через изменения pH, введения осажденного реагента или термической обработки. После формирования поверхностного слоя, шаблон может быть удален химическим травлением, чтобы получить оксидные микросферы.

6. Нанолитье из мезопористых оболочек [126]. Используют мезопористые материалы в качестве матриц для получения полых микросфер. Поры мезопористой матрицы заполняют

исходными соединениями оксидов, а затем проводят процесс кристаллизации и отжига. Преимущество метода заключается в возможности контролирования пористости и размера пор в конечном продукте.

7. Применение коллоидных растворов [127]. Коллоидные частицы укладывают в упорядоченные структуры (коллоидные кристаллы), которые служат шаблонами для синтеза микросфер. Оксидный материал наносят поверх коллоидов, а затем очищают, удаляя коллоидные частицы. Получаются микросферы с регулярно расположенными порами.

8. Метод выплавляемого воска [120]. Воск используют для создания временного шаблона, который затем удаляют с помощью тепла, оставляя пористую оксидную структуру. Преимущество метода заключается в легкости управления размером и формой микросфер за счет исходной формы восковых шариков.

В каждом из этих методов ключевым моментом является контроль условий синтеза, таких как температура, время, концентрация реагентов и pH, что позволяет управлять свойствами получаемых микросфер, включая размер, толщину стенок, пористость и химический состав.

1.2 Интерфейсы, границы разделов в оксидных наноматериалах

Интерфейсы и границы разделов в оксидных наноматериалах оказывают свое влияние в определении их свойств и функциональности. Эти структурные особенности становятся основой для различных технологических и практических применений, таких как катализ [128], сенсорика [129], оптика [130] и электроника [131].

Интерфейсы в оксидных наноматериалах представляют собой области, где происходит взаимодействие различных фаз, кристаллических или аморфных структур, что заметно в определении многих физических и химических свойств материалов. Например, наличие интерфейса между полупроводником и оксидом может создать защитный слой, улучшающий электронные свойства материала [132]. Интерфейсные явления могут включать в себя внутренние границы зерен, поверхности наночастиц и дефекты, включая вакансии и дислокации. Изучение этих интерфейсов, в перспективе может позволить лучше понимать механизмы того, как структурные особенности влияют на оптические, электрические и механические свойства оксидных наноматериалов. Примечательно, что в области нанотехнологий энергия поверхности имеет важное значение в создании наноструктур с определенными функциональными характеристиками. Интерфейс между двумя различными оксидными фазами может обеспечить уникальные оптические свойства, включая резонанс плазмонов [133], что может быть использовано в фотоники. Исследования интерфейсов также раскрывают возможности для создания квантовых точек с уникальными оптическими и электронными свойствами [134], что

является ключевым моментом для разработки квантовых устройств и технологий квантовой информации.

Границы разделов в наноматериалах, представляют собой уникальные области с повышенной активностью атомов и молекул. Когда кристаллические структуры контактируют с аморфными или другими кристаллическими фазами, происходит формирование границ разделов, которые обладают высокой поверхностной энергией. Эта поверхностная энергия обуславливает их высокую эффективность в качестве катализаторов для различных химических реакций. Границы разделов, такие как границы зерен в поликристаллических материалах или границы фаз в наноструктурах, могут влиять на механические свойства материала, включая его прочность и упругость [135]. Границы разделов также могут обеспечить особые области для образования дефектов, таких как вакансии и дислокации. Взаимодействие этих дефектов с границами разделов играет важную роль в механических и термодинамических свойствах материалов. Кроме того, границы разделов могут создавать уникальные квантовые конфейнментные эффекты [136], приводящие к изменению оптических и электронных свойств наноматериалов.

В современных исследованиях активно изучаются методы контроля и инженерии границ разделов и интерфейсов для улучшения свойств материалов. Понимание влияния этих структурных особенностей на свойства оксидных наноматериалов становится ключевым для создания новых материалов и улучшения существующих технологий в области электроники, катализа и оптики. Знание о структуре и границ разделов фаз позволяет разрабатывать новые материалы с улучшенными свойствами. Также понимание взаимодействия границ разделов с различными внешними факторами, такими как температура и давление, помогает оптимизировать условия производства материалов.

Исследования интерфейсов и границ разделов в оксидных наноматериалах предоставляют уникальные возможности для создания новых терморегулирующих покрытий с улучшенными свойствами и функциональностью. Понимание атомарной структуры и химических взаимодействий на этих границах открывает дорогу к разработке инновационных приложений в области энергетики, катализа, оптики и электроники. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к созданию более эффективных и устойчивых наноматериалов, что имеет важное значение для современных технологий и научных исследований.

1.3 Кристаллическая структура, оптические свойства и структурные дефекты оксида цинка

Большинство бинарных полупроводников группы II–VI кристаллизуются в одной из двух структур: кубической цинковой обманки или гексагональном вюрците (Wz). В структуре вюрцита каждый анион окружен четырьмя катионами, расположенными в углах тетраэдра, и наоборот. Такая тетраэдрическая координация характерна для ковалентной связи типа sp^3 , но эти материалы также проявляют заметный ионный характер [137], что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны по сравнению с тем, что можно было бы ожидать от чисто ковалентной связи. ZnO, как полупроводник группы II–VI, обладает ионной природой, находясь на границе между ковалентной и ионной проводимостью [137]. Его можно представить в виде трех структурных модификаций: вюрцит (тип В4), цинковая обманка (или сфалерит) (тип В3) и каменная соль (или сешельская соль) (тип В1), представленных на рисунке 1.2 [138-140]. В условиях окружающей среды термодинамически стабильной фазой является фаза симметрии вюрцита. Структуру цинковой обманки ZnO можно стабилизировать только путем роста на кубических подложках, а структуру каменной соли (NaCl) можно получить при относительно высоких давлениях, как в случае GaN.

Структура вюрцита имеет гексагональную элементарную ячейку с двумя параметрами решетки $a = 3,24 \text{ \AA}$ и $c = 5,22 \text{ \AA}$ в соотношении $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ (в идеальной структуре вюрцита) [141, 142] и принадлежит пространственной группе C_{6v}^4 в символах Шенфлиса и $R\bar{6}3mc$ по номенклатуре Германа-Могена. Структура представляет собой две взаимопроникающие гексагональные плотноупакованные (ГПУ) подрешетки, каждая из которых состоит из атомов одного типа. Атомы в этих подрешетках смещены друг относительно друга вдоль оси третьего порядка на величину $u = 3/8 = 0,375$ в дробных координатах. Внутренний параметр u определяется как длина связи, параллельной оси c (длина связи анион-катион или расстояние до ближайшего соседа), деленная на параметр решетки c . Параметр решетки базисной плоскости (длина ребра шестиугольника базисной плоскости) обычно обозначается буквой a ; осевой параметр решетки (высота элементарной ячейки), перпендикулярный базисной плоскости, стандартно описывается величиной c . Каждая подрешетка включает в себя по четыре атома на элементарную ячейку, причем каждый атом одного сорта (атом группы II) окружен четырьмя атомами другого сорта (группа VI) или наоборот, которые координированы на ребрах тетраэдра. Кристаллографические векторы вюрцита составляют $\bar{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$, $\bar{b} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ и $\bar{c} = a(0, 0, c/a)$. В декартовых координатах базисными атомами являются $(0, 0, 0)$, $(0, 0, uc)$, $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$ и $a(1/2, \sqrt{3}/6, [u+1/2]c/a)$ [143].

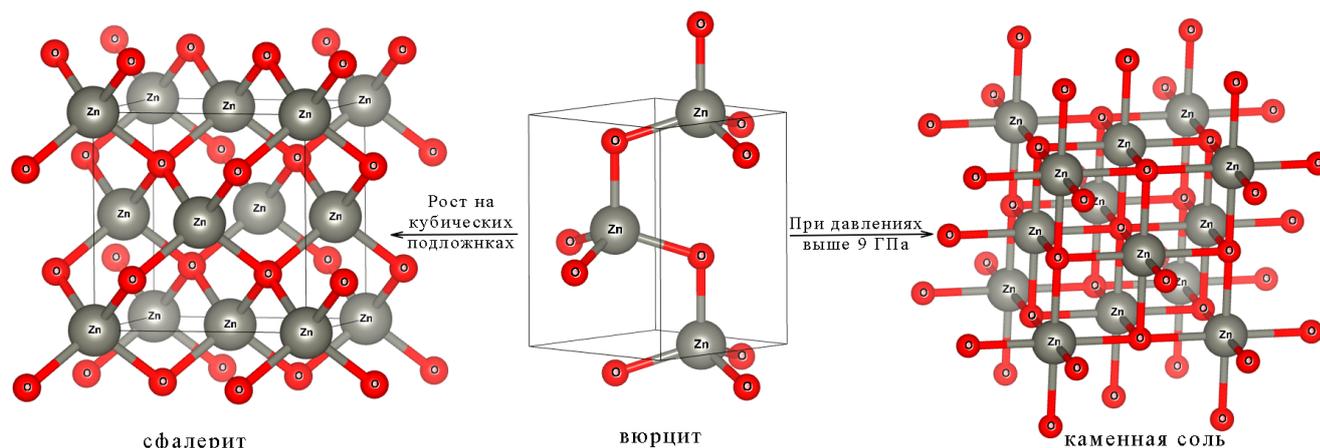


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура ZnO

В структуре оксида цинка наблюдается не только ковалентное взаимодействие между атомами (с радиусами атома 1,31 Å для Zn и 0,66 Å для O [144]), но и преобладает ионный вклад, составляющий около 60%. Это объясняется значительным различием в электроотрицательности цинка и кислорода, разность которых ΔX равна 2. Это демонстрируется размерами ионов Zn^{+2} и O^{-2} , равными 0,74 Å и 1,40 Å соответственно [144, 145]. Энергия образования кристаллической решетки этого материала составляет $4142 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [145].

Оксид цинка классифицируется как полупроводник типа A^2B^6 и характеризуется n типом проводимости. Ионизационный потенциал донорных примесей в нем колеблется от 0,02 до 0,05 эВ [146-149]. Запрещенная зона этого соединения равна 3,422 эВ при температуре 77 К и уменьшается до 3,374 эВ при 300 К [146, 147]. Теоретический расчет зонной структуры ZnO в основном включает приближение локальной плотности [150-153], которое очень требовательно из-за катионных d -электронов. Если d -электроны рассматривать как основные электроны, рассчитанная постоянная решетки занижает экспериментальные значения на целых 18% для вюрцита ZnO, в то время как включение d -электронов в валентную зону дает очень точные постоянные решетки. Однако даже если d -электроны правильно учтены, результаты стандартных расчетов LDA показывают явные недостатки, такие как сильно недооцененная ширина запрещенной зоны и завышенная оценка занятых катионных d -зон, энергия которых составляет примерно 3 эВ по сравнению с экспериментальными. Кроме того, их взаимодействие с валентными зонами анионов искусственно расширяется, что приводит к завышению дисперсии и ширины полосы последних и смещению их нефизически близко к зонам проводимости. Например, LDA дает низкие значения ширины запрещенной зоны ZnO и составляет всего лишь $E_g^{LDA} = 0,23 \text{ эВ}$ в отличие от $E_g^{Exp} = 3,37 \text{ эВ}$.

Зонная структура и плотность состояний (DOS) ZnO рассчитанные методом обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) [154] представлены на рисунке 1.3. Валентные уровни, расположенные глубоко (приблизительно на 8,5 эВ ниже верхнего края валентной зоны), преимущественно состоят из орбиталей Zn 3d, в то время как орбитали O 2p в большей степени определяют валентные уровни, лежащие ближе к верху валентной зоны (в диапазоне от -5 до 0 эВ). Зона проводимости расположена выше $3,4$ эВ с небольшой, постепенно возрастающей плотностью состояний. Орбитали Zn 4s и O 2p играют ключевую роль в формировании более низких энергетических уровней в зоне проводимости [155]. При приближении к валентной зоне влияние орбиталей O 2p снижается и наблюдается возрастание доли орбиталей O 2s. На рисунке 1.4 представлена первая зона Бриллюэна ZnO представляющая собой гексагональный призматойд с верхней и нижней гексагональными гранями. Первая зона Бриллюэна для пространственной группы $R\bar{6}3mc$, характеризуется наличием шестикратной оси вращения с тремя параллельными зеркальными плоскостями, перпендикулярными этой оси, и гексагональной решёткой.

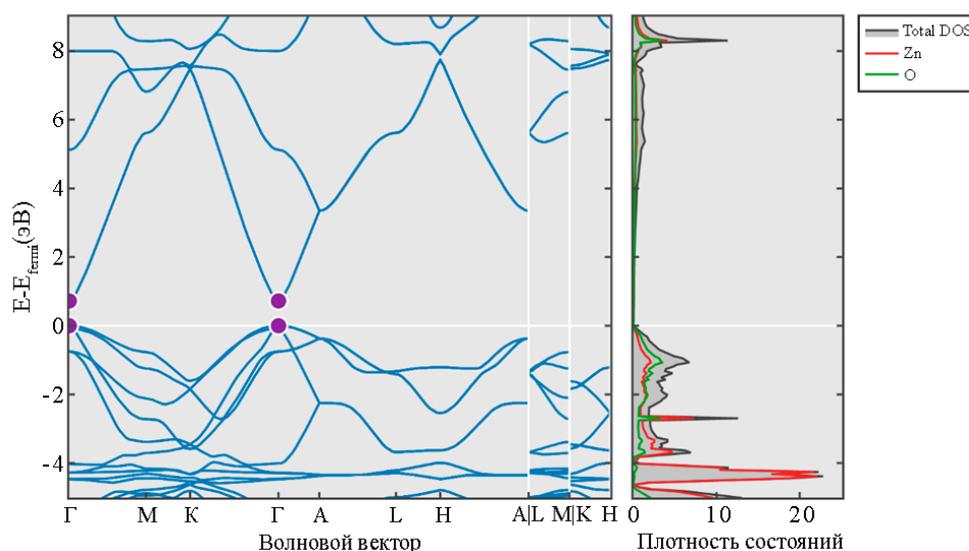


Рисунок 1.3 – Зонная структура и плотность состояния (DOS) ZnO [156]

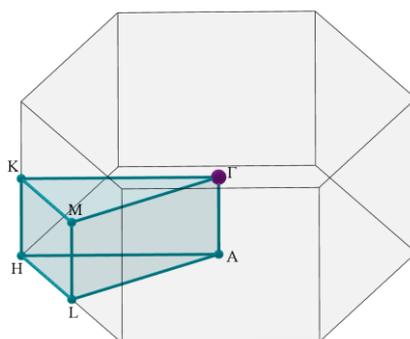


Рисунок 1.4 – Первая зона Бриллюэна гексагональной решетки ZnO [156]

Граница собственного поглощения расположена на границе между УФ и видимой частями спектра (рисунок 1.5), что соответствует длине волны 380 нм. Согласно спектрам диффузного отражения порошка ZnO, его отражательная способность в УФ и видимом диапазонах достигает 90%, в то время как в БИК-области наблюдается ее снижение.

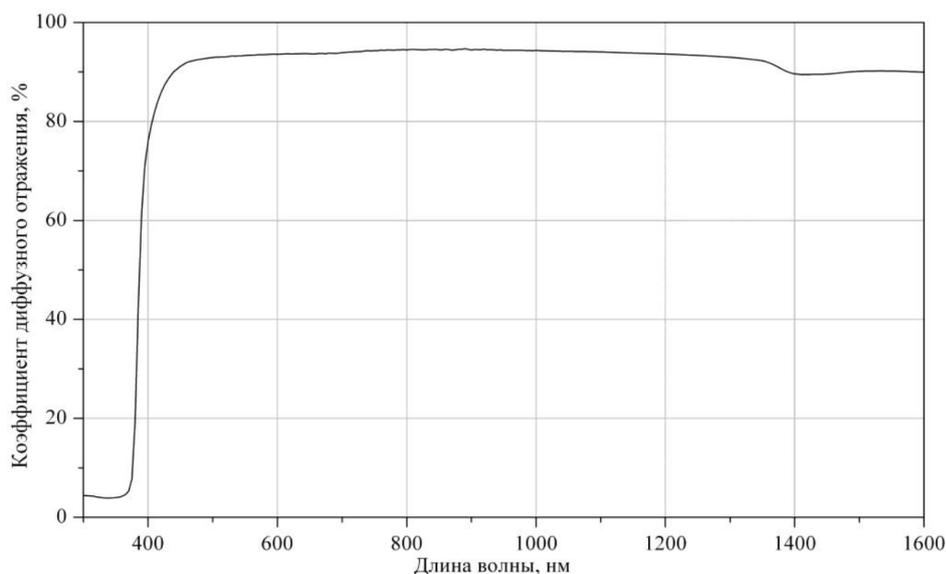


Рисунок 1.5 – Спектр диффузного отражения ZnO [157]

Ионизирующее излучение влияет на оптические и другие свойства материалов путем формирования наведенных точечных дефектов, таких как вакансии и междоузлия, а также через последующие процессы, связанные с накоплением этих дефектов в кристаллической решетке. В оксиде цинка радиационные повреждения могут возникать как в катионных, так и в анионных подрешетках. Энергия, необходимая для смещения атомов цинка, варьируется в пределах от 40 до 70 эВ, в то время как для атомов кислорода она составляет от 47 до 57 эВ [158-160].

Под воздействием излучения в оксиде цинка возникают различные типы дефектов, включая вакансии как в катионной, так и в анионной подрешетках, междоузлия, пары Френкеля и более сложные дефекты, которые могут включать ионные ассоциации и агрегации дефектных центров [161-163]. В ряде исследований [158-181], выполненных с применением метода функционала плотности в локальном приближении, были проведены расчеты энергии образования этих дефектов, как в катионной, так и в анионной подрешетках, с учетом их расположения относительно уровня Ферми (рисунок 1.6). Также в рамках этих работ была проанализирована локализация атомов в непосредственной близости от дефектных центров, что позволяет оценить влияние дефектов на электронную структуру и физико-химические свойства материала (рисунок 1.7).

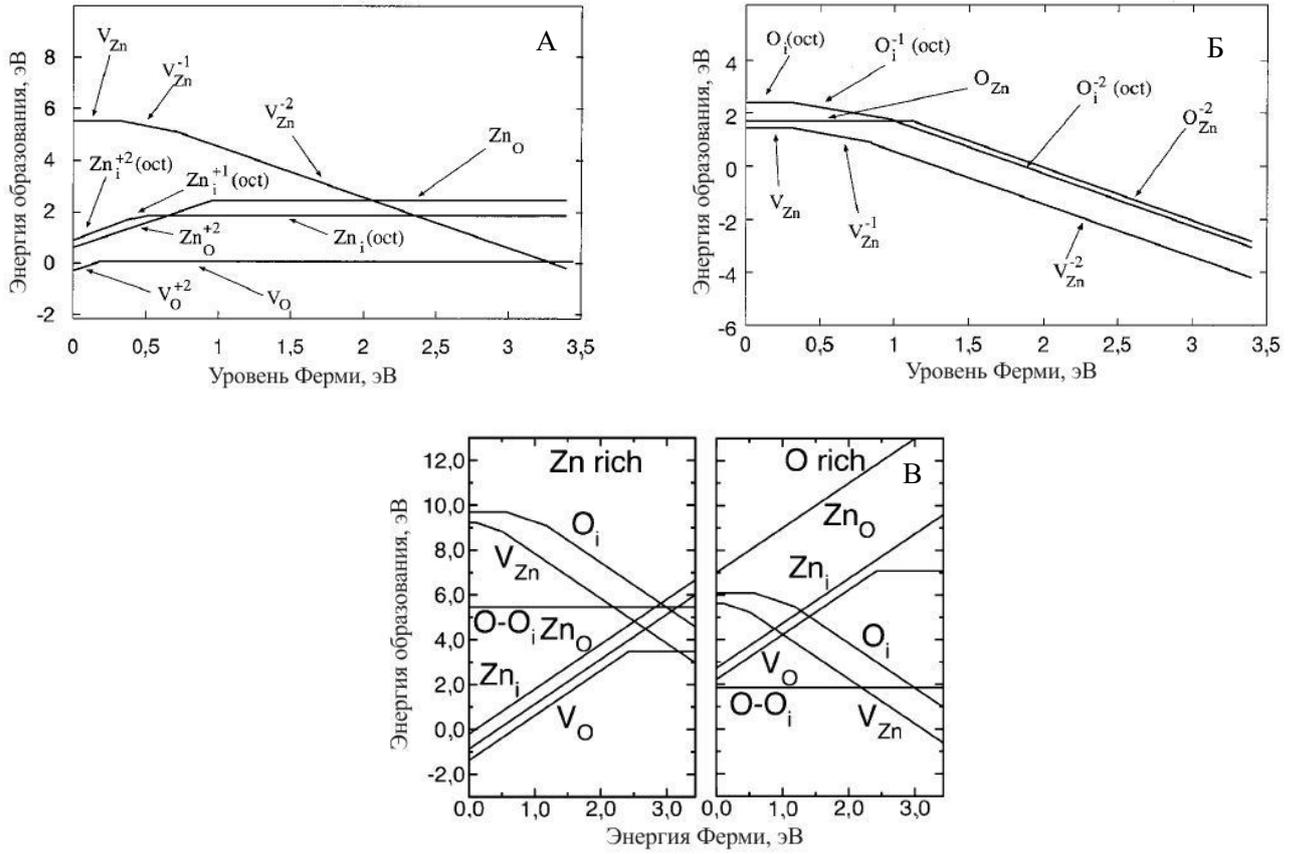


Рисунок 1.6 – Энергия образования дефектов в катионной (А) и анионной (Б) подрешетке оксида цинка относительно уровня Ферми [164], а также в условиях избытка О и Zn (В) [180]

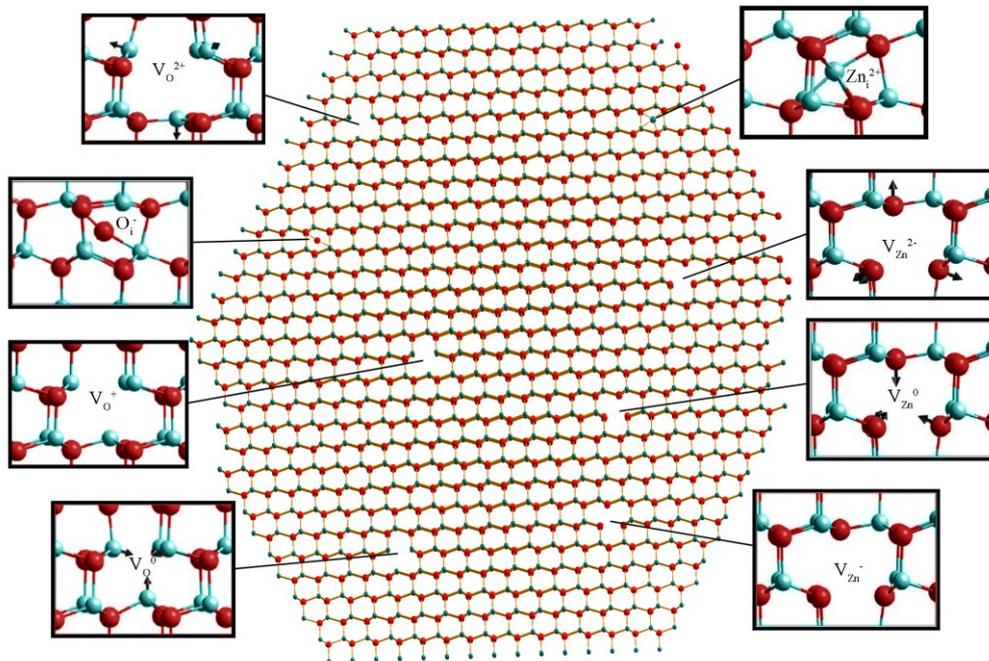


Рисунок 1.7 – Модель локальной атомной геометрии вблизи дефектов оксида цинка [180]

Ряд научных исследований [167, 182-198], использующих методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), фотолюминесценции, функционала плотности и спектроскопию наведенного поглощения, сосредоточены на изучении полос поглощения, ассоциированных с дефектами в оксиде цинка. Эти работы выявляют, что донорные уровни, связанные с различными типами дефектов, имеют энергические значения, которые могут изменяться в определённых диапазонах. Аналогично, акцепторные уровни, охватывающие широкий спектр энергий, также обусловлены различными дефектами в кристаллической решетке оксида цинка.

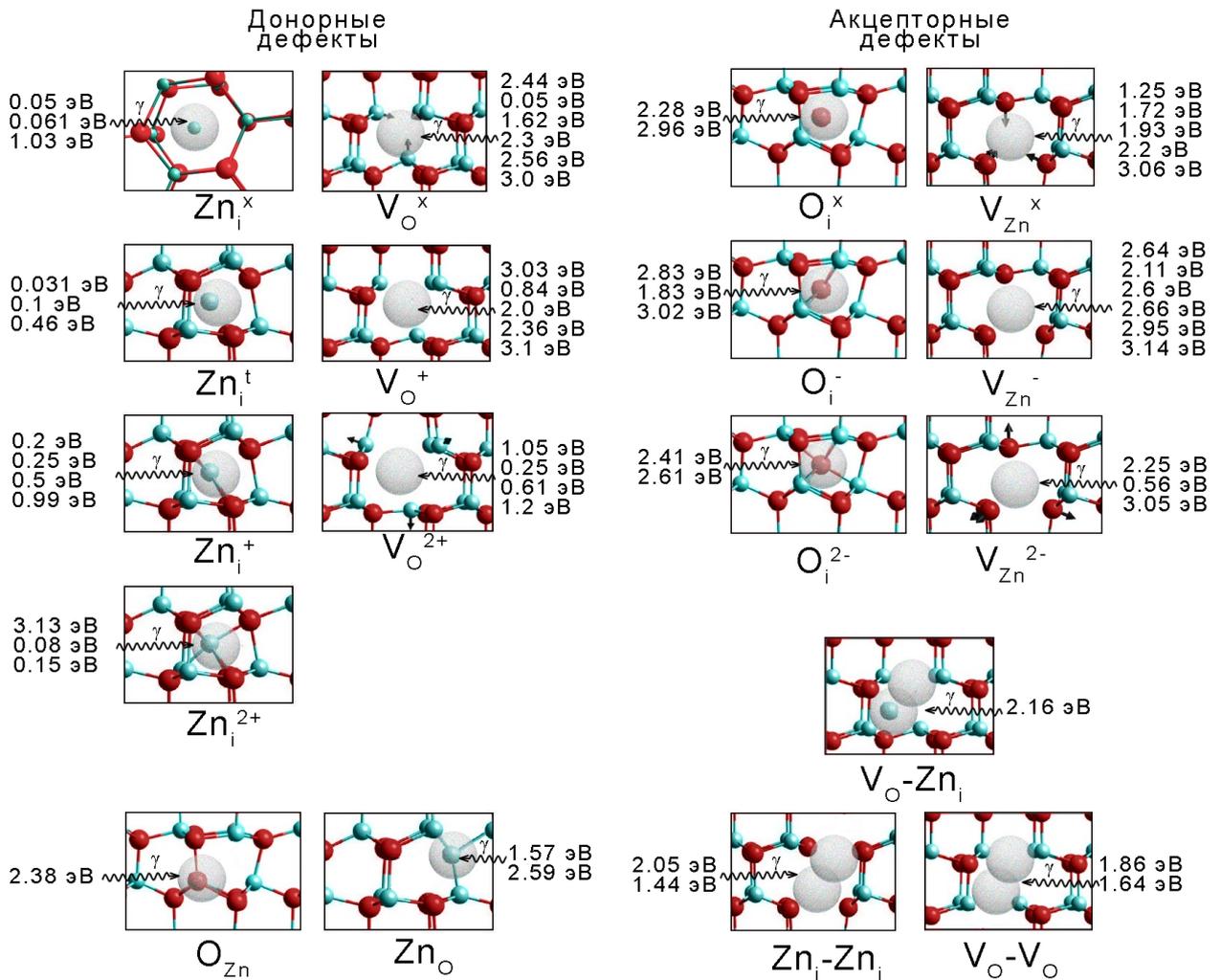


Рисунок 1.8 – Энергии образования дефектов в ZnO

В соответствии с нотацией Крегера-Винка, донорные уровни в оксиде цинка (рисунок 1.8) ассоциированы с различными типами кристаллических дефектов. Эти уровни включают междузельный цинк Zn_i и вакансию по кислороду V_O .

Междузельный цинк [167, 182-189, 195-198], вне зависимости от его окружения (тетраэдрического Zn_i^t или октаэдрического Zn_i^o), может иметь нейтральный Zn_i^x ,

положительный Zn_i^{\cdot} или дважды положительный $Zn_i^{\cdot\cdot}$ эффективный заряд. В нормальных условиях атомы цинка в ZnO преимущественно занимают тетраэдрические позиции. Когда междоузельный цинк находится в тетраэдрическом окружении, он может встраиваться в сетку, вытесняя либо атомы цинка, либо кислорода, что приводит к созданию дефекта типа anti-site или просто дополнительного междоузельного атома. Иногда междоузельный цинк может занимать октаэдрическую позицию, которая окружена шестью ближайшими атомами кислорода. В таком случае, цинк окружен ближайшими соседями не так плотно, как в тетраэдрической координации. Это может существенно влиять на электронные и оптические свойства материала.

Нейтральный атом цинка Zn_i^X в кристаллической решетке ZnO не имеет лишних или недостающих электронов по сравнению с зарядово-нейтральным состоянием материала. То есть, он не создаёт дополнительных заряженных дефектов и не вносит в систему дополнительных электронов или дырок. Вносимые изменения в электрические свойства материала малы, поскольку он не создает дополнительных свободных носителей заряда. Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергиям – 0,05, 0,061 или 1,03 эВ [182-185].

Когда междоузельный цинк захватывает один электрон из валентной зоны или от другого дефекта, он приобретает положительный заряд Zn_i^{\cdot} . Этот процесс сопровождается образованием дополнительной дырки в валентной зоне. Дефект с таким зарядом может действовать как донор дырок, тем самым уменьшая концентрацию свободных электронов в проводящей зоне полупроводника и повышая концентрацию дырок в валентной зоне, что придает материалу проводимость p-типа. Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергиям – 0,2, 0,25, 0,5 или 0,99 эВ [184, 185, 188].

Если междоузельный цинк улавливает два электрона, он приобретает дважды положительный заряд $Zn_i^{\cdot\cdot}$. Это может произойти в условиях, когда легко доступны свободные электроны, например, при высоких температурах или под действием сильного освещения. В таких условиях междоузельный атом цинка может действовать как сильный донор электронов, значительно воздействуя на проводимость и другие электронные свойства полупроводника, делая его более n-типным. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 3,13, 0,08 и 0,15 эВ [185, 188, 195-198].

Помимо влияния на структурную стабильность и электрохимическую активность, присутствие междоузельного цинка и его зарядовые состояния сильно влияют на проводящие и оптические свойства ZnO. Влияние этих различных зарядовых состояний не ограничивается только изменением электропроводности, но и может воздействовать на магнитные, каталитические и механические свойства материала. Междоузельные цинки могут также участвовать в процессах компенсации примесей, где они могут нейтрализовать эффекты добавленных доноров или акцепторов.

Вакансии по кислороду [167, 183-189, 195-198], могут иметь нейтральный V_O^X , положительный V_O^\cdot или дважды положительный $V_O^{\cdot\cdot}$ эффективный заряд.

Нейтральная вакансия V_O^X не вносит электрического заряда в систему. Это простейшее состояние вакансии кислорода, где отсутствующий атом кислорода не приводит к возникновению ни избыточных носителей заряда, ни локальных уровней в запрещенной зоне. Однако наличие такого дефекта в структуре все равно может вызвать искажение в окружающей решетке из-за отсутствия сил отталкивания присутствующего кислорода в нормальном состоянии. Нейтральные вакансии могут активно участвовать в диффузии и переносе массы в кристалле, а также влиять на его механические свойства. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 2,44, 0,05, 1,62, 2,3, 2,56, 3,0 эВ [167, 185-188, 195-198].

Когда кислородная вакансия отдает один электрон (например, в зону проводимости), она становится однозарядной V_O^\cdot . Это состояние действует как донор электронов, способный увеличить концентрацию электронов как основных носителей в n-типе полупроводника. Однозарядная вакансия может вносить локализованный уровень в запрещенной зоне, который способен влиять на электрическую и оптическую активность материала. Полоса поглощения однозарядной V_O^\cdot соответствует следующим значениям энергии – 3,03, 0,84, 2,0, 2,36, 3,1 эВ [184, 185, 188, 195-198].

При отдаче двух электронов, вакансия становится дважды заряженной $V_O^{\cdot\cdot}$. Это состояние дополнительно повышает электронную проводимость материала, при этом вакансия действует как сильный донор электронов. Дважды заряженная кислородная вакансия чаще всего ассоциируется с высокой концентрацией свободных электронов в n-типе полупроводников ZnO, что может очень сильно уменьшать удельное сопротивление материала. Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергии – 1,05, 0,25, 0,61, 1,2 эВ [179, 183, 185, 188, 195-198].

Помимо этого, высокозаряженные вакансии могут также улавливать электроны и функционировать как центры рекомбинации, что приводит к снижению подвижности и рекомбинации носителей заряда полупроводника. Данное явление важно при исследовании фотолюминесценции и оптоэлектронных устройств.

Акцепторные уровни (рисунок 1.8) связаны с междуузельным кислородом O_i и вакансиями цинка V_{Zn} , где наблюдаются разные энергии образования варьирующиеся в значительных пределах.

Междуузельный кислород [167, 185, 187, 195-198], может иметь нейтральный O_i^X , отрицательный O_i^\cdot или дважды отрицательный $O_i^{\cdot\cdot}$ эффективный заряд.

Процесс внедрения дополнительного атома кислорода в решетку без отдачи или принятия электронов, ведет к образованию междуузельного кислорода O_i^X . Нейтральный междуузельный

кислород может вызывать локальное деформационное возмущение, но не создает свободных носителей заряда или уровней в запрещенной зоне, которые могли бы напрямую изменить электрические свойства материала. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 2,28, 2,96 эВ [167, 185, 187].

Приобретение одного электрона из решетки приводит к тому, что междоузельный атом кислорода становится отрицательно заряженным O_i' . Этот дефект может действовать как акцептор электронов, увеличивая количество дырок и уменьшая электронную проводимость в n-типе полупроводника, делая материал проводником p-типа. Подобное преобразование может включать создание акцепторного уровня в запрещенной зоне, что также влияет на оптические свойства. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 2,83, 1,83 или 3,02 эВ [185, 195-198].

Если междоузельный кислород принимает два электрона, он приобретает дважды отрицательный заряд O_i'' . В этом зарядовом состоянии дефект создает более сильный потенциал для увеличения концентрации дырок, который может существенно изменить как электрическую проводимость, так и оптические свойства полупроводника, еще больше усиливая характер p-типа. Помимо этого, дважды отрицательный заряд, может привести к сильному изменению свойств решетки, так как такие дефекты могут вести себя как глубокие акцепторы, создавая новые уровни внутри запрещенной зоны и интенсивно захватывать электроны из проводящей зоны. Результат этого воздействия может уменьшить концентрацию свободных носителей заряда и ухудшить фотоэлектрические и электронные свойства материала. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 2,41 или 2,62 эВ [185].

Междоузельный кислород также может оказывать влияние на упругие свойства материала, вызывать локальные деформации решетки и тем самым ухудшать его механические характеристики. Кроме того, присутствие междоузельного кислорода может влиять на процессы диффузии других дефектов и примесей внутри кристалла.

Такие дефекты, особенно важны для приложений в сфере фотокатализа и детекции газов, где присутствие или отсутствие определенных дефектов напрямую влияет на функциональные свойства материала. К примеру, наличие междоузельного кислорода может влиять на активные центры катализатора, изменяя его активность.

Вакансии по цинку [167, 184, 185, 187, 188, 195-198], могут иметь нейтральный V_{Zn}^X , отрицательный V_{Zn}' или дважды отрицательный V_{Zn}'' эффективный заряд.

Нейтральные вакансии цинка V_{Zn}^X не имеют собственного электрического заряда — это означает, что они не вносят непосредственный вклад в электронную проводимость. Однако они могут влиять на проводимость косвенно. Нейтральные вакансии могут создавать локальные уровни энергии внутри запрещенной зоны, которые могут захватывать электроны или дырки,

выступая как ловушки и влияя на плотность состояний. Также данные вакансии могут участвовать в нерадиоактивной рекомбинации (рекомбинация, не сопровождающаяся испусканием фотона), что влияет на времена жизни носителей заряда и оптические свойства материала. Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергиям – 1,25, 1,72, 1,93, 2,2, 3,06 эВ [167, 185, 187, 188].

Когда вакансия цинка захватывает электрон, образуется отрицательно заряженный дефект V_{Zn}' . Это приводит к увеличению концентрации электронов в материале, т.е. вакансия будет действовать как донорный центр, способствующий увеличению количества свободных электронов в зоне проводимости. Захваченные электроны могут уравновесить положительные заряды других доноров или примесных атомов, тем самым влияя на контроль проводимости. Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергии – 2,64, 2,11, 2,6, 2,66, 2,95, 3,14 эВ [167, 184, 185, 195-198].

Если вакансия цинка захватит два электрона, она станет дважды отрицательно заряженным дефектом V_{Zn}'' . Это не только увеличивает концентрацию электронов, но и может приводить к более комплексным взаимодействиям с другими дефектами и допированными атомами. Дважды отрицательно заряженные вакансии цинка могут еще эффективнее компенсировать действие донорных примесей, чем одиночно заряженные вакансии. В результате может изменяться как концентрация, так и подвижность носителей заряда, а это в свою очередь влияет на общую проводимость материала. Такие вакансии могут образовывать более стабильные комплексы дефектов с другими донорными или акцепторными дефектами в решетке, способствующие созданию глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне. Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергии – 2,25, 0,56, 3,05 эВ [167, 184, 188, 195-198].

Помимо рассмотренных дефектов, в ZnO могут возникать дефекты типа антисайт (anti-site), некоторые виды комплексных дефектов, различные конфигурации вакансий демонстрирующие свои специфические энергетические уровни, указанные в литературных источниках.

Дефект антисайт кислорода O_{Zn} возникает, когда атом кислорода занимает место, которое в идеальной кристаллической решетке предназначено для атома цинка. С точки зрения химического стехиометрического соответствия, это может представлять потенциальный дефект, так как кислород и цинк оба представляют собой основные компоненты оксида цинка. Однако в реальной кристаллической решетке ZnO такие дефекты встречаются относительно редко по сравнению с вакансиями из-за существенной разницы в размерах кислородных и цинковых ионов.

Поскольку атом кислорода меньше по размеру, чем атом цинка, его встраивание на антисайт приводит к разнообразным электронным и структурным эффектам:

- поскольку атомы кислорода меньше атомов цинка, их присутствие в антисайте может приводить к искажению окружающей решетки, в результате чего нарушается ее регулярность;

- кислород, занимающий место цинка, приводит к дополнительным валентным электронам, которые могут оказывать влияние на электрическую проводимость материала. Однако ввиду того, что кислород имеет меньшую валентность, чем цинк (II против IV), антисайтовый дефект O_{Zn} функционирует как дефект акцепторного типа, т. е. создает локальные акцепторные уровни в запрещенной зоне;

- антисайтовые дефекты могут формировать комплексы с другими типами дефектов, такими, как вакансии цинка или междоузельные атомы;

- в некоторых случаях, несмотря на то что ZnO не обладает собственными магнитными свойствами, наличие определенных дефектов может привести к появлению магнетизма в материале. Так антисайты O_{Zn} в зависимости от своего окружения и состояния заряда могут влиять на магнитные свойства полупроводника.

Стоит отметить, что с точки зрения приложений, такие дефекты могут как положительно, так и отрицательно влиять на свойства материала. Например, антисайтовые дефекты могут ухудшать электрические и оптические свойства в приборах, но в то же время они могут быть полезны в каталитических и сенсорных приложениях. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 2,38 эВ [167, 187].

Дефект антисайт цинка ZnO возникает, когда атом цинка занимает место, которое в идеальной кристаллической решетке предназначено для атома кислорода. Когда атом цинка находится на месте атома кислорода, это нарушает координацию и ведёт к появлению локальных электрических зарядов, так как атомы цинка и кислорода имеют разные валентности. Помимо этого, данный дефект приводит к разнообразным электронным и структурным эффектам:

- поскольку Zn имеет валентность +2 и замещает атом O с валентностью -2, ZnO вводит два дополнительных электрона, которые могут действовать как доноры. Это может привести к увеличению концентрации свободных электронов в ZnO , повышая его электропроводность;

- смещением уровня Ферми в сторону зоны проводимости за счёт увеличения концентрации донорных центров, при этом изменяя электронные характеристики полупроводника;

- антисайтовые дефекты могут создавать локализованные электронные состояния внутри запрещённой зоны, которые влияют на оптические и электрические свойства материала;

- донорные уровни, вносимые антисайтовыми дефектами, могут изменять распределение и динамику пространственных зарядов вблизи интерфейсов и границ зёрен;

- поскольку размеры и ковалентные радиусы атомов цинка и кислорода отличаются, замещение кислорода цинком создает местные напряжения в кристаллической структуре;

- для компенсации возникшего положительного заряда, связанного с антисайтовым дефектом, в кристалле могут образовываться компенсирующие вакансии или интерстициальные дефекты;

- в исключительных случаях, если концентрация определённых типов дефектов достаточно высока, это может стимулировать фазовые переходы в материале.

Последствия возникновения антисайт цинка Zn_O в кристалле ZnO , зависят от их концентрации, распределения и взаимодействия с другими типами дефектов, а также от внешних факторов, таких как температура и атмосфера во время обработки. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 1,57эВ и 2,59 эВ [199].

Комплекс из кислородных вакансий и междоузельного цинка V_O-Zn_i в ZnO представляет собой сложный точечный дефект, состоящий из отсутствия атома кислорода и избыточного атома цинка, который не занял своё регулярное место в кристаллической решётке, а вместо этого оказался в междоузлии. Данный комплекс V_O-Zn_i вызывает следующие эффекты:

- кислородные вакансии могут вести себя как донорные центры, поднимая электроны на уровни, расположенные ближе к дну зоны проводимости;

- междоузельные атомы цинка также могут действовать как доноры, дополнительно искажая уровни энергии в материале;

- комбинация этих дефектов может привести к увеличению концентрации электронов в материале, усиливая его n-тип проводимости;

- появление таких комплексов может компенсировать заряды других акцепторных дефектов в кристаллической решётке;

- комплекс дефектов может влиять на реакционную способность поверхности ZnO , особенно в фотокаталитических и сенсорных применениях.

- введение междоузельного цинка может исказить местное расположение атомов, приводя к расслаблению или сжатию кристаллической решётки вокруг дефекта;

- если концентрация таких комплексов достаточно высока, они могут способствовать формированию микроскопических дефектов, влияющих на общую кристаллографическую структуру;

- присутствие дефектных комплексов в решётке может влиять на миграционный потенциал и кинетику диффузии других атомов или дефектов;

- комплексы дефектов могут влиять на поглощение и фотолюминесценцию ZnO , иногда вводя локализованные состояния с энергией, которое позволяет электронам переходить и реагировать на кванты света в видимой и УФ областях спектра;

- изменение локальных уровней энергии может привести к изменениям в цвете испускаемого или поглощаемого излучения.

Подобные комплексные дефекты имеют важное значение, поскольку могут быть ответственны за некоторые уникальные свойства ZnO, как электронные, так и оптические. Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 2,16 эВ [186]

Комплексы кислородных вакансий V_O-V_O в ZnO представляют собой парные дефекты, где две кислородные вакансии находятся в непосредственной близости друг от друга в кристаллической решетке оксида цинка (бивакансия). Кислородные вакансии могут действовать как доноры, предоставляя электроны в проводящую зону полупроводника. Когда кислородные вакансии объединяются в комплексы, их электронные и структурные эффекты могут быть усилены или изменены по сравнению с изолированными вакансиями.

Некоторые возможные последствия образования комплексов V_O-V_O в ZnO:

- увеличение концентрации свободных электронов. Комплексы V_O-V_O могут высвобождать больше электронов, чем отдельные кислородные вакансии, способствуя усилению n-типа проводимости ZnO;

- поскольку структурные дефекты обладают электрическими полями, близость кислородных вакансий может привести к взаимодействиям между ними и образованию дипольных моментов, влияющих на электроны в материале;

- комплексы V_O-V_O могут влиять на положения локализованных энергетических уровней в запрещенной зоне, которые могут влиять на электрические и оптические свойства полупроводника;

- два соседних дефекта могут вызвать большие локальные искажения в решетке по сравнению с одинарными вакансиями;

- комплексы V_O-V_O могут взаимодействовать с другими дефектами, такими как интерстициальные атомы цинка, и приводить к дополнительным компенсирующим механизмам;

- комплексы V_O-V_O могут влиять на спектр фотолюминесценции ZnO, изменяя интенсивность и положение линий излучения;

- наличие комплексов двойных вакансий может привести к изменениям цвета образца материала за счет создания новых поглощающих центров;

- образование комплексов V_O-V_O вместо отдельных V_O может быть термодинамически более выгодным в определенных условиях, что может влиять на процессы отжига и легирования материала.

Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергии – 2,05, 1,44 эВ [195-198]

Комплексы вакансий цинка ($V_{Zn}-V_{Zn}$) в ZnO представляют собой парные дефекты, образованные в результате взаимодействия двух близко расположенных цинковых вакансий. Этот комплекс вакансий цинка образует более стабильный дефект в сравнении с изолированными вакансиями из-за взаимного влияния на энергетическое состояние дефектов.

Эффекты, которые могут быть вызваны комплексами вакансий цинка в ZnO, включают:

- вакансии цинка являются акцепторными центрами, это означает, что они могут захватывать электроны, в результате чего в валентной зоне образуются дырки, увеличивая p-тип проводимости материала;

- дефекты могут привести к появлению дополнительных уровней энергии внутри запрещённой зоны, которые могут действовать как центры захвата или рекомбинации для фотогенерированных носителей заряда, изменяя оптические свойства такие как фотолюминесценция;

- подобно другим диоксидам переходных металлов, ZnO может проявлять легкий ферромагнетизм при наличии определённых дефектов, также как вакансии цинка. Это явление по-прежнему представляет интерес различных исследований;

- комплексы вакансий могут влиять на стабильность кристаллической решетки и термодинамическую стабильность всего материала.

Полоса поглощения соответствует следующим значениям энергии – 1,86, 1,64 эВ [195-198].

1.4 Кристаллическая структура, оптические свойства и структурные дефекты диоксида кремния

Диоксид кремния SiO₂ обладает сложным полиморфизмом [200-203], который включает в себя значительные структурные изменения при фазовых переходах первого рода, таких как переходы между различными модификациями, например, между кварцем и тридимитом. Эти переходы сопровождаются кардинальными перестройками кристаллической решетки. В то же время, существуют и менее выраженные структурные изменения, наблюдающиеся при α-β переходах кварца (при этом существенно меняется его теплопроводность и плотность), где α и β представляют собой низкотемпературную и высокотемпературную фазы, соответственно.

При атмосферном давлении полиморфные трансформации SiO₂, происходящие при термическом воздействии, следуют определенной последовательности, представленной на рисунке 1.9. Эти изменения в структуре материала связаны с фазовыми переходами, которые влияют на его физико-химические свойства. Однако при повышенном давлении образуются новые полиморфные формы SiO₂, что показано на рисунке 1.10. К таким разновидностям относятся китит, который стабилен в диапазоне давлений от 80 до 130 МПа и температур от 400 до 500 °С, коэсит, который образуется при давлениях от 1,5 до 4 ГПа и температурах от 300 до 1700 °С, и стишовит, для которого характерны более высокие давления – 16-18 ГПа – и температуры в пределах 1200-1400 °С. Работа [202] посвящена этим исследованиям. Следует

отметить, что стишовит представляет собой уникальную для диоксида кремния структуру, построенную из октаэдрических SiO_6 единиц.

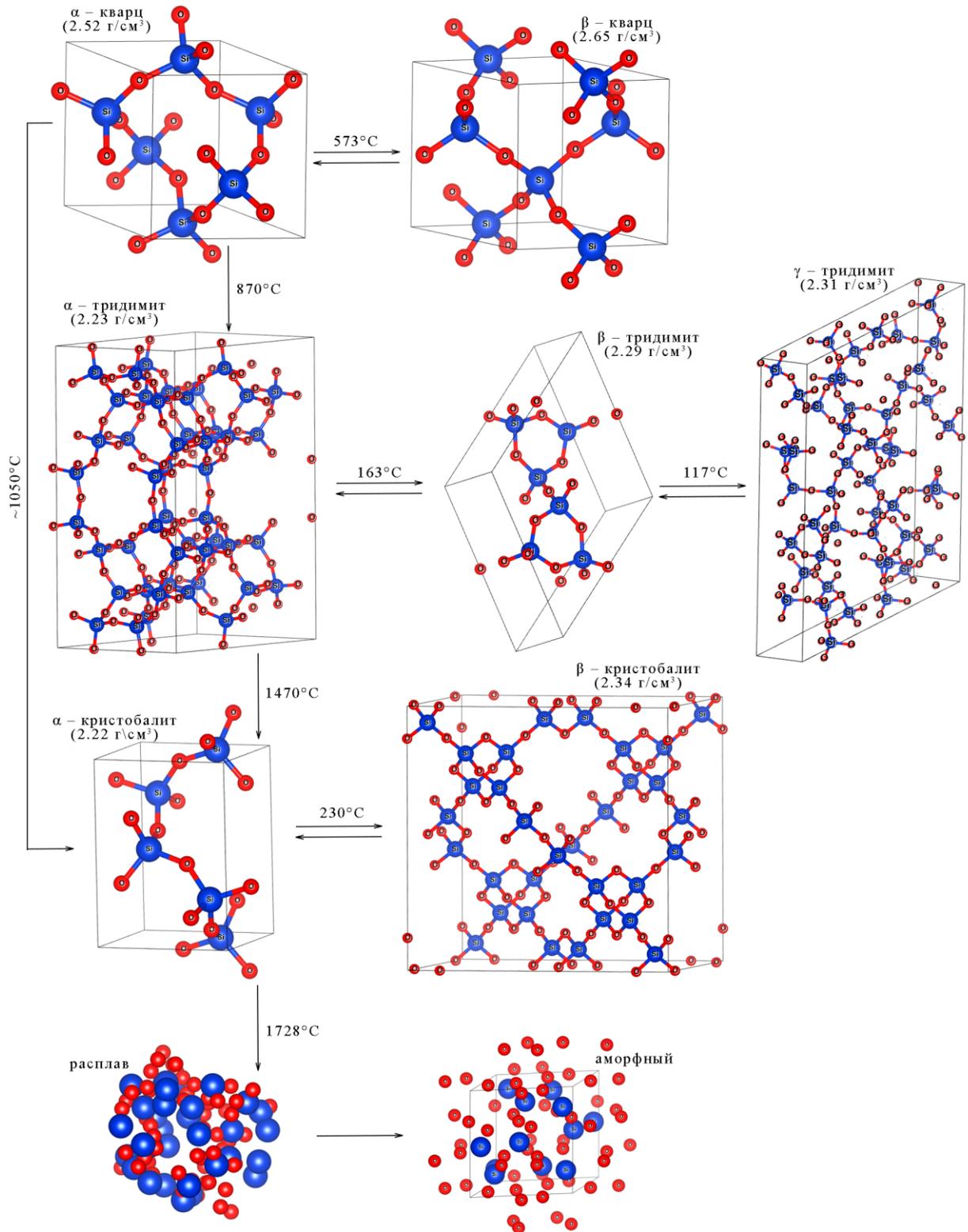


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура и полиморфизм SiO_2 при атмосферном давлении

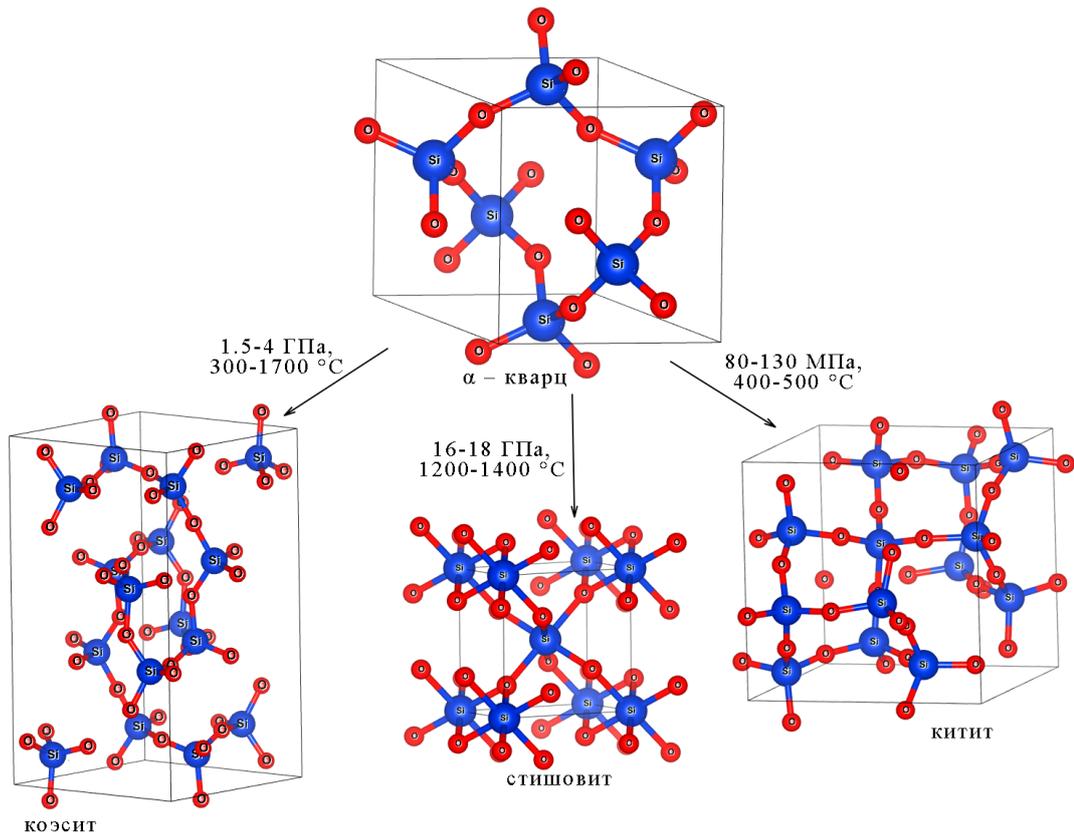


Рисунок 1.10 – Кристаллическая структура и полиморфизм SiO_2 при высоких давлениях

Независимо от того, находится ли диоксид кремния SiO_2 в кристаллической модификации или в аморфном состоянии, его структура основывается на соединении силико-кислородных тетраэдров SiO_4 . Каждый тетраэдр состоит из атома кремния, расположенного в центре, и четырех атомов кислорода, которые связаны между собой мостиковыми атомами кислорода. Ключевым параметром в описании этой структуры является угол связи Si-O-Si, который оказывает значительное влияние на свойства материала. Пространственное расположение этих тетраэдров определяет разнообразие полиморфных форм SiO_2 , поскольку разные углы и способы соединения тетраэдров приводят к различным пространственным конфигурациям.

Прочность химических связей в различных модификациях диоксида кремния значительно варьируется, что оказывает существенное влияние на параметры угла Si-O-Si и расстояние между атомами Si и O. В зависимости от модификации SiO_2 , угол связи Si-O-Si может изменяться в пределах от 120 до 180 градусов. Такие фазовые переходы, как кварц \leftrightarrow тридимит \leftrightarrow кристобалит, сопровождаются разрывом существующих химических связей и их последующей рекомбинацией, что ограничивает возможность этих процессов только при высоких температурах. Эти изменения структуры играют ключевую роль в термодинамических и кинетических характеристиках диоксида кремния, что подтверждается в исследовании фазовых переходов (рисунок 1.9). Важно отметить, что такие трансформации могут значительно влиять

на механические и оптические свойства SiO_2 , что определяет его поведение в различных технологических и природных процессах.

В кристаллических и аморфных формах диоксида кремния длина связи между кремнием и кислородом (Si-O) изменяется приблизительно в диапазоне от 0,15 до 0,17 нанометров, со средним значением около 0,162 нм при стандартных условиях. Отдельно расстояние между кислородными атомами оценивается в среднем 0,264 нм. Ковалентный характер связи Si-O обладает значительной прочностью, с энергией связи приблизительно в 374 кДж/моль.

С учетом натуральной природы диоксида кремния, в его структуре присутствуют как ковалентно-ориентированные, так и ионные компоненты связей. Ковалентные связи, при электронной конфигурации для нейтрального Si^0 , характеризуются радиусом атома около 1,32 Å, в то время как для Si^{+4} ионный радиус составляет 0,42 Å, согласно исследованиям [145, 204]. Энергия кристаллической решетки SiO_2 указана в значениях около $E_p = 13134$ кДж·моль⁻¹ [145, 204]. Энергия смещения атомов в зависимости от фазы может быть разной, в частности она равняется приблизительно 40-400 эВ для кремния и 20-60 эВ для кислорода [205, 206].

Кварц, как одна из кристаллических форм диоксида кремния, проявляет нелинейные оптические и электрооптические эффекты. Показатель преломления для видимой области спектра, при длине волны $\lambda = 589,3$ нм, составляет $n_e = 1,553$ для волн «extraordinary» и $n_o = 1,544$ для волн «ordinary». Материал характеризуется прозрачностью в области ультрафиолетового излучения и частично в инфракрасной области, демонстрируя оптическую анизотропию [201-203].

Кроме того, SiO_2 является диэлектриком с широкой запрещенной зоной, его значение варьируется в пределах 6,3 эВ до 8,9 эВ, что зависит от конкретной кристаллической модификации. Зонная структура и плотность состояний (DOS) кварца (рисунок 1.11), рассчитанные методом обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) [154], формируются во многом благодаря взаимодействию Si 3s p³-орбиталей и O 2p-орбиталей. Исследования показывают, что валентная зона определяется близким распределением несвязующих O 2p-орбиталей, тогда как вершина валентной зоны контрибуируется и Si 3s, 3p, а также 3d орбиталями [200, 201]. Однако вклад 3d-орбиталей кремния в динамические свойства такие как эффективная масса дырок и перенос заряда в Si-O связях остается на предмет научного обсуждения. Результаты зонных вычислений свидетельствуют о разделении несвязующих O 2p-орбиталей широкой запрещенной зоной от области связующих Si 3s и p-O 2p орбиталей, что указывает на возможное разъединение этих электронных состояний в структуре материала [202, 203]. Однако экспериментальные данные, полученные с помощью рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии, не подтверждают наличие четкой запрещенной зоны между уровнями связующих и несвязующих

электронных состояний, что свидетельствует о более сложной картине взаимодействия этих орбиталей в реальных условиях [205, 206].

Первая зона Бриллюэна для кварца (рисунок 1.12) имеет форму, схожую с усечённым эллипсоидом, где у каждого из трёх основных эллипсоидных направлений (вдоль кристаллографических осей a и c) имеются усечения. Это связано с трехкратной вращательной симметрией и зеркальной симметрией структуры кварца.

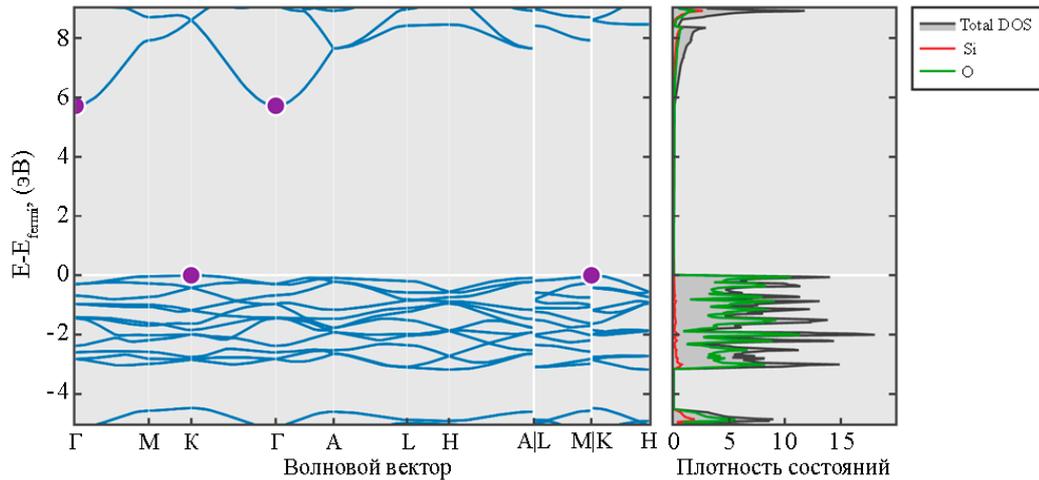


Рисунок 1.11 – Зонная структура и плотность состояния (DOS) SiO_2 (кварц) [207]

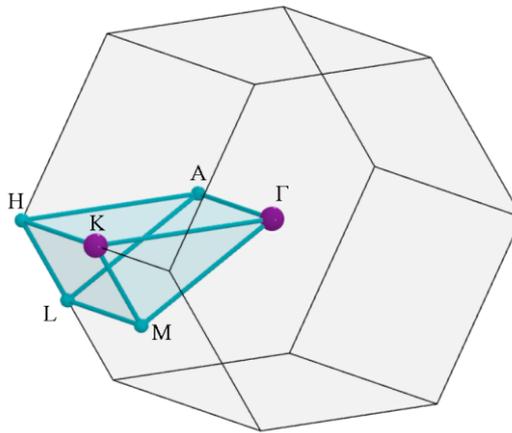


Рисунок 1.12 – Первая зона Бриллюэна гексагональной решетки SiO_2 (кварц) [207]

Спектры отражения диоксида кремния в порошковой форме, изображенные на рисунке 1.13, свидетельствуют о высоком коэффициенте отражения этого материала по всему спектральному диапазону.

Характеристики поглощения точечных дефектов в SiO_2 известны при следующих энергиях фотонов, представленных на рисунке 1.14. Рассмотрим более подробно отмеченные типы точечных дефектов:

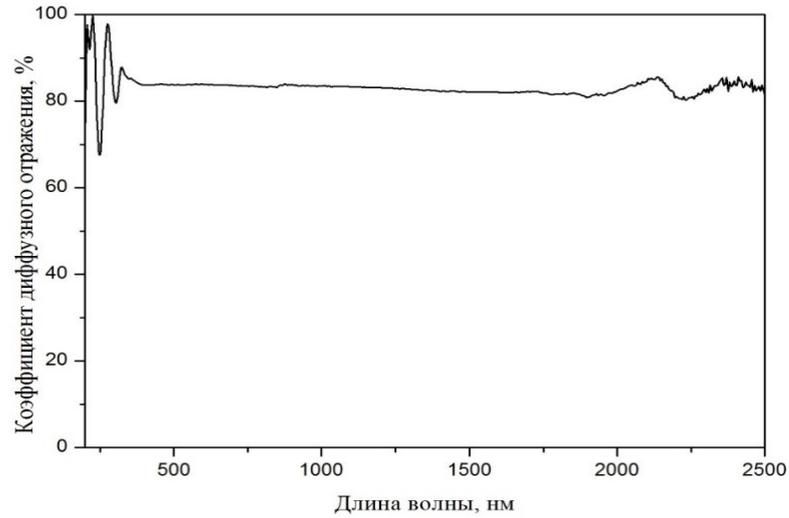


Рисунок 1.13 – Спектр диффузного отражения порошка SiO_2 [208]

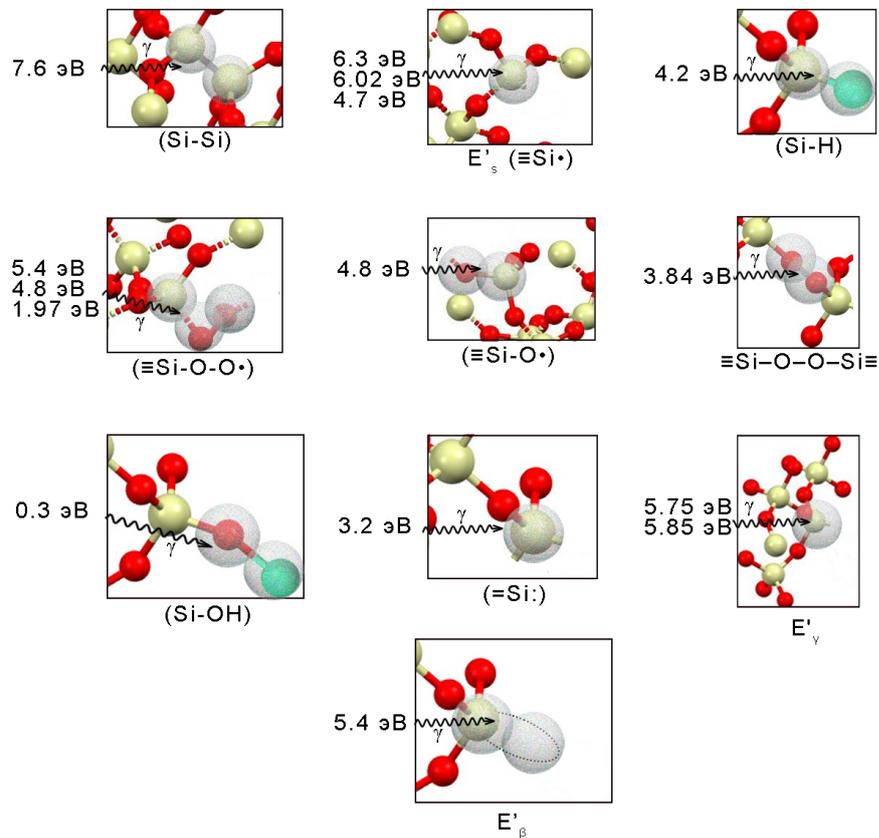


Рисунок 1.14 – Энергия образования дефектов в SiO_2 (кварц)

1) Si-Si связь [209, 210]. Данный дефект может возникнуть, если два тетраэдра SiO_4 соединятся непосредственно между собой, минуя кислород, что приведет к образованию связи Si-Si, вместо двух тетраэдрических связей Si-O-Si. Этот дефект может существенно влиять на физические и химические свойства материала. В частности, дефект Si-Si может изменять электрические и оптические свойства материала, так как он может вести себя как центр

локализованных состояний в запрещенной зоне, влияя на проводимость и поглощение излучения в материале.

Полоса поглощения соответствует следующей энергии – 7,6 эВ [209, 210].

2) Поверхностные центры E'_{s1} , E'_{s2} и E'_{s3} [211-216]. Центры E' характеризуются наличием трехкоординированных атомов кремния с неспаренным электроном, который локализован на связи кремний-кислород.

Центр E'_{s1} является одним из наиболее исследованных дефектов в диоксиде кремния и широко изучается из-за своей высокой чувствительности к воздействию ионизирующего излучения. Этот дефект формируется, когда трехкоординированный атом кремния возникает вследствие разрыва связи Si-O, что приводит к отсоединению атома кислорода. В результате этого процесса на атоме кремния образуется неспаренный электрон, что характерно для этого дефекта [212].

Центр E'_{s2} менее часто встречается, чем E'_{s1} , и его точная природа сугубо зависит от специфических условий его создания. Возможно, этот дефект возникает из-за активации некоторых уже существующих неупорядоченных структур внутри кристалла при определенных видах облучения или термообработки.

Центр E'_{s3} также образуется из трехкоординированного атома кремния с неспаренным электроном. Предполагается [212], что этот центр может быть ассоциирован со структурными дефектами, что в некоторых случаях связано с присутствием некремниевых примесей или вакансий.

Было показано [212], что первоначальное образование центров E' и их последующая трансформация под воздействием различных внешних воздействий связано со сложной динамикой и взаимодействием с окружающими дефектными структурами, кластерами и примесями в SiO_2 .

Все три типа центров могут влиять на электрические и оптические свойства SiO_2 , включая изменения в проводимости, диэлектрических свойствах и отражательной способности.

Полоса поглощения соответствует значениям энергии – 6,3, 6,02, 4,7 эВ [211-216].

3) Центр E'_{γ} . [211-216] Данный дефект является одной из форм электронно-дырочных центров, возникающих из-за потери кислородного атома. Положительно заряженная асимметричная кислородная вакансия, E'_{γ} -центр, возникает, когда один из атомов кислорода удаляется, и электроны уходят с орбитали, в которой они обычно образуют связь с атомом кремния ($\equiv\text{Si}\cdot$). В результате атом кремния, который утратил соседство с атомом кислорода, имеет незанятую электронную орбиталь с валентным электроном, который может потенциально локализоваться на этом месте и создать несвязывающий электронный уровень, который придает центру специфические оптические и электронные свойства.

Важно отметить, что когда кислород удаляется, оставшийся атом Si имеет три связи вместо четырех, и поскольку он теряет два связывающих электрона, приобретает положительный заряд. Центр E'_γ может быть локализован рядом с такими дефектами, как ионы щелочных металлов или другие примеси, которые стабилизируют положительный заряд.

Дефекты E'_γ -типа играют важную роль в радиационном повреждении SiO_2 и могут влиять на электрические свойства материалов на его основе. Это связано с тем, что они являются активными центрами для захвата и перераспределения носителей заряда, а также могут участвовать в процессах диффузии и переноса зарядов в электронных устройствах.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,75-5,85 эВ [211-216].

4) Силокси группы ($=\text{Si}=\text{O}$) [217]. В результате удаления одного из атомов кислорода, формирующих тетраэдр SiO_4 , могут образоваться дивалентные кислородные связи с атомами кремния, создающие структуру ($=\text{Si}=\text{O}$). Эти двойные связи представляют собой дефекты, которые изменяют локальные электронные и структурные свойства материала.

Силокси группы ($=\text{Si}=\text{O}$) способны вносить вклад в образование дополнительных электронных уровней в запрещенной зоне SiO_2 и могут влиять на изоляционные свойства материала, повышая его проводимость или изменяя характеристики пробоя диэлектрика. Дефекты данного типа также могут участвовать в химических реакциях с окружающими частицами, например, в процессах адсорбции и катализа.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,65 эВ [217].

5) Силановые группы (Si-H) [218]. Эти группы возникают, когда атом водорода химически связывается с атомом кремния в структуре SiO_2 . Силановые группы могут влиять на свойства кварца, в частности на его электрические и оптические свойства, а также на его химическую реакционную способность. Они также могут служить точками входа для влаги и иных химически активных веществ в структуру, что может способствовать дальнейшему химическому разложению или изменению свойств материала.

Полоса поглощения соответствует энергии – 4,2 эВ [218].

6) Центр E'_β [211-216]. Дефект SiO_2 связанный с кислородной вакансией. E'_β относится к классу электронно-дырочных (или радикальных) центров, которые могут появляться в кристаллической SiO_2 структуре в результате воздействия облучения (например, ультрафиолета, гамма-излучения или электронного пучка), химического обработки или других видов обработки, приводящих к структурным изменениям.

Если в SiO_2 структуре кислородная вакансия захватывает атом водорода, то в результате такого захвата атом водорода может попытаться компенсировать отсутствие кислорода, вступая в связь с атомом кремния рядом с кислородной вакансией. Такие дефекты могут привести к изменению ряда свойств материала, от оптических до электрических.

E'_β -дефекты могут играть значимую роль при деградации диэлектрических свойств диоксида кремния, что приводит к сдвигу пороговых напряжений и сокращению срока службы кремнийсодержащих устройств.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,4 эВ [211-216].

7) Пероксидные радикалы ($\equiv\text{Si-O-O}\cdot$) [211-221]. Пероксидные радикалы ($\text{O-O}\cdot$) в SiO_2 могут образовываться при разрыве связи O-O в пероксидных группах во время радиационного облучения или при прочих условиях, способствующих образованию определенных видов активных кислородных видов. Эти радикалы представляют собой еще один тип дефекта, действуя как ловушки для электронов и изменяя электрические свойства материала, особенно его проводимость и надежность в электронных устройствах.

Полоса поглощения соответствует следующим энергиям – 5,4, 4,8, 1,97 эВ [211-221].

8) Полоса B_2 [213, 222, 223]. В SiO_2 полоса B_2 часто ассоциируется с присутствием дефектов, связанных с кислородными вакансиями или радикальными центрами, которые могут возникать в SiO_2 в результате различных процессов, таких как облучение, процессы производства, обработка или воздействие внешней среды.

Полоса B_2 может быть связана с формированием двухсвязных кислородных соединений (например, пероксидных групп или силанольных групп), а также с другими структурными дефектами, вызывающими специфические изменения в распределении электронной плотности и приводящими к изменению оптических переходов в материале.

На возникновение полосы B_2 в оптическом спектре могут влиять такие факторы, как степень облучения или количество уже существующих дефектов. В зависимости от условий, при которых образовался дефект, полоса B_2 может различаться по интенсивности и положению в спектре.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,05-5,16 эВ [213, 222, 223].

9) Кислородные вакансии V_O или двойные вакансии V_O-V_O [213, 222, 223]. Вакансии по кислороду в SiO_2 могут служить улавливающими центрами для носителей заряда и влиять на электрические свойства материала. Кислородные вакансии могут также влиять на локальные свойства плотности и механические свойства материала. Двойные вакансии могут быть более влиятельными, чем одиночные кислородные вакансии, так как они создают большие возмущения в кристаллической структуре и могут значительно изменять как электронные, так и механические свойства материала.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,05-5,16 эВ [213, 222, 223].

10) Декоординированный кремний [213, 222, 223]. В идеальной структуре кварца каждый атом кремния занимает центральное положение в тетраэдрической конфигурации, окружённой четырьмя атомами кислорода, образуя прочные Si-O связи. Однако при наличии

декоординированного кремния, один или несколько из окружающих атомов кислорода теряют свою связь с кремнием, что приводит к ослаблению или полному разрушению этих связей. Это создаёт состояние, когда кремний становится некоординированным по сравнению с его нормальной четырёхкоординированной конфигурацией.

Подобные дефекты могут возникать из-за различных причин, таких как облучение ионизирующим излучением, дефицит кислорода во время роста кристалла, воздействие высокой температуры или введение определённых примесей. Как и другие дефекты в SiO_2 , некоординированные атомы кремния могут влиять на электрофизические, оптические и механические свойства материала.

Декоординированный кремний может проявляться в нескольких формах E' -центра или в форме неполного SiO_4 тетраэдра: в зависимости от того сколько связей кремния разрушено, тетраэдр может быть неполным, например, SiO_3 или SiO_2 группы. Эти дефекты изменяют локальную структуру и могут создавать новые уровни в запрещенной зоне полупроводника, влияя на электронные свойства кремния.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,05-5,16 эВ [213, 222, 223].

11) Междоузельный озон O_{int} [213]. Данный дефект является редким и нестандартным типом дефекта, о котором нет широко известной информации в открытой литературе. В SiO_2 , особенно при высоких температурах или под воздействием радиации, реакция кремниевого диоксида с озоном теоретически может привести к образованию разнообразных кислородсодержащих дефектов.

Междоузельный озон как дефект в SiO_2 предположительно означает внедрение молекулы озона в междоузлие кремнезема, то есть в промежуток между узлами кремния и кислорода в кристаллической решётке. Это может произойти, например, при воздействии на материал коротковолновым УФ излучением, при котором молекулы O_2 могут распадаться на отдельные атомы кислорода, которые в свою очередь могут рекомбинировать в форме озона.

Существование такого дефекта может влиять на электрические и оптические свойства SiO_2 , поскольку озон имеет значительный дипольный момент и может взаимодействовать с электронными состояниями в диоксиде кремния. Присутствие озона в SiO_2 может ухудшить его изоляционные свойства и внести дополнительные уровни в запрещённую зону, изменяя электронные характеристики материала.

Полоса поглощения соответствует энергии – 4,8 эВ [213].

12) Немостиковый кислород с захваченной дыркой ($\equiv\text{Si-O}\cdot$) [213]. Немостиковый кислород с захваченной дыркой (также известный как кислородный дырочный центр или ОНС от англ. «oxygen hole center») в SiO_2 представляет собой тип дефекта, в котором отсутствует одна из двух ковалентных связей между кислородом и кремнием. Это создает немостиковый кислород,

который связан только с одним атомом кремния ($\equiv\text{Si-O}\cdot$) вместо обычных двух ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) в неповрежденном SiO_2 .

Данные дефекты могут возникать по различным причинам, включая воздействие радиации, высоких температур, электрического стресса и химического разрушения матрицы SiO_2 . Они важны, потому что могут оказывать значительное влияние на электрические и оптические свойства материала, такие как формирование цветных центров, изменение оптической прозрачности и формирование дополнительных энергетических уровней, которые могут улавливать и рекомбинировать носители заряда.

Немостиковые кислородные дырочные центры также играют важную роль в фотопроводимости и процессах фотосенсибилизации в SiO_2 . Они могут участвовать в образовании активных форм кислорода, которые способствуют дополнительному разрушению материала или в качестве реакционных центров в фотохимических процессах.

Полоса поглощения соответствует следующей энергии – 4,8 эВ [213].

13) Междоузельный хлор ($\text{Cl}_{2\text{int}}$) [213]. Междоузельный хлор в SiO_2 является примесным дефектом. В случае ($\text{Cl}_{2\text{int}}$), молекулы хлора могут укладываться в пустоты, созданные основной структурой SiO_2 .

Присутствие ($\text{Cl}_{2\text{int}}$) может вызвать изменение электрических свойств оксида, влиять на надежность устройств и даже привести к появлению дополнительных дефектных уровней в запрещенной зоне полупроводника.

Полоса поглощения соответствует энергии – 3,8 эВ [213].

14) Декоординированный Ge [213]. Декоординированный германий Ge в SiO_2 относится к типу примесных дефектов, которые встроены в кристаллическую структуру кварца и нарушают её идеальное упорядоченное состояние. В данной ситуации, атомы германия остаются незавершённо связанными с окружающими атомами кислорода и менее координированы, чем в идеальной структуре кварца. То есть декоординированный атом германия может быть связан лишь с тремя или меньшим числом атомов кислорода, в отличие от обычной тетраэдрической координации в SiO_2 , где каждый атом кремния координируется с четырьмя атомами кислорода.

Декоординированные атомы Ge могут образовывать дефекты, которые влияют на свойства материала. Это может приводить к изменению электрических и оптических свойств кварца, создавая ловушки для носителей заряда и внося новые уровни в запрещенную зону материала. Такие дефекты могут снижать производительность устройств, содержащих SiO_2 , например, в оптоэлектронике или микроэлектронике.

Полоса поглощения соответствует энергии – 3,7 эВ [213].

15) Поверхностные дефекты, обусловленные диоксисилановыми группами ($\equiv\text{Si-O}$) $_2$ $\text{Si}(\text{O}_2)$ [213, 224]. Данные дефекты представляют собой наличие особенных функциональных групп на

поверхности SiO_2 . Эти дефекты являются частью поверхностной химии SiO_2 и отражают структурную особенность, где атом кремния на поверхности связан с двумя атомами кислорода из решётки (обозначенные как $\equiv\text{Si}-\text{O}$). Эти кремниевые атомы также координируются двумя дополнительными кислородными атомами (отмеченными как O_2), которые по существу являются кислородом в молекулярной форме O_2 и не связаны напрямую с решёткой SiO_2 .

Изучение и учет таких дефектов имеет важное значение, потому что поверхностные связи и функциональные группы оказывают значительное влияние на химическую активность и физические свойства материалов. Из-за присутствия на поверхности свободных $\equiv\text{Si}-\text{O}$ групп диоксид кремния особо восприимчив к взаимодействиям с водой. Эти группы могут притягивать и связывать молекулы воды, способствуя формированию слоя адсорбированной воды на поверхности. Это явление может влиять на химическую и механическую стабильность кварца, особенно при высоких температурах и важно в таких процессах, как литография в производстве микроэлектронных компонентов.

Поверхностные группы $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2 \text{Si}(\text{O}_2)$ могут участвовать в различных химических реакциях, особенно в приложениях, где кварц используется в качестве катализатора или подложки для катализаторов.

Эти дефекты могут служить активными центрами для модификации поверхности, например, для привития органических молекул или полимеров, что используется в биотехнологии и создании функциональных материалов.

Полоса поглощения соответствует энергии – 3,0 эВ [213, 224].

16) Al^{3+} , заместивший Si^{4+} с образованием AlO_4^{4-} [224, 225]. Когда ионы алюминия Al^{3+} замещают ионы кремния Si^{4+} в кристаллической решётке SiO_2 , формируются заместительные дефекты. В результате такой замены возникает несоответствие в зарядовом балансе, так как Al^{3+} имеет на один заряд меньше, чем Si^{4+} .

Чтобы компенсировать эту разницу в заряде и поддержать электрическую нейтральность решетки, возникший в результате замещения, центр AlO_4 требует наличия дополнительного отрицательного заряда. Стремясь к нейтралитету, система часто включает ион с отрицательным зарядом или недостачу положительного заряда где-то в решетке. В химической формуле это можно представить как AlO_4^{4-} , демонстрируя, что алюминиевый центр с четырьмя окружающими его атомами кислорода имеет на один дополнительный отрицательный заряд, чем тетраэдры SiO_4 , составляющие основу кварцевой структуры.

Конкретные способы компенсации этой несбалансированности могут включать присоединение междоузельных катионов, например ионов водорода (H^+), металлических ионов (например, Li^+ , Na^+ или K^+) или даже возможное образование вакансий других катионов в кристаллической решетке, чтобы в действительности уравновесить заряд AlO_4^{4-} .

Замещение ионов Al^{3+} в SiO_2 приводит к ряду изменений свойств материала. Дефекты могут служить ловушками для носителей заряда, что может повлиять на электрические свойства кварца, на его диэлектрические свойства и его способность проводить ток. Структурные дефекты могут делать решетку более гибкой или, наоборот, хрупкой, в зависимости от распределения и концентрации дефектов. Введение заместительных ионов алюминия может изменять реакцию материала на нагревание.

Полоса поглощения соответствует энергии – 2,9, 2,75 эВ [224, 225].

17) Междоузельный кислород O_{2int} [213]. Междоузельный кислород может образовываться в результате различных процессов, например, при высокотемпературной обработке материала, имплантации ионов, радиационном воздействии или в процессе роста кристаллов, когда концентрация кислорода в растворе превышает термодинамически устойчивые значения.

Присутствие O_{2int} в SiO_2 может ухудшать оптические свойства вещества, такие как прозрачность и диэлектрическую проницаемость, а также на электропроводность и химическую устойчивость.

Полоса поглощения соответствует энергии – 1,62, 0,975 эВ [213].

18) Силиленовый центр ($=Si:$) [226]. Силиленовый центр в SiO_2 , представляет собой дефект в кристаллической решетке, характеризующийся наличием ненасыщенного двухкоординационного кремния ($=Si:$). Силиленовые центры являются высокореактивными местами в кристалле, поскольку кремний имеет две ненасыщенные валентности.

Силиленовые центры могут возникать в результате таких процессов, как радиационное повреждение, химические реакции, воздействия термических процессов или механические воздействия, приводящие к разрывам связей Si-O.

Силиленовые центры могут проявлять каталитическую активность из-за их реакционной способности, в частности, в реакциях гидросилилирования. Понимание и контроль дефектов, таких как силиленовые центры, имеют важное значение для создания и оптимизации материалов с заданными электронными и оптическими свойствами. Такие дефекты могут влиять на проводимость материала, также они могут использоваться для управления электронными и оптическими свойствами кристаллов, в том числе в волноводах и лазерах.

Полоса поглощения соответствует энергии – 3,2 эВ [226].

19) E'_δ -центр [211-221] – это конкретный тип дефекта в кристаллическом SiO_2 (альфа-кварце), который образуется, когда дырка локализуется на месте кислородной вакансии.

В отличие от силиленового центра, в E'_δ -центре интерес представляет недостающий атом кислорода и устойчивый положительный заряд, который локализуется на соседнем атому кремния или же в области вакансии. Этот положительно заряженный дефект вносит в

значительной степени локализованные электронные состояния в запрещенную зону кремниевого диоксида, что может влиять на электронные свойства материала, например, увеличивая количество возможных рекомбинаций электронов и дырок, и тем самым повышать электрическое сопротивление материала.

E'_{δ} -дефекты часто возникают в кристаллах SiO_2 после воздействия ионизирующей радиации, в ходе термообработки, или при облучении лазерном. Их присутствие может вызывать изменения в оптических свойствах материала, такие как поглощение и оптический выход (фотолюминесценция), что имеет значения для различных приложений, от микроэлектроники до систем передачи оптических сигналов по волокнам.

Полоса поглощения соответствует энергии – 5,6 эВ [211-221].

На рисунке 1.15 показана зависимость энергии образования дефектов в SiO_2 относительно уровня Ферми [227-231].

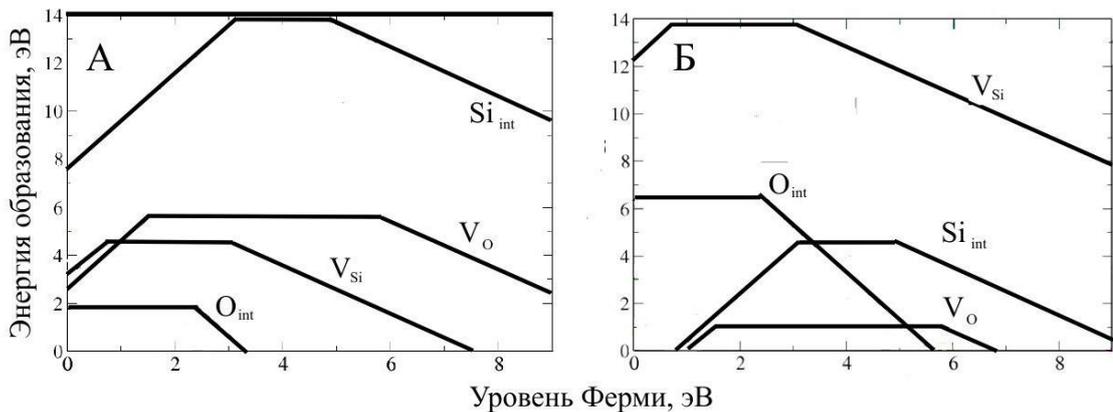


Рисунок 1.15 – Энергия образования дефектов в диоксиде кремния (кварц) относительно уровня Ферми в условиях избытка Si (А) и О (Б) [227-231]

1.5 Кристаллическая структура и оптические свойства силиката цинка

Из-за близких значений электроотрицательности для кремния Si – 1,90, и цинка Zn – 1,65, а также сравнительно близкого размера атомов (0,117 нм для Si и 0,133 нм для Zn), диффузия кремния в оксиде цинка ZnO является весьма вероятным процессом. В результате чего на границе раздела в гетероструктурах ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO могут образовываться оксиды, связанные с Si и Zn, что непосредственно приводит к возникновению дополнительных свойств. Полиморфными модификациями ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄ могут быть также межфазные оксидные слои, образующиеся между ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO [232, 233] в результате твердофазной реакции.

1.5.1 Ортосиликат цинка

Ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 известен под названием виллемит и принадлежит к семейству ортосиликатов [234]. Он имеет множество технологических применений, таких как люминофоры, электрические изоляторы и пигменты [235]. Применяя кристаллографическую классификацию минералов, виллемит обычно рассматривается как член группы фенакита (Be_2SiO_4). Первое полное описание симметрии природных кристаллов было предложено У. Брэггом в 1926 году [236]. Позднее, в ряде исследований [237, 238], была уточнена кристаллическая структура синтетического виллемита Zn_2SiO_4 .

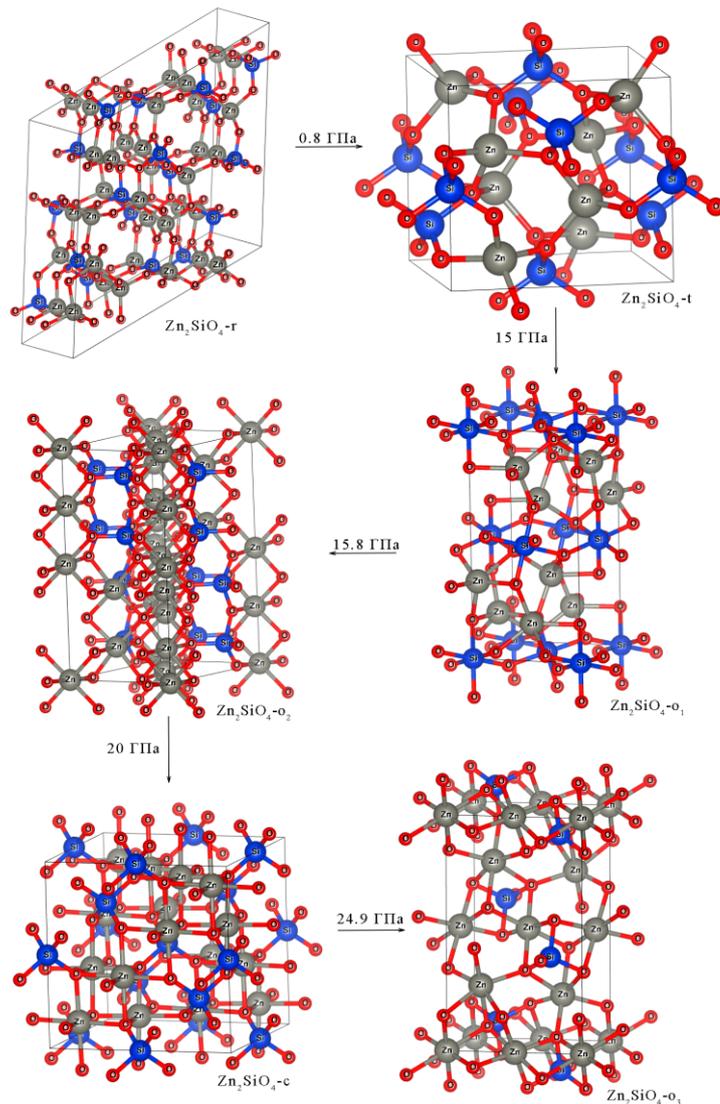


Рисунок 1.16 – Кристаллическая структура и полиморфизм Zn_2SiO_4

Известны три модификации виллемита, образующиеся при нормальных давлении и температуре в пределах 800-1500 °С, а также пять низкотемпературных (> 800 °С) модификаций,

стабилизирующихся при высоких давлениях свыше 3 ГПа [239]. Наиболее термодинамически стабильной считается структурная модификация α - Zn_2SiO_4 (α -виллемит) с параметрами гексагональной ячейки $a = 13,948 \text{ \AA}$, $c = 9,315 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, пространственной группой $R\bar{3}m$ и 18 формульными единицами в элементарной ячейке [238]. Структура состоит из цепочек чередующихся тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ (рисунок 1.16 - Zn_2SiO_4 -r). Выделяют две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов цинка, а также четыре позиции атомов кислорода.

Для данного химического состава силиката цинка установлена следующая последовательность структурных фазовых переходов (рисунок 1.16): ромбоэдрический ($R\bar{3}m$) \rightarrow тетрагональный ($I\bar{4}2d$) \rightarrow орторомбический ($Pbca$) \rightarrow орторомбический ($Imma$) \rightarrow кубический ($Fd\bar{3}m$) \rightarrow орторомбический ($Pbnm$) [240]. Триклинная или ортогональная β -модификация и кубическая γ -модификация виллемита являются метастабильными фазами, которые формируются при температурах 800-1000 $^\circ\text{C}$ (β - Zn_2SiO_4) и 1400-1500 $^\circ\text{C}$ (γ - Zn_2SiO_4). Был проведен расчет полной энергии системы для различных модификаций Zn_2SiO_4 с учетом дефектов [240]. Результаты показывают (рисунок 1.17), что при минимальном объеме элементарной ячейки α - Zn_2SiO_4 имеет наименьшую полную энергию, что свидетельствует о её термодинамической стабильности и подтверждает, что она является наиболее устойчивой кристаллической модификацией.

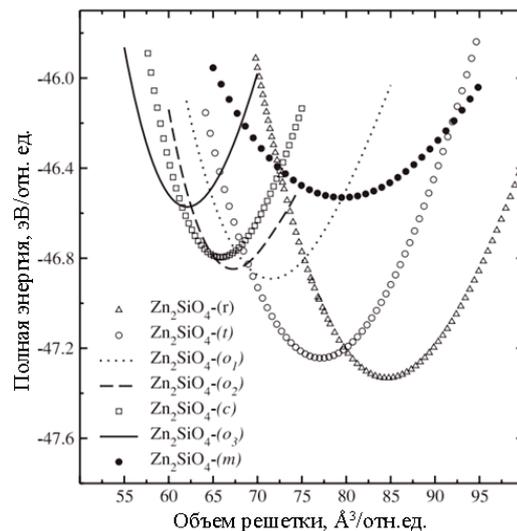


Рисунок 1.17 – Зависимость полной энергии от объема для Zn_2SiO_4 -r, -t, -o₁, -o₂, -c, -o₃ и -m [240]

На рисунке 1.18 показаны зонная структура и плотность состояний (DOS) Zn_2SiO_4 рассчитанные методом обобщенного градиентного приближения (generalized gradient

approximation, GGA) [154]. Рассчитанная ширина запрещенной зоны между минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны составляет 2,75 эВ (рисунок 1.18), что сопоставимо с данными работ [241-243]. Особое внимание стоит уделить тому, что зона проводимости и валентная зона располагаются в точке высокой симметрии Γ . Это указывает на то, что виллемит Zn_2SiO_4 является прямозонным полупроводником. На рисунке 1.19 представлена первая зона Бриллюэна ромбоэдрической решетки Zn_2SiO_4 демонстрирующая также точку симметрии Γ . Первая зона Бриллюэна для пространственной группы $R\bar{3}m$, из-за тройной симметрии и центра инверсии имеет круговые сечения и обладает тригональной симметрией. Валентная зона состоит из O 2p-орбиталей и Zn 4s-, 4p- и 3d-орбиталей, из которых преобладают O 2p-орбитали и Zn 3d-орбитали. Зона проводимости состоит в основном из орбиталей Zn 4s и 4p, орбиталей Si 3p и орбиталей O 2p.

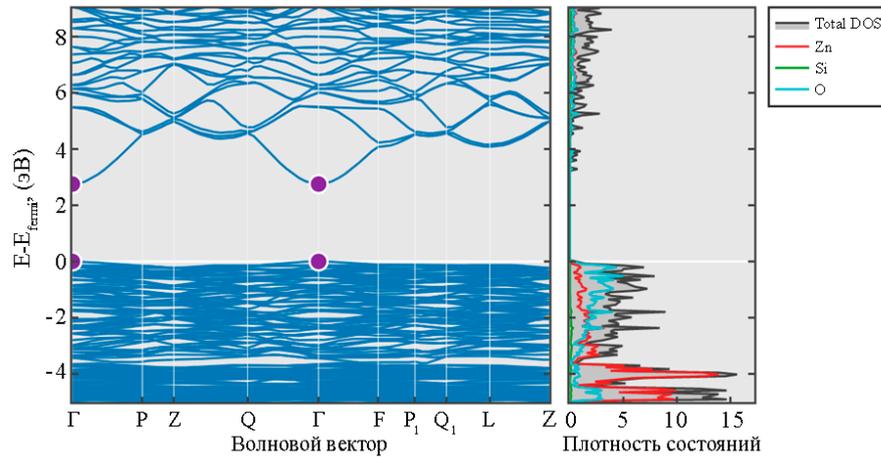


Рисунок 1.18 – Зонная структура и плотность состояния (DOS) Zn_2SiO_4 [244]

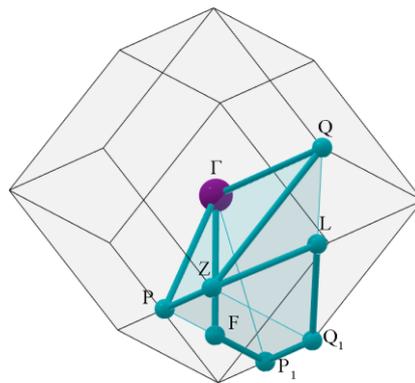


Рисунок 1.19 – Первая зона Бриллюэна ромбоэдрической решетки Zn_2SiO_4 [244]

На рисунке 1.20 показана парциальная плотность состояний (PDOS), из которой явным образом можно определить взаимодействия между орбиталями атомов в Zn_2SiO_4 . Атомы Zn и O, а также Si и O имеют орбитальную гибридизацию, характерную для ковалентных связей. В

частности, Si в Zn_2SiO_4 тетраэдрически связан с O за счет взаимодействий между 3s- и 3p-орбиталями Si и 2p-орбиталями O, тогда как в случае Zn взаимодействия между гибридованными 4s-, 4p- и 3d-орбиталями Zn и 2p-орбиталями O ответственны за образование тетраэдров ZnO_4 .

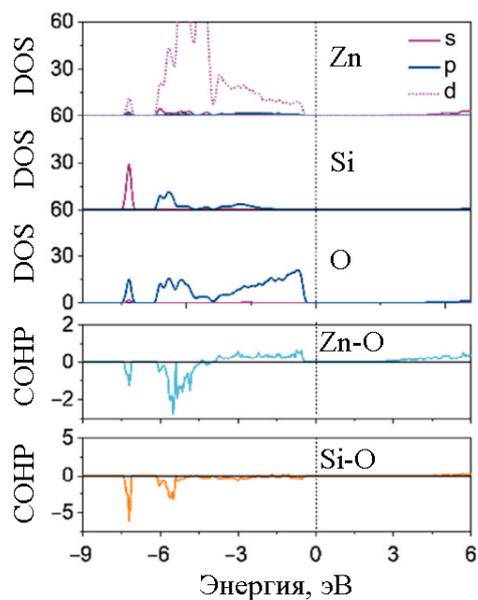


Рисунок 1.20 – Парциальная плотность состояний (DOS) и кристалл-орбитальная заселенность Гамильтона (COHP) Zn_2SiO_4 [245]

Детали ковалентной связи Zn-O и Si-O можно дополнительно увидеть из кристалл-орбитальной заселенности Гамильтона (рисунок 1.20). Интересно, что хотя связи Zn-O и Si-O являются ковалентными, для связи Zn-O существуют разрыхляющие состояния в диапазоне энергий от -4,5 до 0 эВ. Напротив, связь Si-O не имеет разрыхляющих состояний во всей области ниже уровня Ферми. Разрыхляющие состояния (antibonding states) Zn-O ниже уровня Ферми указывают на то, что связи Zn-O не столь прочны, по сравнению со всязью Si-O в Zn_2SiO_4 . Между тем большая разница в электроотрицательности между Zn, Si и O (таблица 1.1) свидетельствует о характеристиках ионных связей, на что указывает рассчитанный заряд Бадера [246].

Таблица 1.1 – Бадеровские заряды ZnO, SiO_2 и Zn_2SiO_4

Заряд Бадера	Zn	O	Si
Zn_2SiO_4	1,3	-1,4	3,1
SiO_2	-	-1,6	3,2
ZnO	1,2	-1,2	-

Характеристики ионно-ковалентной связи могут быть более простыми в распределении плотности заряда. На рисунке 1.21 показано распределение плотности заряда в диапазоне энергий от -6,3 до -4,5 эВ и дифференциальное распределение плотности заряда Zn_2SiO_4 в плоскости (001). Вдоль направления связей Zn-O и Si-O распределения зарядовой плотности атомов Zn, O и Si явно отклоняются от сферической формы. Направленная особенность распределения плотности заряда между связями Zn-O и Si-O предполагает наличие в этих связях определенного ковалентного компонента связи. Дальнейшие наблюдения за переносом заряда между атомами Zn, O и Si на дифференциальном распределении плотности заряда наблюдаются ионные характеристики связей Zn-O и Si-O (рисунок 1.21(б)).

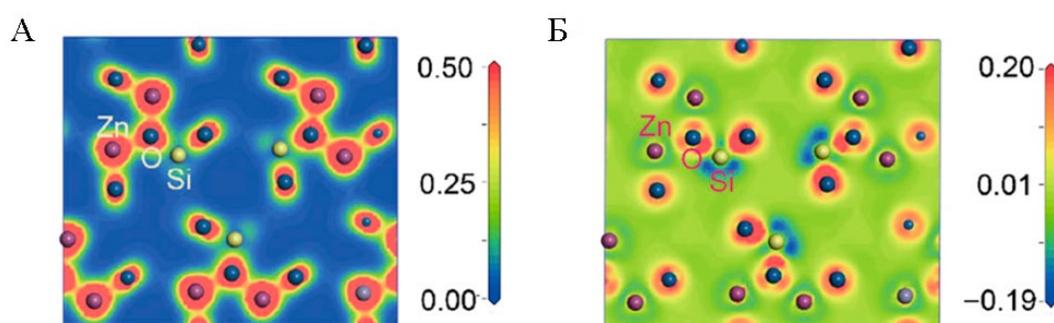


Рисунок 1.21 – Распределения плотности заряда в плоскости кристалла (001) Zn_2SiO_4 . (А) Распределение плотности валентного заряда в диапазоне энергий от -6,3 до -4,5 эВ и (Б) дифференциальное распределение плотности заряда [245]

На рисунке 1.22 представлены спектры диффузного отражения Zn_2SiO_4 и ZnO. Экспериментально установлено, что Zn_2SiO_4 имеет прямую запрещенную зону 5,50 эВ. По сравнению с шириной запрещенной зоны, полученной в результате теоретического расчета DFT, рассчитанная ширина запрещенной зоны мала. Недооценка запрещенной зоны связана с тем, что сильные локальные корреляции неправильно учитываются полулокальными функционалами, такими как GGA. Эту проблему можно решить с помощью гибридного функционального расчета, который требует огромных затрат времени на вычисления.

На рисунке 1.23 А представлена функция оптического диэлектрического отклика для Zn_2SiO_4 . Для описания оптической анизотропии были рассчитаны две диагональные компоненты диэлектрической функции для Zn_2SiO_4 -t и Zn_2SiO_4 -r. Кубический Zn_2SiO_4 -с обладает изотропными оптическими свойствами.

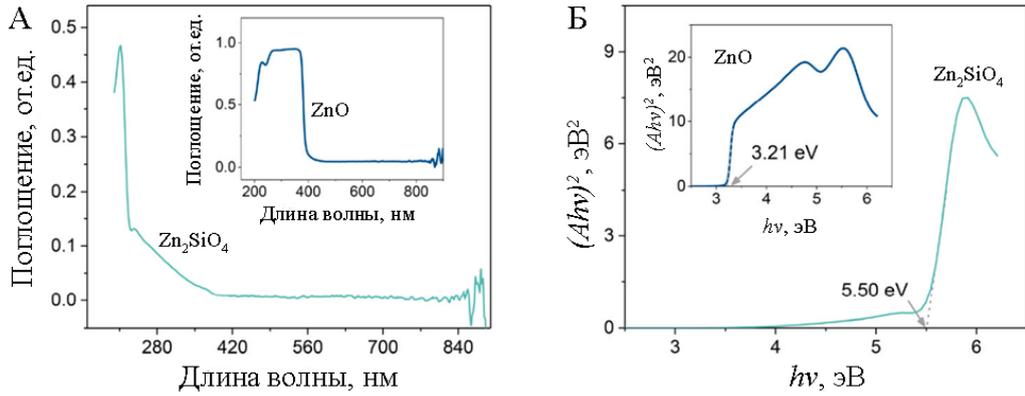


Рисунок 1.22 – Спектры диффузного отражения (А) и графики зависимости $(Ahv)^2$ от $h\nu$ (Б) Zn_2SiO_4 и ZnO , где A – поглощение [240]

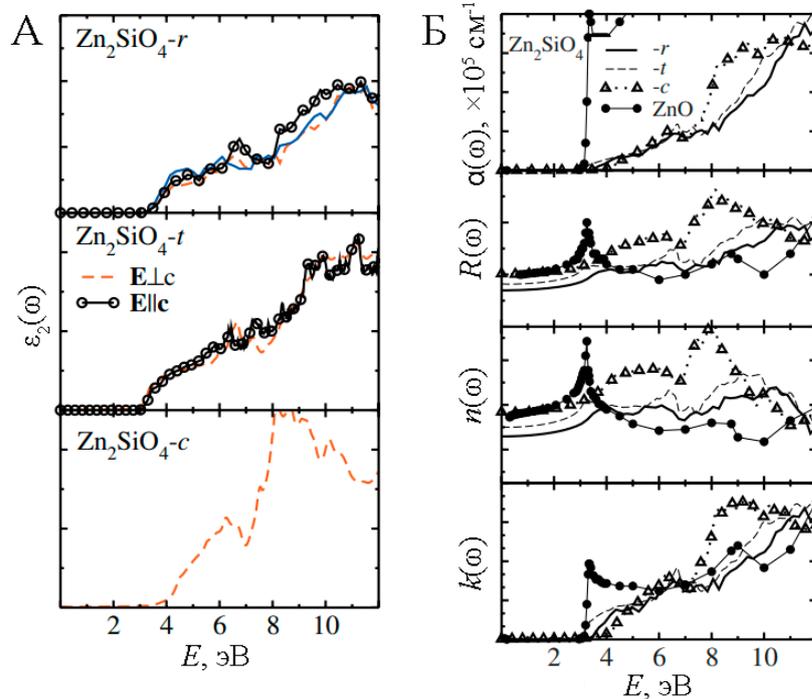


Рисунок 1.23 – Функции диэлектрического отклика полиморфов Zn_2SiO_4 для различных направлений электрического поля по сравнению с осями a , b и c (А); рассчитанные оптические спектры полиморфов Zn_2SiO_4 по сравнению со спектрами, определенными экспериментально для ZnO (Б) [242, 247]

На рисунке 1.23 А представлена мнимая часть оптической диэлектрической проницаемости как функция энергии $[\epsilon_2(\omega)]$ с электрическим полем вдоль различных оптических направлений. Вариация $\epsilon_2(\omega)$ для разных кристаллографических направлений очень мала. Следовательно, оптические спектры более или менее изотропны. На рисунке 1.23 Б показаны коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$, коэффициент отражения $R(\omega)$, показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент экстинкции $k(\omega)$ для полиморфов Zn_2SiO_4 . Анализ рисунков 1.23 А и Б показывают,

что оптические спектры не зависят от кристаллографического направления и типа решетки. Таким образом, аморфные Zn_2SiO_4 могут обладать такими же оптическими свойствами, что и их кристаллические аналоги, при энергиях, превышающих основную запрещенную зону.

Анализ рисунка 1.23 Б показывает, что в энергетическом диапазоне от 0 до 4 эВ расчетные значения коэффициентов поглощения $\alpha(\omega)$, отражательной способности $R(\omega)$, показателя преломления $n(\omega)$ и коэффициента экстинкции $k(\omega)$ для силикатов цинка значительно ниже экспериментально полученных значений для ZnO. Это согласуется с тем, что метод функционала плотности (DFT) занижает значения ширины запрещенной зоны, что приводит к смещению расчетных оптических спектров в область более низких энергий по сравнению с экспериментальными данными. Чтобы исправить ошибку, иногда оптические спектры жестко смещаются в сторону больших энергий вплоть до экспериментально определенного местоположения. Поскольку в работе [242] нет экспериментальных данных, метод жесткого сдвига не применялся. Поэтому, можно ожидать, что $\alpha(\omega)$, $R(\omega)$, $n(\omega)$ и $k(\omega)$ полиморфов Zn_2SiO_4 будут меньше, чем у ZnO, в более широком диапазоне энергий (рисунок 1.23 Б).

1.5.2 Метасиликат цинка

$ZnSiO_3$ известен под названием ильменит и принадлежит к семейству метасиликатов. $ZnSiO_3$ обладает полезными свойствами, такими как отличная адгезия к стальным поверхностям, высокая термостойкость, высокая твердость, стойкость к истиранию, стойкость к воздействию радиации (включая ядерное излучение) и атмосферостойкость.

Кристаллическая структура и структурные фазовые переходы $ZnSiO_3$ ранее экспериментально изучались многими авторами [248-252] при высоких температурах в диапазоне 700-1500 °C и давлениях 0-17 ГПа. $ZnSiO_3$ в моноклинной фазе с пространственной группой $C2/c$, как правило, не устойчив при атмосферном давлении и может быть получен в результате реакции виллемита Zn_2SiO_4 с кварцем при давлении около 3 ГПа и последующего перехода в ильменит при 10-12 ГПа [248-252] или 15 ГПа [253]. Однако в [249] сообщается, что $ZnSiO_3$ с пространственной группой $C2/c$ существует при комнатной температуре и в условиях окружающей среды. При повышении давления эта фаза может претерпевать следующую последовательность вытесняющих фазовых переходов от $C2/c$ к фазе высокого давления с пространственной группой $P21/c$ ($-m_1$) при 1,92 ГПа, которая также может трансформироваться в другую фазу высокого давления с пространственной группой $C2/c$ ($-m_2$) при 4,9 ГПа. Однако различия в равновесных объемах между тремя последними структурными модификациями $ZnSiO_3$ слишком малы, чтобы рассматривать их как разные полиморфные модификации.

Орторомбический (-o; Pbc_a) ZnSiO₃ был синтезирован при высоких давлениях и температурах [251, 252] и оказался метастабильным при всех условиях.

В полиморфных модификациях ZnSiO₃ атомы Zn координированы как октаэдрически, так и тетраэдрически [251, 252] (рисунок 1.24). В ZnSiO₃-o атомы Zn в октаэдрических позициях имеют неправильную октаэдрическую координацию с атомами O. ZnSiO₃ тригонально-ромбоэдрической (-r) симметрии с пространственной группой $R\bar{3}$ известен под названием минерала ильменит. ZnSiO₃-r представляет собой слегка искаженный гексагональный массив атомов O с плотной упаковкой с атомами Zn и Si в междоузлиях. Более подробно структурные свойства этих соединений проанализированы в работах [248, 250, 254]. Однако фазовая стабильность различных модификаций ZnSiO₃ при низких температурах подробно еще не обсуждалась. Согласно [253] структурный переход от ZnSiO₃-m₂ к -r происходит при давлении 15 ГПа и температуре 1000 °С.

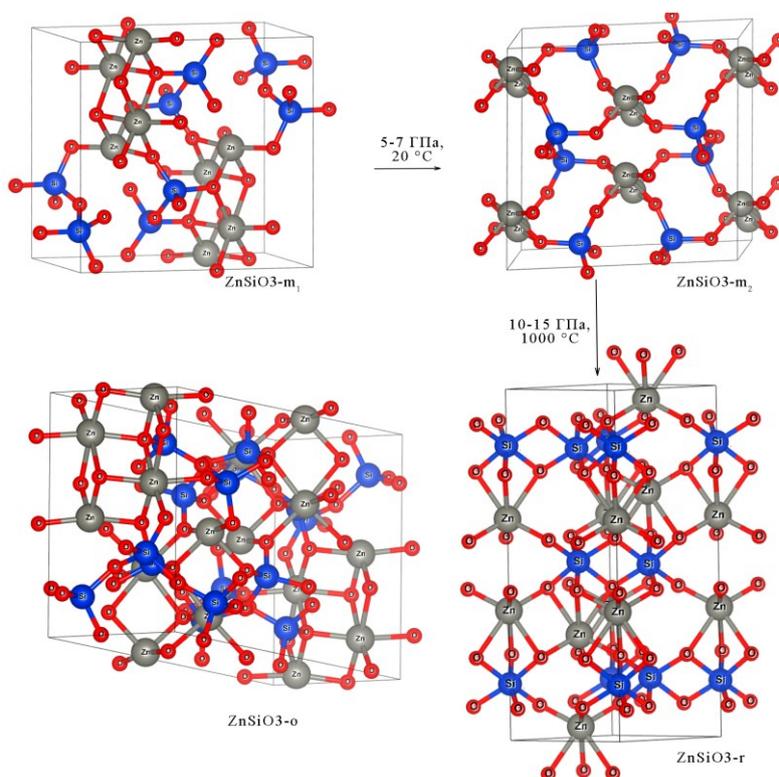


Рисунок 1.24 – Кристаллическая структура и полиморфизм ZnSiO₃

Зависимость полной энергии от объема была проанализирована для ZnSiO₃ (рисунок 1.25) [240]. $E_{tot}(V)$ для ZnSiO₃-o на 2,3 мэВ выше по энергии, чем для ZnSiO₃-m₂ в минимуме их полной энергии. Установлено, что величина E_{tot}^{min} для ZnSiO₃-m₁ ниже, чем для ZnSiO₃-m₂, примерно на 10 мэВ. Следовательно, -m₂ является наиболее стабильной фазой. Установлено, что E_{tot}^{min} для

ZnSiO_3 -г примерно на 10 мэВ выше, чем для ZnSiO_3 -о, что указывает на то, что ZnSiO_3 -г является наименее стабильным среди рассмотренных фаз. Поскольку разница в $E_{tot}(V)$ между ZnSiO_3 -о, ZnSiO_3 - m_1 и - m_2 невелика, небольшого колебания температуры и давления может быть достаточно, чтобы вызвать фазовое превращение между этими фазами. Этот результат мог бы объяснить, почему метастабильность ZnSiO_3 -о экспериментально наблюдается практически при всех условиях [251, 252].

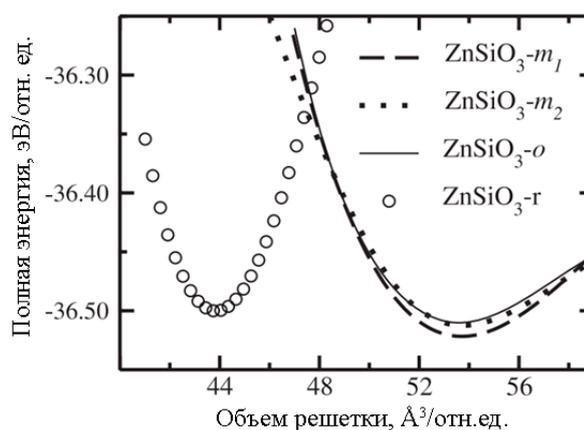


Рисунок 1.25 – Кривые зависимости полной энергии от объема для ZnSiO_3 - m_1 , - m_2 , -о и -г [240]

Рассмотрим более подробно фазу ZnSiO_3 -г имеющую структуру ильменита и кристаллизующуюся в тригональной пространственной группе $R\bar{3}$. Параметры ромбоэдрической ячейки имеют следующие значения: $a = 4,98148 \text{ \AA}$, $c = 14,01 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Zn^{2+} связан в 6-координатной геометрии с шестью эквивалентными атомами O^{2-} . Существует три более короткие ($2,00 \text{ \AA}$) и три более длинные ($2,36 \text{ \AA}$) связи Zn-O. Si^{4+} связан с шестью эквивалентными атомами O^{2-} , образуя октаэдры SiO_6 с общими ребрами. Существует три более короткие ($1,79 \text{ \AA}$) и три более длинные ($1,83 \text{ \AA}$) связи Si-O. O^{2-} связан в 4-координатной геометрии с двумя эквивалентными атомами Zn^{2+} и двумя эквивалентными атомами Si^{4+} .

Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны для ZnSiO_3 в данное время не исследованы. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная методом DFT в приближении локальной плотности, вероятно, будет примерно на 30%-50% меньше фактических экспериментальных значений. Ожидается, что реальная ширина запрещенной зоны для этих силикатов цинка составит $\sim 5,0$ эВ. Следовательно, они классифицируются как твердые тела с широкой запрещенной зоной. На рисунке 1.26 показаны зонная структура и плотность состояний (DOS) ZnSiO_3 рассчитанные методом обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) [154]. Рассчитанная ширина запрещенной зоны между минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны составляет 3,59 эВ (рисунок 1.26). Максимумы

валентной зоны располагается в стороне от точки Γ , что указывает на непрямозонность для данного материала. Анализ рисунка 1.26 показывает, что дно зоны проводимости равномерно распределены. Следовательно, можно ожидать, что электрическая проводимость электронов зоны проводимости высока. По сравнению с дном зоны проводимости, потолок валентной зоны почти бездисперсны во всей зоне Бриллюэна. Таким образом, проводимость дырок не может быть сопоставима с проводимостью электронов в зоне проводимости. Это поведение также свидетельствует о том, что внешние валентные электроны надежно связаны со своими атомами-хозяевами. Существенный вклад в формирование верхней части валентной зоны вносят атомы кислорода O и цинка Zn, в то время как вклад кремния Si является незначительным. Следовательно, можно сделать вывод, что наиболее удаленные электроны в валентной зоне прочно связаны с атомами кислорода, а связь между Zn и O имеет ярко выраженную ионную природу.

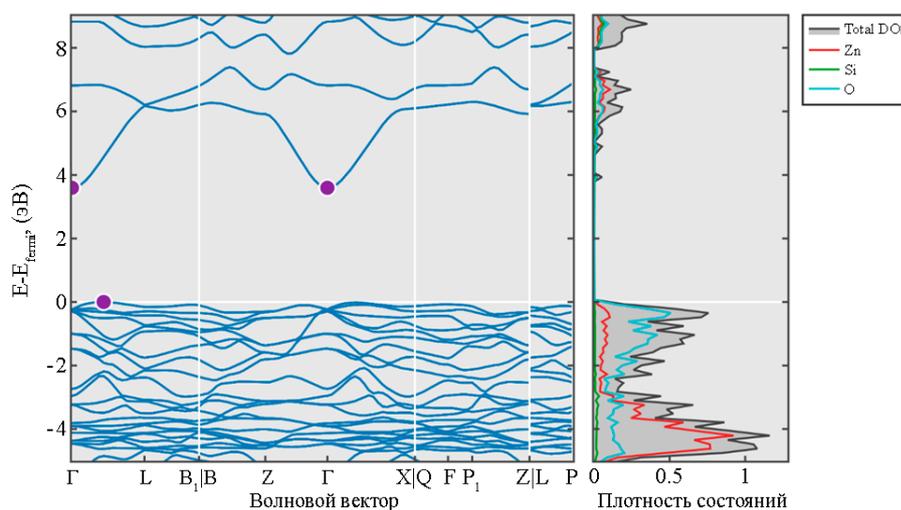


Рисунок 1.26 – Зонная структура и плотность состояния (DOS) ZnSiO_3 [255]

На рисунке 1.27 представлена первая зона Бриллюэна ромбоэдрической решетки ZnSiO_3 демонстрирующая непрямозонность полупроводника. Первая зона Бриллюэна для пространственной группы $R\bar{3}$, будет иметь граничные плоскости, соответствующие гексагональной симметрии, которая проявляется из-за трехгранной ромбоэдрической кристаллографической структуры.

На рисунке 1.28 А показаны парциальная плотность состояний для ZnSiO_3 . Видно, что первая часть валентной зоны состоит в основном из O 2s с меньшим вкладом гибридизированных Si 3s и 3p-электронов. Вторая часть валентной зоны состоит из трех частей: область с наименьшей энергией в основном создается Si 3s-электронами. Промежуточная область энергии состоит из

очень острых пиков, расположенных около -5 эВ, которые происходят от $3d$ -электронов Zn. Самая верхняя часть – это гибридные состояния Zn $3d$ и O $2p$, в то время как вклады состояний Si $3p$ незначительны. Это указывает на то, что потолок валентной зоны можно радикально изменить, контролируя стехиометрию Zn и/или O.

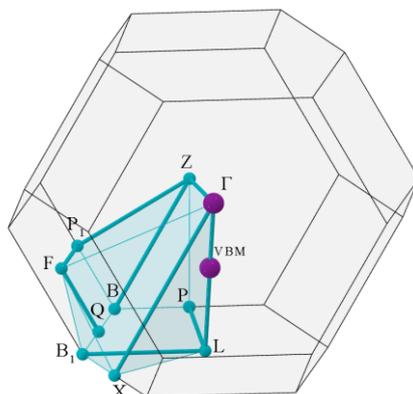


Рисунок 1.27 – Первая зона Бриллюэна ромбоэдрической решетки ZnSiO_3 [255]

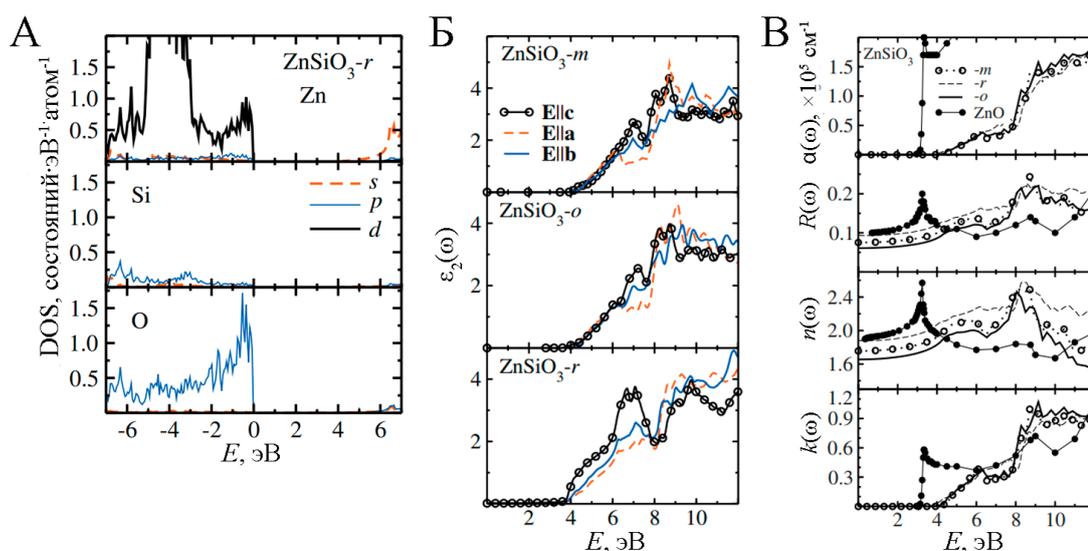


Рисунок 1.28 – Парциальная плотность состояний (PDOS) ZnSiO_3 (A); функции диэлектрического отклика полиморфов ZnSiO_3 для различных направлений электрического поля по сравнению с осями a , b и c (B); рассчитанные оптические спектры полиморфов ZnSiO_3 по сравнению со спектрами, определенными экспериментально для ZnO (B) [242, 247]

Край зоны проводимости хорошо рассредоточен и состоит в основном из электронов Zn $4s$ с меньшим вкладом как O $2s$, так и Si $3s$. Следовательно, электроны Zn $4s$ в минимуме зоны проводимости играют важную роль в электропроводности для ZnSiO_3 . Поскольку вклад

электронов Si 3s и O 2s в край зоны проводимости меньше, чем вклад электронов Zn 4s, можно сказать, что их вклад в эффективную массу электронов зоны проводимости незначителен.

Большая ширина запрещенной зоны означает, что смещение полосы между силикатом цинка и Si или ZnO будет большим. Смещение между зоной проводимости и валентной зонной n -ZnO и p -Si составляет 0,30 эВ и 2,55 эВ, соответственно [256, 257]. Поскольку ширина запрещенной зоны ZnSiO₃ больше, чем у ZnO, можно ожидать, что смещение между зоной проводимости (валентной зонной) силикатов и ZnO (Si) будет отличаться от вышеупомянутых значений. Это, безусловно, повлияет на производительность структурных устройств.

В контексте плотности заряда и функции локализации электронов, соединение ZnSiO₃-г проявляет свойства, аналогичные свойствам Zn₂SiO₄, которые были рассмотрены выше.

На рисунке 1.29 Б представлена функция оптического диэлектрического отклика для ZnSiO₃. Для описания оптической анизотропии были рассчитаны три диагональные компоненты диэлектрической функции для ZnSiO₃-о, шесть для ZnSiO₃-м. Было обнаружено, что среди шести компонентов ZnSiO₃-м недиагональные компоненты пренебрежимо малы, и поэтому анализ проводится только для трех диагональных компонентов, соответствующих электрическому полю E , параллельному кристаллографическим осям a , b и c .

На рисунке 1.29 Б представлена мнимая часть оптической диэлектрической проницаемости как функция энергии [$\epsilon_2(\omega)$] с электрическим полем вдоль различных оптических направлений. Вариация $\epsilon_2(\omega)$ для разных кристаллографических направлений очень мала. Следовательно, оптические спектры в целом изотропны как и в случае с Zn₂SiO₄. Анализ рисунков 1.29 Б и В показывает, что оптические спектры совершенно не зависят от кристаллографического направления и типа решетки. Следовательно, аморфный ZnSiO₃ может обладать такими же оптическими свойствами, что и их кристаллические аналоги, при энергиях, превышающих основную запрещенную зону.

Анализ рисунка 1.29 В показывает, что в диапазоне энергий 0-4 эВ рассчитанные коэффициенты значительно меньше экспериментально определенных для ZnO. Аналогично, в работе [242], предполагается, что $\alpha(\omega)$, $R(\omega)$, $n(\omega)$ и $k(\omega)$ полиморфов ZnSiO₃ будут меньше, чем у ZnO, в более широком диапазоне энергий, чем 0-4 эВ (рисунок 1.29 В).

В целом исследование оптических свойств соединений ZnO, SiO₂, Zn₂SiO₄ и ZnSiO₃ показало, что эти материалы обладают уникальными характеристиками, которые делают их хорошими кандидатами для использования в качестве ТРП. Данные соединения выделяются своей отражательной способностью и широкой запрещенной зоной, что может быть использовано для активного управления тепловыми характеристиками.

1.6 Деградация оптических свойств терморегулирующих покрытий класса оптические солнечные отражатели

Терморегулирующие покрытия (ТРП) класса оптические солнечные отражатели (ОСО) используются для поддержания оптимальной температуры и устойчивости к солнечному излучению во многих технологических средах, особенно в космической отрасли [258]. Такие покрытия отражают солнечное излучение, тем самым защищая аппаратуру от перегрева, и обеспечивают термостойкость. Однако, со временем, солнечные отражатели подвержены процессам деградации, что ведет к снижению отражательной способности и эффективности терморегулирования.

Ультрафиолетовое (УФ) излучение оказывает разрушительное воздействие на химические связи в материале покрытия, приводя к их разрыву и потемнению, что не только снижает отражательную способность материала, но и может вести к его структурной деградации. Для предотвращения данного влияния возможно применение различного рода добавок в составе покрытий, а также разработка материалов с внедренными наночастицами, которые могут поглощать или рассеивать УФ излучение [259-261].

Загрязнение поверхности покрытия частицами пыли, остатками топлива или космического мусора также вносит вклад в ухудшение оптических свойств. Данный процесс контаминации приводит к увеличению поглощения, что уменьшает эффективность терморегулирования. Решение данной проблемы может предусматривать использование гидрофобных и гидрофильных покрытий для предотвращения скопления загрязнений на поверхности, а также разработка космических аппаратов с системами самоочистки [262, 263].

Регулярные переходы от высоких температур к низким (термоциклирование), способствует образованию микротрещин и разрушению структуры материала. Эти изменения могут уменьшать отражательную способность и способствовать аккумуляции тепловой энергии. Для противодействия этому процессу важно выбирать материалы с высокой термической стабильностью и разрабатывать композиционные структуры, способные компенсировать термическое расширение [264, 265].

Ионизирующее излучение, характерное для космоса, может приводить к изменениям в электронной структуре материала, что сказывается на его оптических характеристиках. Применение многослойных композиционных структур может уменьшить влияние этого фактора.

Основное требование заключается в разработке материалов и покрытий нового поколения, к которым предъявляются высокие требования по устойчивости к агрессивным условиям эксплуатации. Направления исследований концентрируются на улучшении физических и химических свойств, а также на создании покрытий со свойством саморегенерации [266, 267].

Важное место занимает разработка технологий нанесения вспомогательных слоев, повышающих качество и долговечность покрытий, а также сопротивляемость к различного рода загрязнителям. Применяются методы нанесения с использованием плазмы, высокочастотного магнетронного разряда и методы атомно-слоевого осаждения, которые обеспечивают равномерное покрытие при минимальном воздействии высоких температур.

Оптическими свойствами ТРП является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) и интегральная полусферическая излучательная способность (ϵ). Деградация этих свойств может негативно сказаться на долгосрочной работе и надежности многих систем. Тем не менее, благодаря постоянным исследованиям в области материаловедения, химии поверхностей и физики тонких пленок, способы управления и предотвращения дегградации покрытий продолжают совершенствоваться, обеспечивая тем самым защиту технических систем от вредного воздействия окружающей среды. Именно решение этих задач определяет дальнейший прогресс в обеспечении долговечности и надежности современных технологичных устройств и структур.

1.7 Выводы по главе, постановка задачи и целей исследований

Терморегулирующие покрытия класса ОСО включают в себя: эмалевые и керамические покрытия, полимерные пленки и кварцевые стекла с нанесенными металлическими отражающими слоями, анодированные поверхности и покрытия, полученные методом плазменного напыления. Для наилучшего отвода тепла с внешних поверхностей космических аппаратов излучательная способность этих покрытий должна иметь большое значение ($\epsilon \geq 0,8$). Пигментами для эмалевых и керамических ТРП служат оксиды различных металлов, такие как ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Zn_2TiO_4 , $MgAl_2O_4$, которые определяют их оптические свойства. В состав ТРП входят связующие компоненты, такие как SiO_2 , Na_2O и K_2O для керамических материалов, БМК-5, Ф-42-л, КО-08, ПМС для эмалей. Рабочая толщина покрытий, которая влияет на коэффициент поглощения α_s и излучательную способность ϵ , варьируется в пределах 85-250 мкм. Пропорция пигмента и связующего в покрытиях класса ОСО различная и в среднем составляет 0,75:0,25 по объему, что подчеркивает значительный вклад пигмента в оптические и терморadiационные характеристики покрытия.

Современные разработки привели к созданию более эффективных покрытий, таких как покрытие на основе пигмента $AlSiO_4$ и связующего K_2SiO_4 ($\alpha_s = 0,14-0,18$), покрытие ТРСО-4 с Zn_2TiO_4 и K_2SiO_3 ($\alpha_s = 0,19-0,2$), ТРСО-1 с ZnO и K_2SiO_3 ($\alpha_s = 0,12-0,2$), $ZrSiO_4/K_2SiO_3$ ($\alpha_s = 0,11-0,15$).

Однако, космическое излучение, включая солнечный ультрафиолет, протоны и электроны, вызывают радиолитические эффекты в кристаллических решетках пигментов этих ТРП, что приводит к генерации дефектов различного типа. Данные виды излучения могут привести к образованию центров окраски в структуре пигмента, которые снижают отражательные свойства покрытий в спектральном диапазоне от края основного поглощения до 2500 нм, приводя к повышению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения, снижая эффективность покрытия.

Кварцевые стекла, покрытые тонкими слоями серебра или алюминия, отличаются особенно низким значением коэффициента поглощения α_s (в диапазоне 0,06-0,07) и высокой устойчивостью к условиям космического пространства [258]. Тем не менее, такие материалы представляют сложности в применении на радиаторах в системах терморегулирования из-за нетехнологичного процесса нанесения.

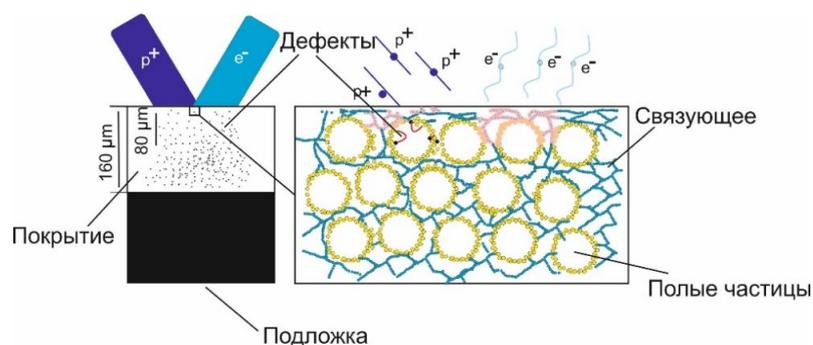


Рисунок 1.30 – Формирование радиационных дефектов в покрытиях на основе полых частиц

Перспективным направлением в разработке покрытий, устойчивых к воздействию ионизирующего излучения, является использование полых частиц микронных размеров в качестве пигмента. В этих частицах с высокой удельной поверхностью вероятность формирования внутренних радиационных дефектов снижается, что создает условия для рекомбинации дефектов на поверхности их тонких стенок (рисунок 1.30). Предполагается, что основная часть ионизирующего излучения будет вызывать дефекты внутри покрытия, что, в свою очередь, минимизирует влияние этого слоя на оптические характеристики покрытия. Важно отметить, что микросферы, как элементы наноструктуры, обладают не только малым весом, но и пониженной теплопроводностью по сравнению с поликристаллическими пигментами. Это свойство может привести к значительному снижению массы космического аппарата, что является важным преимуществом в контексте разработки легких и высокоэффективных материалов для космических технологий.

Анализ литературы [117-120] показал, что наиболее эффективным методом получения полых микросфер из оксидов алюминия и кремния является использование полистирольных микросфер в качестве шаблонов (PS). Этот метод отличается высокой экономичностью и простотой по сравнению с другими подходами, а также позволяет точно контролировать размер и толщину стенок сфер. В то же время, в современных методах формирования как полых, так и сплошных частиц результаты зависят от концентрации и химической природы реагентов, что иногда затрудняет предсказание образования полых структур. При этом с применением обозначенного метода удалось бы производить полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO быстро и в больших объемах.

В контексте изложенных проблем, целью настоящей работы является определение закономерностей накопления радиационных дефектов в наноструктурированных частицах оксида цинка и полых двухслойных частицах сферической формы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO при воздействии ионизирующих излучений.

Таким образом, для достижения поставленной цели необходимо решить следующие 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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/ZnO .
4. Выполнить анализ закономерностей изменения спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/ZnO при воздействии ионизирующих излучений.
7. Разработать схемы и модели физических процессов, проходящих при облучении наноструктурированных частиц оксида цинка и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO .

8. Провести моделирования воздействия ионизирующего излучения на наноструктурированные частицы оксида цинка и полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO , а также покрытий на их основе.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с тем, что целью настоящей работы является установление закономерностей накопления радиационных дефектов в наноструктурированных частицах оксида цинка и полых двухслойных частицах сферической формы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO при воздействии ионизирующих излучений, то для определения типов центров окраски, обусловленных радиационными дефектами, можно использовать спектры отражения, поглощения, пропускания и излучения. Так как пропускание порошков после радиационного воздействия не изменяется, а спектры поглощения можно определить из спектров диффузного отражения, то для достижения цели работы достаточно ограничиться использованием следующего оборудования: приборов для регистрации спектров диффузного отражения и фотолюминесценции, установок для имитации излучений космического пространства, а также приборов и устройств для анализа состава и структуры синтезируемых материалов.

Изучение рабочих параметров ТРП в орбитальных космических условиях относится к дорогостоящим процедурам, а точное воссоздание всех аспектов космической среды на Земле является чрезвычайно трудной задачей. В результате, для определения изменений рабочих характеристиках новых материалов используется метод ускоренных испытаний. Этот метод предусматривает усиление эксплуатационных факторов для экономии времени и ресурсов по сравнению с режимом обычной эксплуатации. Из информации, полученной таким образом, создаются физико-математические модели, которые способны описать ответные реакции материалов на воздействие имитирующее реальные условия эксплуатации. Разработка таких моделей осуществляется с применением двух подходов [258]:

- 1) основываясь на исследовании закономерностей, связанных с физическими и химическими процессами, и их влияния на изменение свойств материалов;

- 2) путем разработки математических моделей, которые описывают отклик материалов на воздействие без прямого учета физических процессов, лежащих в основе этих изменений.

Эксперименты были проведены на оборудовании центров исследований, расположенных в различных учебных заведениях, в числе которых: лаборатория радиационного и космического материаловедения в составе Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), лаборатория космического материаловедения, находящаяся в Амурском государственном университете (АмГУ), лаборатория оценки влияния излучений космического пространства на материалы, расположенная в Харбинском политехническом университете (ХПУ).

2.1 Объект исследования и методика приготовления образцов

Для получения полых частиц, частиц типа шар, звезда и цветок на основе порошков оксида цинка и полых двухслойных частиц со структурой ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO использовали цифровые электронные весы, магнитную мешалку, устройство для сушки (сушильный шкаф) и вакуумную печь. Химические вещества, применяемые для синтеза полистирольных шариков, а также для производства полых частиц из ZnO и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂, SiO₂/ZnO, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химические реактивы

Название	Химическая формула	Чистота, %	Компания
Микро- и наночастицы оксида цинка	ZnO	99,9	Aladdin Chemistry
3-триэтоксисилпропиламин	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si	98,5	Aladdin Chemistry
Тетраэтоксисилан	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	98,5	Aladdin Chemistry
Поливинилпирролидон	(C ₆ H ₉ NO) _n	98,5	Aladdin Chemistry
Гидрокарбонат аммония	NH ₄ HCO ₃	98,5	Aladdin Chemistry
Персульфат аммония	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	98,5	Aladdin Chemistry
Стирол	C ₈ H ₈	98,5	Aladdin Chemistry

Объектом данного исследования являются полые микрочастицы, частиц типа шар, звезда и цветок ZnO и двухслойные микрочастицы со структурой ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO. Кроме того, анализу подверглись контрольные образцы микро- и наноразмерных порошков ZnO с высокой степенью чистоты (99,99%).

Анализ изображений, полученных с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа (РЭМ), показал, что микрочастицы оксида цинка имеют широкое распределение по размерам, редный размер частиц составляет около 1000 нм (рисунок 2.1 А). Морфология наночастиц представлена как агломераты из слипшихся наночастиц размером – от 10 до 40 нанометров (рисунок 2.1 В).

Гидротермальный синтез [268] полых частиц оксида цинка выполнен путем реакции в растворе, содержащим 2,5 моля ацетата цинка гидратированного Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 1 моль деионизированной воды и 7,5 молей бикарбоната аммония NH₄HCO₃. Этот раствор помещали в тефлоновый стакан автоклава, нагревали до 180°C и поддерживали при этой температуре в течение 15 часов. В последующем, порошок тщательно промывали спиртом, сушили на воздухе при 60 °С, а затем подвергали термообработке при температуре 650 °С в течении 3 часов.

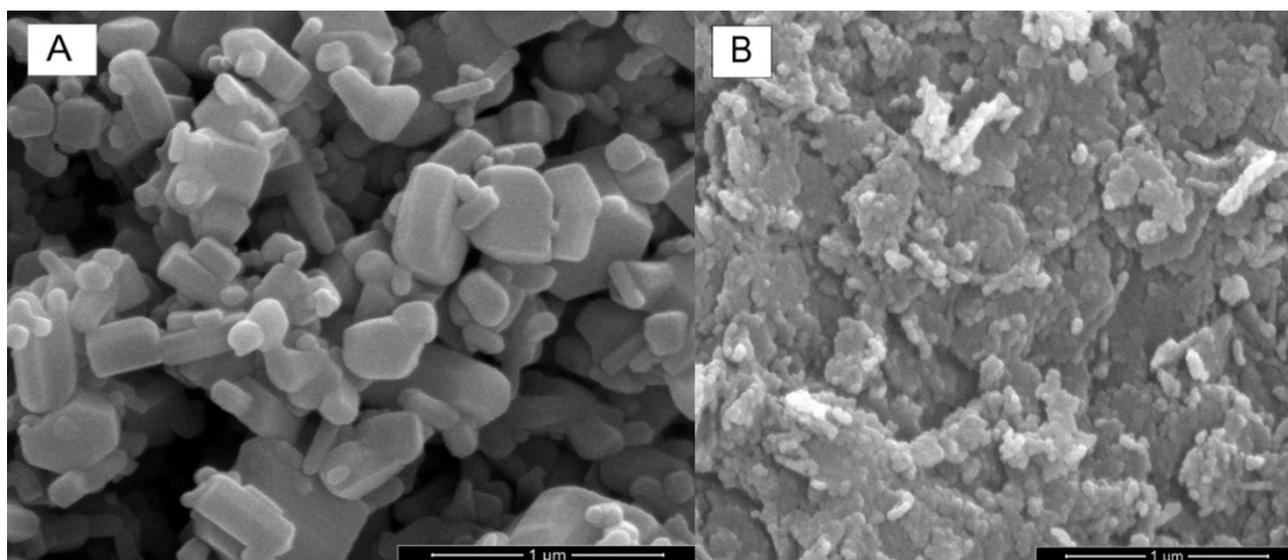
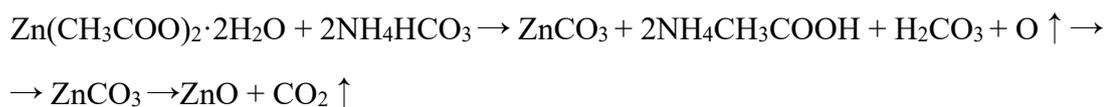


Рисунок 2.1 – РЭМ изображение микро- (А), наночастиц (Б) ZnO

Процесс образования полых частиц можно описать следующими реакциями:



Частицы типа шар были синтезированы путем смешивания 10 ммоль дигидрата ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с 100 мл триэтиленгликоля ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$) в трехгорлой колбе при механическом перемешивании со скоростью 600 оборотов в минуту. Эта процедура длилась один час и осуществлялась при температуре 160 °С [269]. Чтобы предотвратить испарение растворителя, использовали дефлегмацию с водяным охлаждением. После проведения процесса, белую коллоидную суспензию подвергли центрифугированию при скорости 5000 оборотов в минуту. Прозрачный верхний слой жидкости (супернатант) сливали, затем осадок неоднократно промывали, используя этанол. Последующая сушка осадка происходила на воздухе при температуре 60 °С, а затем осуществлялась его термическая обработка при температуре 300 °С на протяжении трех часов.

Для получения частиц в форме звезд были применены следующие методики [270]: Растворяли 0,9 ммоль дигидрата ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 1 моль деионизированной воды с помощью магнитной мешалки. Затем добавляли 14 ммоль аммиака (NH_4OH) в виде 25%-ного водного раствора и после этого добавляли 5,5 ммоль боргидрида калия (KBH_4), продолжая при этом перемешивание. Полученный раствор перемещали в автоклав. Процесс синтеза проходил при нагревании автоклава до 140 °С на протяжении восьми часов. По завершении автоклав охлаждали до комнатной температуры. Сформированный белый продукт отделяли

методом декантации, т.е. без использования центрифугирования, и несколько раз промывали его деионизированной водой и этанолом. Полученный материал высушивали на воздухе при температуре 60 °С, не проводя термическую обработку.

Чтобы синтезировать частицы в форме цветка, было проведено смешивание 1 моля деионизированной воды и 1 моля этанола с 4 ммольями дигидрата ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Дополнительно вводили 25 ммоль бикарбоната аммония (NH_4HCO_3) и 0,8 ммоль γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$). Полученную смесь помещали в тефлоновый автоклав и нагревали до 100 °С, поддерживая эту температуру на протяжении 6 часов. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры, открывали и извлекали белый продукт, который промывали несколько раз деионизированной водой и этанолом. Осадок высушивали воздушным путем при 60 °С и затем подвергали термической обработке при 650 °С в течение 3 часов.

Из анализа изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (рисунок 2.2) следует, что в результате гидротермального процесса синтеза формируются полые структуры ZnO сферической формы (рисунок 2.2 А) размерами от 4 до 6 мкм, при этом некоторые частицы соединены друг с другом. Частицы типа шар (рисунок 2.2 Б) имеют меньший размер – 1 мкм. Процентное содержание частиц сферической и шарообразной формы достигает примерно 90%, остальные частицы являются их фрагментами. Частицы типа звезда (рисунок 2.2 В) обладают иерархической структурной организацией с осредненным диаметром примерно 5 мкм, они сформированы из сотен наноразмерных стержней, расходящихся радиально от центра. Дифракционные частицы в форме цветка (рисунок 2.2 Г) имеют размер около 6 мкм и представляют собой сферические агломераты, состоящие из пластин, размещенных произвольным образом. Эффективность синтеза как частиц типа звезда, так и частиц типа цветок достигает приблизительно 80%. Эти наноструктурированные материалы характеризуются микрометрическими масштабами, однако структурно состоят из наноэлементов, благодаря чему объединяют в себе свойства, присущие как микро-, так и наноуровню.

По данным, полученным с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [271] на оборудовании AutoSorb 6 iSA (а также ASAP 2020MP методом адсорбции-десорбции), которые отражены в таблице 2.2, удельная поверхность синтезированных порошков была измерена для образцов, полученных в ходе различных экспериментальных серий. Микropорошки оксида цинка имеют относительно низкую удельную поверхность, тогда как для нанопорошков и частиц в форме цветка обладают большой удельной поверхностью. Удельная поверхность полых частиц и частиц в форме звезды ZnO находятся в диапазоне от 30 до 40 м²/г.

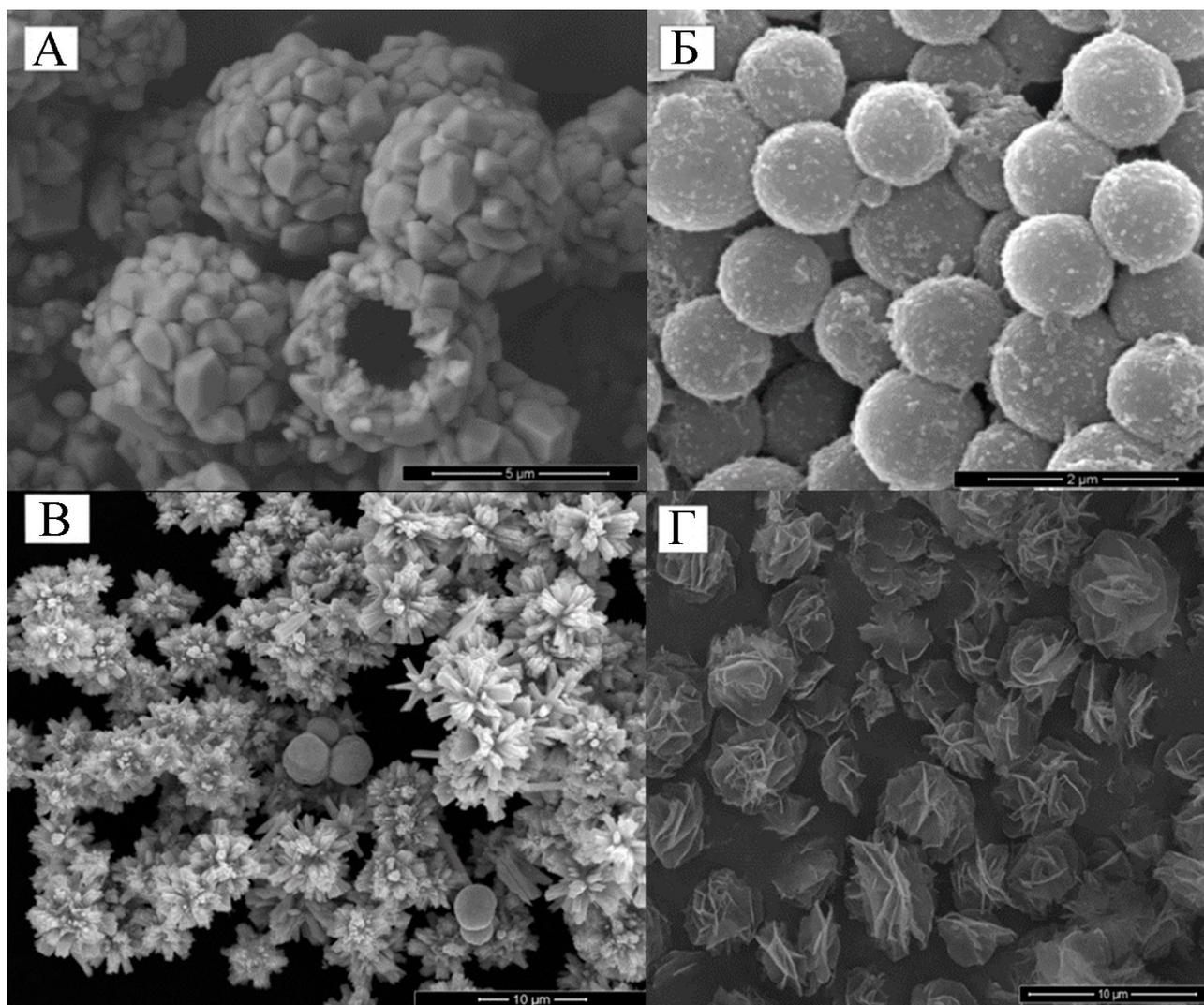


Рисунок 2.2 – РЭМ изображение полых частиц (А), частиц типа шар (Б), звезда (В) и цветок (Г) ZnO

Таблица 2.2 – Среднее распределение размеров и удельной поверхности частиц ZnO

Тип частицы	Средний размер, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
наночастицы	0,02-0,04	74,4 ± 3,1
микрочастицы	0,7-1,1	5,6 ± 1,8
полые	4-6	32,8 ± 4,8
шар	0,7-1,2	17,5 ± 1,7
звезда	4-7	44,3 ± 2,9
цветок	4-8	68,4 ± 6,6

Анализ рентгенофазового спектра (рисунок 2.3) нано-, микро- и полых частиц, частиц типа шар, звезда и цветок показывает, что после синтеза всех рассматриваемых частиц наблюдаются характерные пики, соответствующие кристаллической структуре вюрцита

(пространственная группа $R\bar{6}3m$) без признаков аморфных фаз, о чем свидетельствуют острые дифракционные пики. Характерные пики некоторых других примесей не обнаружены, за исключением бората калия для порошков типа звезда.

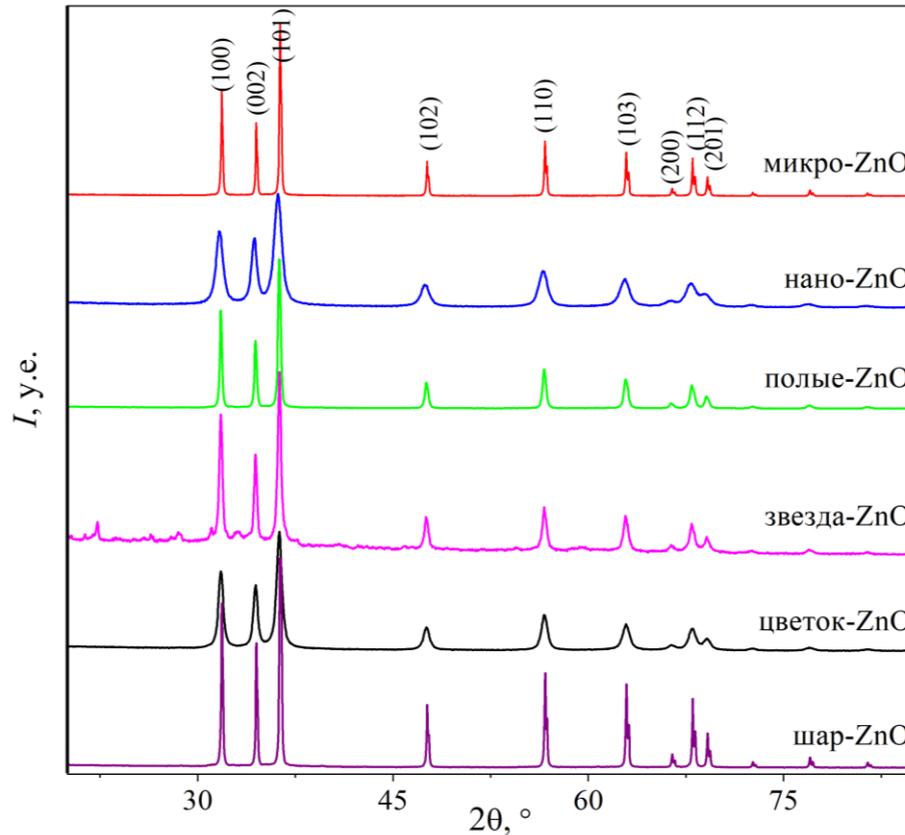


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма микро-, нано- и полых частиц, частиц типа шар, звезда и цветок ZnO

Кристаллографические параметры решетки для микрочастиц и частиц типа шар ZnO определены как $a = 3,2463 \pm 0,002 \text{ \AA}$ и $c = 5,1978 \pm 0,003 \text{ \AA}$, что находится в соответствии с литературными данными [182]. В случае наночастиц (а также полых, типа звезда и цветок), кристаллические параметры a и c незначительно увеличились и равняются $3,248\text{-}3,249 \text{ \AA}$ и $5,198\text{-}5,201 \text{ \AA}$ соответственно. Наибольшие изменения характерны для наночастиц, у которых параметр a наночастиц увеличивается до $3,2549 \pm 0,002 \text{ \AA}$, а параметр c увеличивается до $5,2104 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Отмеченные изменения параметров решетки в направлении осей a и c , обусловлены собственными дефектами, а также напряжениями, возникающими из-за дефектов упаковки, ведущих к пластической деформации кристаллической решетки [272]. Определение параметров проводили на основании анализа шести дифракционных пиков (102), (110), (103), (200), (112), (201).

Синтез полых двухслойных частиц был выполнен с использованием шаблонного метода. Полистирольные частицы (PS) среднего размера в диапазоне 800-1000 нм синтезировали путём комбинирования 50 мл этанола (C_2H_5OH), 4.5 мл стирола (C_8H_8), 0,02 г поливинилпирролидона (PVP, $(C_6H_9NO)_n$) и 0,114 г персульфата аммония (APS, $(NH_4)_2S_2O_8$) в водной среде при температуре 70 °С. Иллюстрация процесса синтеза полистирольных частицы представлена на рисунке 2.4.

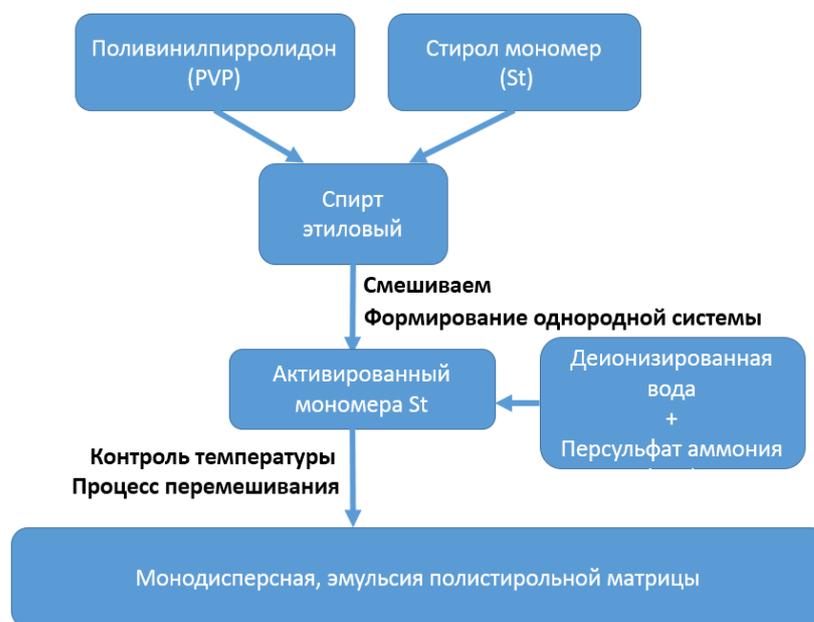


Рисунок 2.4 – Схема получения полистирольных шаров (PS)

Полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 были получены путем смешивания коллоидного раствора с шариками полистирола, этанола (C_2H_5OH), 3-триэтоксисилпропиламина ($C_9H_{23}NO_3Si$) и ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2$) в пропорции объемов 25:250:1:5 в течение одного часа при 50 °С. Затем в него добавляли тетраэтилортосиликат (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) и 25-процентный раствор аммиака (NH_4OH) в соотношении 5:25 к исходной смеси. Последующее перемешивание продолжалось два часа при такой же температуре. Полученный материал неоднократно промывали спиртом и сушили на воздухе при температуре 60 °С. Продукт подвергался дополнительной постепенной термической обработке в интервале температур от 200 до 600 °С на протяжении 4 часов. Методика синтеза ZnO/SiO_2 представлена на рисунке 2.5.

Для формирования полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO использовали процесс, в ходе которого коллоидный раствор полистирольных частиц, этанол (C_2H_5OH), 3-триэтоксисилпропиламин ($C_9H_{23}NO_3Si$) и тетраэтилортосиликат (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) смешивали в объемных отношениях 25:250:1:5. Реакционную смесь выдерживали при температуре 50 °С на протяжении одного часа, после чего в неё вводили ацетат цинка ($Zn(CH_3COO)_2$) и 25% раствор

гидроксида аммония (NH_4OH) в пропорции 5:25 к основной смеси. Затем раствор подвергли дополнительному перемешиванию в течение двух часов, сохраняя ту же температурную установку. После этапа реакции продукт несколько раз промывали этанолом и высушивали на воздухе при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. Завершающим этапом была постепенная термическая обработка в диапазоне от 200 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ продолжительностью в четыре часа. Подробности метода синтеза SiO_2/ZnO отражены на рисунке 2.6.

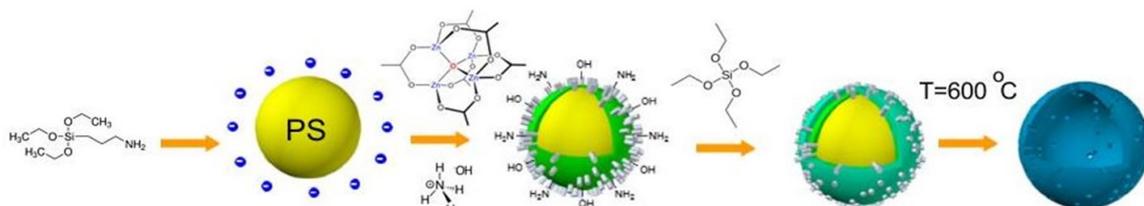


Рисунок 2.5 – Схема получения полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2

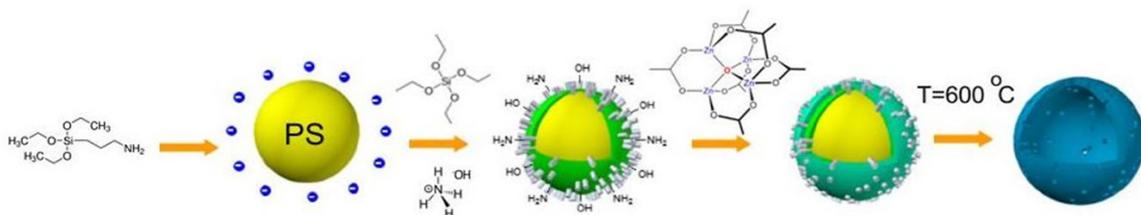


Рисунок 2.6 – Схема получения полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO

На основе анализа изображений, с растрового электронного микроскопа (рисунок 2.7), можно утверждать, что синтезированные двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO действительно обладают сферической формой. Средний диаметр этих частиц составляет $0,8\text{-}1,2$ мкм (рисунок 2.7 А) и $1,4\text{-}1,9$ мкм (рисунок 2.7 Б) соответственно.

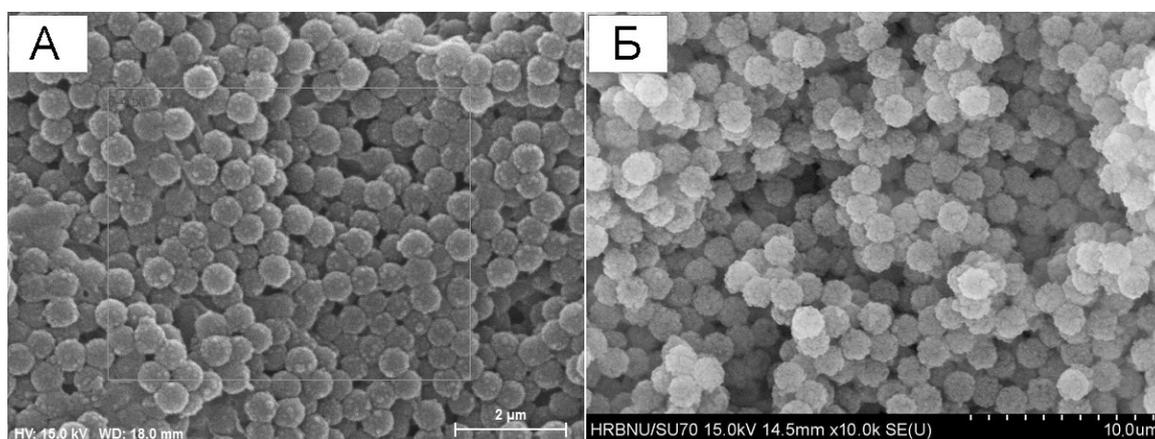


Рисунок 2.7 – РЭМ изображение полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 (А) и (Б) SiO_2/ZnO

Изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 2.8), подтверждают гипотезу о синтезе полых сфер. Это демонстрируется бледным оттенком в центральной части частиц по сравнению с их краями. Из рисунка 2.8 А видна слоистость структуры толщиной около 30-70 нм. Первый такой слой указывает на формирование SiO_2 с полостью внутри, последующий слой – наличие ZnO . На другом изображении (рисунок 2.8 Б) толщина каждого слоя достигает 260-330 нм, где первый слой также соответствует полый структуре ZnO , следующий за ним слой представляет собой SiO_2 .

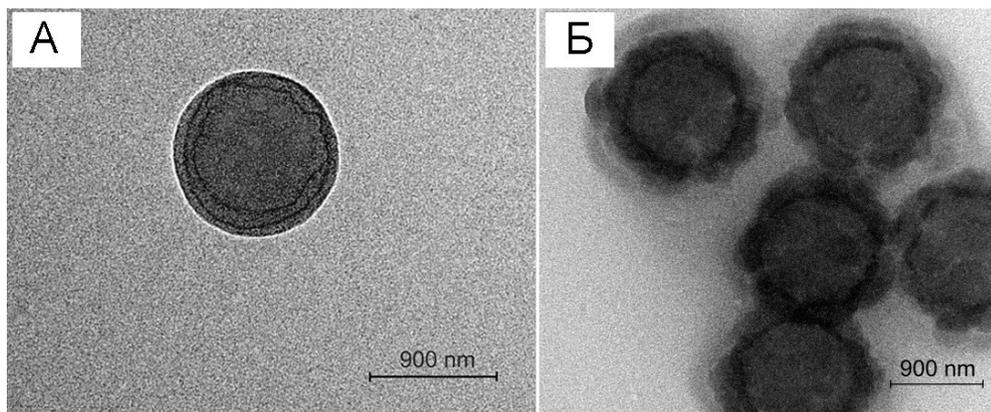


Рисунок 2.8 – ПЭМ изображение полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 (А) и (Б) SiO_2/ZnO

Анализ элементного состава указывает на присутствие кислорода (O), цинка (Zn) и кремния (Si) в синтезированных двухслойных частицах, при этом не обнаружены посторонние органические примеси, такие, как углерод (C) и азот (N) (рисунок 2.9). Результаты рентгеноструктурного анализа (рисунок 2.10) показывают наличие в полых двухслойных частицах ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO не только основной фазы ZnO , но и дополнительных фаз метасиликата цинка (ZnSiO_3) и ортосиликата цинка (Zn_2SiO_4). Возникновение широкого рассеивающего гало около 20 градусов говорит о наличии аморфной фазы. Образование метасиликатных фаз указывает на химическую связь между внешним покрытием двуокиси кремния и внутренним слоем из оксида цинка для частиц ZnO/SiO_2 и обратную связь между внешним покрытием оксида цинка и внутренним слоем из двуокиси кремния для частиц SiO_2/ZnO .

Удельная поверхность, измеренная на анализаторе удельной поверхности AutoSorb 6 iSA по методу БЭТ [271], для полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO , имеет близкие значения $48,4 \pm 4,1 \text{ м}^2/\text{г}$ и $54 \pm 2,3 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно, разность составляет порядка 11%.

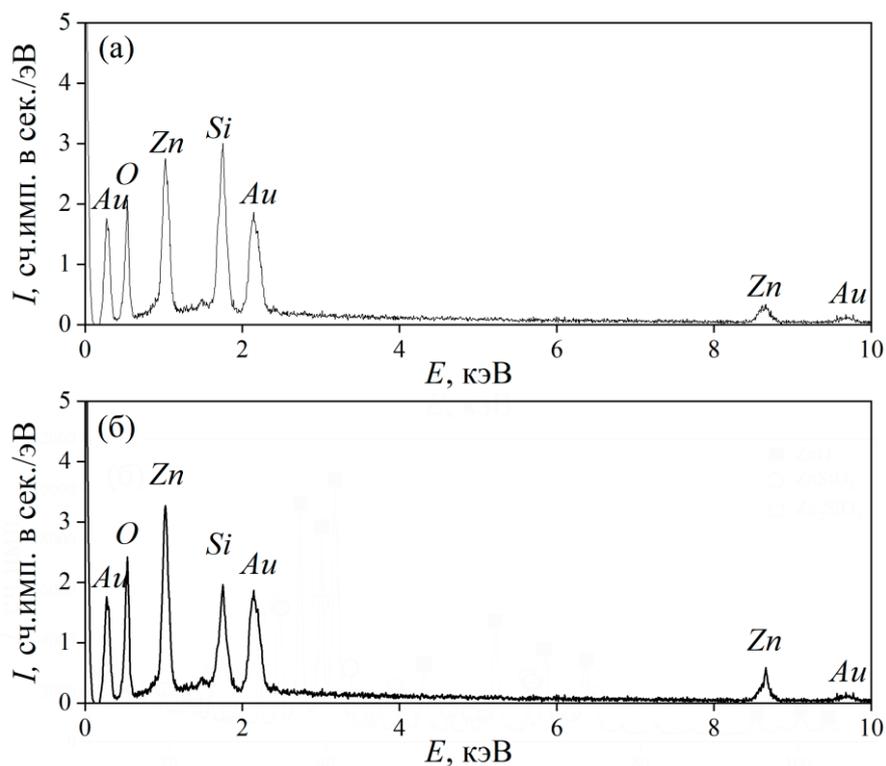


Рисунок 2.9 – Энергодисперсионные рентгеновские спектры полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (а) и SiO₂/ZnO (б)

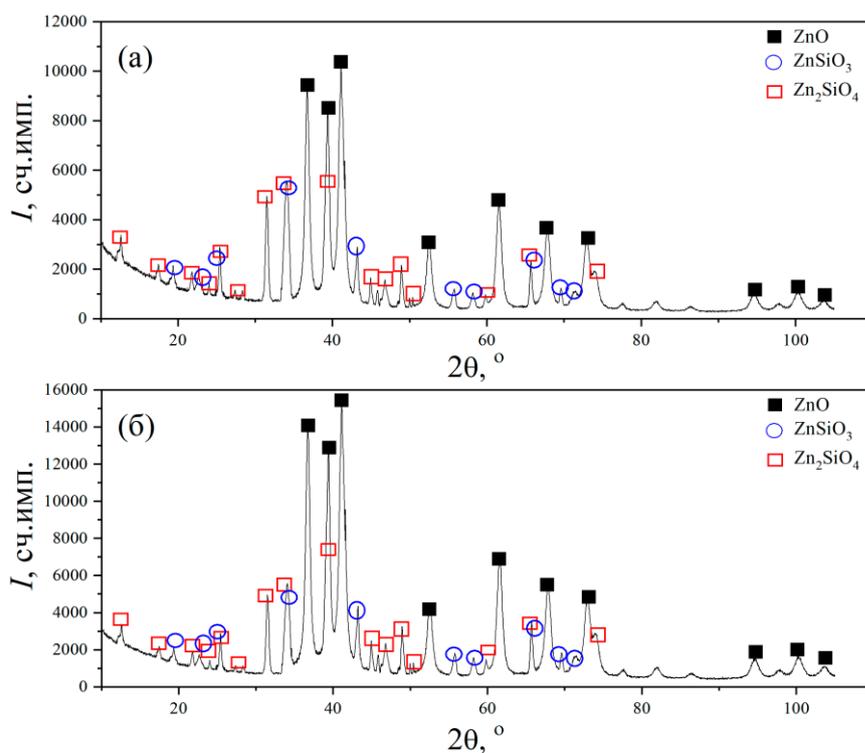


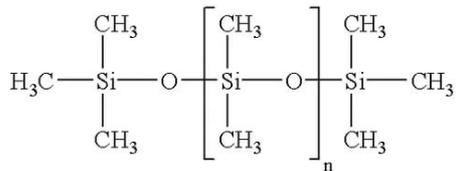
Рисунок 2.10 – Рентгенограмма полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (а) и SiO₂/ZnO (б)

Для анализа оптических характеристик и определения уровня радиационной устойчивости порошкообразных материалов была применена техника, заключающаяся в

подготовке образцов с использованием специальной пасты. Эта паста создавалась на основе смеси, состоящей из 50% об. порошка и деионизированной воды. Полученную смесь после тщательного перемешивания размещали на алюминиевых дисковых подложках с рифленным дном. Далее, для достижения оптимального состояния образца, его подвергали процессу сушки при температуре 60 °С. В результате данной процедуры, были получены плёнки с ровными и гладкими наружными поверхностями.

С целью исследования спектров диффузного отражения были подготовлены образцы, которые получали путём прессовки порошка под давлением в 1 МПа. Порошок помещали в алюминиевые чашечки с диаметром – 17 мм и высотой – 4 мм. Процесс прессования длился две минуты, обеспечивая достаточную степень сжатия порошка. С целью изготовления оптических покрытий, использовалась комбинация, состоящие из 60% объёма порошка пигмента ZnO и 40% объёма кремнийорганического лака. Эти смеси последовательно наносили на пластины из алюминиевого сплава АМГ-6. Осуществляя процесс сушки при комнатной температуре, добивались их полного высыхания на воздухе. Толщину готовых покрытий измеряли с использованием специализированных устройств Nicetu CM8801FN и Etari ET-15, фиксируя значения в пределах от 200 до 250 микрометров.

Кремнийорганический лак имеет следующую структурную формулу:



2.2 Метод рентгеноструктурного анализа

Исследование структуры и определение фазового состава иерархически наноструктурированных частиц ZnO, а также двухслойных структур ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO проводили с использованием X-лучевого дифрактометра Philips X'Pert PROMRD. Для этого использовали настройку напряжения и тока на уровне 40 кВ и 40 мА соответственно с использованием CuKα излучения согласно методике Дебая-Шеррера. Для анализа полученных рентгенограмм использовали программу Jade XRD Analys.

Для вычисления параметров элементарной ячейки ZnO применяли данные по межплоскостным расстояниям (*d*) и индексам отражения дифракционных максимумов (*h, k, l*). Эти данные обрабатывали на основе квадратичного уравнения для элементарных ячеек гексагональной сингонии. Для ZnO типа вюрцит, применяли следующую формулу:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}(h^2 + kh + l^2)A + l^2C, \quad (2.1)$$

где $A = 1/a^2$ и $C = 1/c^2$.

Среднее значение для каждого параметра элементарной ячейки вычисляли по трем значениям, полученным в ходе решения системы уравнений.

2.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществляли прибором PHI5700 фирмы American Physical Electronics, источник излучения Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ). Физические принципы метода основаны на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов $h\nu$ падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с некоторой кинетической энергией. Электронный спектр регистрируется в виде зависимости интенсивности электронного потока от кинетической энергии регистрируемых электронов. В этих спектрах основные уровни регистрируются в виде острых пиков. Энергетическое положение пиков дает информацию о том, какие химические элементы присутствуют в образце, а также об их химическом окружении, которое проявляется в так называемых химических сдвигах – смещениях положения пика на величину от 1 до 10 эВ при образовании химической связи. Интенсивность пика дает информацию о концентрации данного элемента в образце.

2.4 Методика регистрации спектров диффузного отражения

Измерение спектров диффузного отражения в вакууме на месте облучения (*in situ*) выполняли на установке «Спектр-1» [273] (Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), лаборатория радиационного и космического материаловедения), а также на спектрометре Lambda 950 компании Perkin Elmer (Харбинский технологический университет (НТ)), измерения проводились с интервалом в 5 нм в диапазоне спектра от 200 до 2500 нм.

Принцип абсолютного метода для диффузного отражения основан на сравнении освещенностей, детектируемых на определенной области внутренней поверхности интегрирующей сферы при изменении положений вводимого светового пучка через апертуру O_1 с использованием клиновидной линзы. В сценарии «а», когда свет попадает непосредственно на

образец, область поверхности ΔB остается в тени и не получает свет, рассеянный напрямую от образца. Таким образом, освещенность этой зоны обусловлена лишь вторичным и последующими множественными отражениями от стенок сферы.

Для измерения спектра диффузного отражения используется процедура размещения образца напротив апертуры O_2 устройства. Сначала образец позиционируется с помощью поворота подвижной платформы, после чего фиксируется на месте с применением столика с функцией термостата, который вставляют в указанное отверстие (рисунок 2.11). Для достижения прецизионного позиционирования образца используются направляющие конусы, вставляемые в специальные выемки на платформе, что обеспечивает соосность поверхности образца с внутренней поверхностью сферы. При этом апертура O_4 закрывается специальной заглушкой, обладающей тем же коэффициентом отражения, что и сама сфера. На рисунке 2.11 представлена схема измерения спектров диффузного отражения в установке «Спектр-1» [273].



Рисунок 2.11 – Схема измерения спектров диффузного отражения в установке «Спектр-1» [273]

Компоненты измерительной оптической системы в диапазоне от 0,2 до 2,2 мкм, включая источники излучения СВД-200 и КГМ-300, монохроматор МДР-3, фотоэлектронные умножители ФЭУ-39А, ФЭУ-62, ФЭУ-83, ФЭУ-106 и фоторезистор ФСВ-16АН, размещены вне вакуумного пространства. Клиновидная линза, интегрирующая сфера и другие элементы встроены непосредственно в вакуумную камеру. Сфера, диаметром 13 см, выполнена из высокочистого алюминия, ее внутренняя поверхность обработана по специальной технологии, что придает ей высокие отражательные свойства и распределение отраженного излучения, приближенное к ламбертовскому.

В данном контексте, фотоэлектрический ток, который регистрирует освещенность области ΔB , определяется выражением:

$$I_{обр} = k\Phi_1 = k \frac{\rho_{обр} \Phi_0}{4\pi\partial^2} \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i) S_i}{A\partial^2} \right] \frac{\rho}{1-\rho'}. \quad (2.2)$$

При перемещении светового пучка в положение «б», освещение участка ΔB происходит за счет как прямых, так и отраженных лучей. Тогда величина тока, фиксируемого фотодетектором, определяется выражением:

$$I_{сф} = k\Phi_2 = k \frac{\Phi_0}{4\pi\partial^2} \frac{\rho}{1-\rho'}, \quad (2.3)$$

где k – коэффициент пропорциональности;

ρ – коэффициент отражения поверхности сферы;

$\rho_{обр}$ – коэффициент отражения образца;

$f(Q_i)$ – индикатриса рассеяния в направлении на технологические отверстия сферы;

S_i – площадь i -го отверстия;

A – угол площадки;

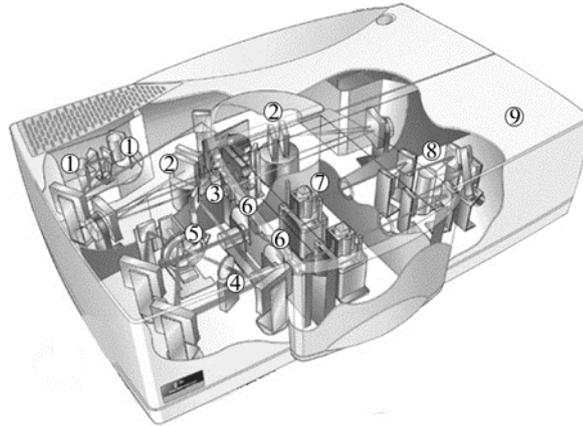
$\rho' = \rho(S - S_{отв}) / S$ – приведённый коэффициент отражения сферы;

∂ – радиус сферы;

Φ_0 – входящий в сферу световой поток.

Коэффициент k определяет уровень световых потерь при прохождении сквозь апертуру в сфере и находится в пределах от 0,2 до 0,3 % в абсолютном выражении для длин волн от 0,2 до 1,1 мкм и достигает 2 % в диапазоне от 1,1 до 2,2 мкм. Исходя из уравнений (2) и (3), следует формула для определения коэффициента отражения испытуемого образца:

$$\rho_{обр} = \frac{I_{обр}}{I_{сф}} = \left[\frac{1}{1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i)S_i}{A\delta^2}} \right] = k \frac{I_{обр}}{I_{сф}}. \quad (2.4)$$



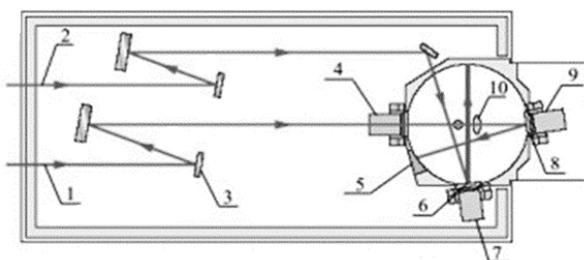
1 — источники света для УФ-диапазона (дейтериевая лампа), для видимой и ИК-части спектра (галогенная лампа);
 2 — двойная монохроматическая дифракционная решётка;
 3 — зеркало для точной настройки уровня луча;
 4 — деполаризующий элемент;
 5 — затвор, который осуществляет разделение пучка света на образец и эталон;

6 — оптические каналы для направления пучков от образца и эталона;
 7 — измерительная ячейка для величины пропускания;
 8 — высокочувствительный фотоэлектронный умножитель и PbS детектор с охлаждением Пельтье;
 9 — ячейка для анализа коэффициента диффузного отражения.

Рисунок 2.12 – Схема хода лучей в спектрофотометре *Lambda 950*

Принцип работы спектрометра *Lambda 950* заключается в одновременном сопоставлении двух монохроматических пучков фотонов, один из которых отражается от образца, другой – от эталона (схема показана на рисунке 2.12). В качестве источника ультрафиолетового излучения используется дейтериевая лампа, а для освещения в области видимого и ближнего инфракрасного спектра применяется галогенная лампа, что обеспечивает возможность проведения измерений в широком спектральном диапазоне. Измерение коэффициента диффузного отражения образца выполняется внутри интегрирующей сферы с диаметром 150 мм, поверхность которой обработана слоем сульфата бария $BaSO_4$, обладающим высокой отражательной способностью.

На рисунке 2.13 представлена диаграмма распространения световых лучей внутри интегрирующей сферы, используемой в спектрофотометре *Lambda 950*.



- | | |
|--|---|
| 1 — световой луч отраженный от образца; | 6 — эталон, отражающий лучи для сравнения с образцом; |
| 2 — световой луч от эталона; | 7 — держатель для эталона; |
| 3 — отражающее зеркало; | 8 — исследуемый образец; |
| 4 — держатель образца для исследования пропускания света через него; | 9 — держатель образца для изучения его отражающих свойств; |
| 5 — световая ловушка, предотвращающее его нежелательное попадание на детектор; | 10 — детектор для фиксации света, отраженного от образца и/или эталона. |

Рисунок 2.13 – Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра *Lambda 950*

2.5 Установки, имитирующие факторы космического пространства

Облучение образцов осуществляли в Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР) и Харбинском технологическом университете (НПТ) с использованием комплексных установок «Спектр-1» и «КИФК», имитирующих условия космического пространства. На установке «КИФК» производилось облучение протонами с энергией в 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, при потоке частиц $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Облучение электронами на установке «Спектр-1» проводили с энергией 30 кэВ флюенсом от 0,5 до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при потоке $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Облучение протонами осуществляли в вакууме $2,5 \times 10^{-4} \text{ Па}$, при облучении электронами – $5 \times 10^{-5} \text{ Па}$ при постоянной температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Схематически на рисунке 2.14 показан общий вид установки «КИФК», предназначенной для комплексной имитации восьми факторов космического пространства.

В установке КИФК, осуществляется имитация различных космических условий:

1. Имитируется поток протонов, подобно встречающемуся в радиационных поясах Земли, с энергией от 30 до 170 кэВ и областью облучаемой поверхности 150 см^2 . Интенсивность пучка протонов составляет $3 \times 10^9 - 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

2. Имитируются потоки электронов с энергетическим диапазоном от 30 до 170 кэВ и облучаемой площадью также равной 150 см^2 . Интенсивность пучка электронов составляет $6 \times 10^9 - 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3. Воспроизводится воздействие заатмосферного солнечного излучения в спектре от 200 до 2500 нм с интенсивностью от 0,14 до $0,28 \text{ Вт/см}^2$, охватывая область в 150 см^2 .

4. Проводится симуляция воздействия вакуумного ультрафиолетового и гелиомагнитного

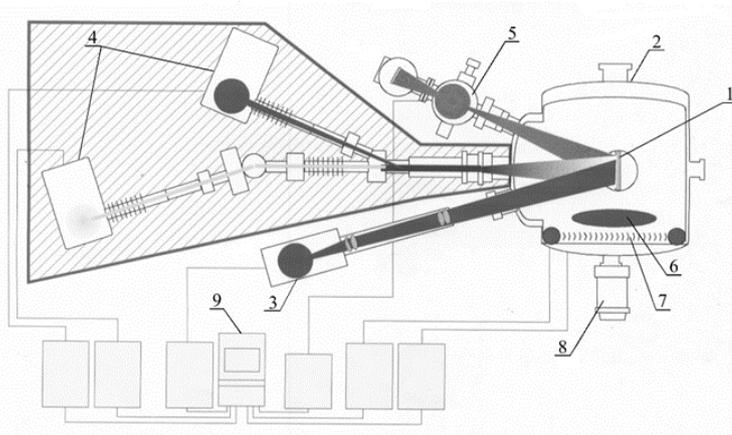
излучения Солнца в диапазоне от 1,24 до 200 нм, где интенсивность ультрафиолетового излучения составляет $(0,01-3) \times 10^{-4}$ Вт/см² на площади 150 см². Спектр данного излучения настроен для максимального соответствия солнечному спектру в данном диапазоне длин волн.

5. Глубокий вакуум, характерный для космического пространства, с диапазоном давления от 10^{-7} до 10^{-8} торр.

6. Воссоздаются температурные условия для материалов, компонентов и систем космических аппаратов в диапазоне от 77 до 400 К, а также способность выдерживать изменения от 4,2 до 400 К в условиях глубокого вакуума с давлением от 10^{-6} до 10^{-7} торр.

7. Имитация черного космического пространства с коэффициентом поглощения излучения от 0,95 до 0,97.

8. Реализуется моделирование крайне низкого коэффициента рассеяния частиц, стремящегося к нулю.



1 – образец;
2 – вакуумная камера;
3 – источник электромагнитных излучений, имитирующий солнечное излучение;
4 – ускоритель протонов и электронов;

5 – источник вакуумного ультрафиолета;
6 – система термоциклирования;
7 – охлаждающая система с жидким азотом;
8 – турбомолекулярный насос;
9 – система управления.

Рисунок 2.14 – Схема установки, имитирующей факторы космического пространства

Данное оборудование подходит как для одновременного испытания образцов на множество факторов космической среды, так и для испытаний с воздействием каждого фактора в отдельности. Оно включает вакуумную камеру с платформой, где укреплены четыре металлические пластины, держащие образцы для тестирования. С помощью систем обогрева и охлаждения в камере можно точно поддерживать заданную температуру с максимальным отклонением в один градус Цельсия.

2.6 Методика расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) определяется по спектрам диффузного отражения, который согласно международному стандарту ISO 16691:2014 для покрытий, отражающих солнечный свет, не должен превышать значение 0,2. Расчет значений коэффициента поглощения α_s осуществляется в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96) [274, 275]. Оценка этого коэффициента проводится на основе соотношения Кирхгофа, в котором сумма коэффициентов поглощения α_s , отражения ρ_s и пропускания τ_s должна равняться единице:

$$\alpha_s + \rho_s + \tau_s = 1. \quad (2.5)$$

В случае исследуемых порошков, которые являются непрозрачными, интегральный коэффициент пропускания τ_s принимается равным нулю. Это означает, что существует прямая взаимосвязь между интегральным коэффициентом поглощения α_s и интегральным коэффициентом отражения ρ_s :

$$\alpha_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda}. \quad (2.6)$$

В реальных условиях интегральный коэффициент отражения ρ_s вычисляется путем добавления значений спектрального коэффициента отражения ρ_λ по всему спектру излучения. Его можно определить с помощью следующей формулы:

$$\rho_s = \frac{\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}{\sum_{i=1}^n S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}, \quad (2.7)$$

где ρ_λ – обозначает спектральную отражательную способность материала на разных длинах волн, $\Delta\lambda_i$ рассчитывается как половина суммы разностей между последовательными длинами волн, задана формулой $\Delta\lambda_i = (\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1})/2$, а S_λ – представляет собой спектр солнечного излучения.

Обработку экспериментальных результатов и оценка прогнозируемых значений $\Delta\alpha_s$

выполняли с использованием программного обеспечения Origin. Для расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения применяли программу MathCad. Разложение полученных данных на базовые компоненты проводили с помощью программ XPS Peak и Origin.

2.7 Метод растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп является специализированным прибором из семейства электронных микроскопов, главное предназначение которого – визуализация поверхности изучаемых объектов с помощью электронного луча, что позволяет достигать высокого уровня детализации. За счет этого метода можно не только наблюдать мелкие детали структуры, но и анализировать химический состав и другие важные характеристики верхних слоев образца. Принцип работы устройства заключается в сканировании поверхности исследуемого образца сфокусированным электронным лучом, взаимодействие которого с веществом дает возможность создавать детальные изображения.

Использование режима вторичных электронов в растровом электронном микроскопе обеспечивает получение четких изображений поверхности образца. Во время исследований, выполненных на микроскопе высокой четкости OXFORD MX2600FE, был применен данный режим, что позволило изучить особенности морфологии образцов с высокой точностью, выявить дефекты, определить размеры частиц и провести топографический анализ с повышенной точностью.

2.8 Пакеты прикладных программ GEANT4 и COMSOL Multiphysics для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом и оптических свойств материалов

2.8.1 Пакет прикладных программ GEANT4

Изначально разработанный для исследований в области физики высоких энергий, сегодня GEANT активно используется во многих других сферах. К таковым относятся медицина, биология, астрофизика, радиационная безопасность, а также в исследованиях, связанных с определением влияния космического излучения на оборудование и материалы космических аппаратов.

Сегодня в обращении находятся основной вариант программного комплекса GEANT, GEANT4 11 версии [278]. GEANT4, разработанный с использованием языка программирования

C++ и принципов объектно-ориентированного программирования, является предпочтительным инструментом для моделирования в рабочих процессах многих специалистов в настоящее время.

Усовершенствованная система описания геометрии в программе позволяет создавать сложные трёхмерные модели, используя базовые элементы, которые могут быть масштабированы в широком диапазоне. В составе моделей могут быть использованы как однокомпонентные материалы с атомными номерами от $Z = 1$ до 100, так и составные вещества, представляемые в виде смесей атомов. В процессе вычисления взаимодействия первичных и вторичных частиц с материалом принимаются в расчет усреднённые значения зарядового числа и плотности составных материалов.

Программный пакет GEANT обладает функциональностью для анализа взаимодействия элементарных частиц с материалами в энергетическом диапазоне, который имеет практическое значение для анализа эффектов космической радиации на космических аппаратах (КА). В GEANT4 это моделирование может охватывать энергии от 250 эВ до 10 ТэВ. В ходе симуляции прохождения частиц через материал, программный комплекс учитывает такие процессы, как постоянные потери ионизации заряженных частиц, упругие и неупругие столкновения с атомами, ионизацию с высвобождением вторичных электронов, генерацию фотонов, а также взаимодействие и поглощение синхротронного излучения и сильные взаимодействия адронов с ядрами. GEANT подходит для расчетов, задаваемых разнообразными энергетическими спектрами и угловыми распределениями излучений.

Описанные процессы электромагнитного взаимодействия регулируются общеизвестными уравнениями, где наиболее значимыми являются законы, изложенные в формулах Бете-Блоха [276], которая описывает удельные потери кинетической энергии на ионизацию среды заряженными частицами и определяются следующим образом:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n_e Z^2 e^4}{m_e v^2} \left(\ln \frac{2m_e v^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \delta - U \right), \quad (2.8)$$

где dE/dx – определяет потерю энергии E на единицу пройденного пути x , n_e – представляет собой плотность свободных электронов в среде, Z — заряд проходящей частицы, e – элементарный электрический заряд, m_e – масса электрона, v – скорость частицы, I – средний ионизационный потенциал среды ($I=13,5 \times Z \times 1,6 \times 10^{-12}$), β — относительная скорость частицы в сравнении со скоростью света ($\beta = v/c$), а параметры δ и U корректируют поправки на эффекты плотности материала и связанности внутренних электронов (K и L-оболочки) соответственно.

Энергетические ионизационные потери возникающие, когда электрон проходит через материал, описываются также уравнением Бете-Блоха [276]. В этой формуле учитывается

взаимодействие двух электронов, включая их одновременное отклонение траекторий и обменное квантово-механическое воздействие, обусловленное их идентичным состоянием:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi n_e e^4}{m_e v^2} \left(\ln \frac{m_e v^2 T_e}{2I^2 (1-\beta^2)} - \ln 2 \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2 \right) + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2} \right)^2 - \delta \right), \quad (2.9)$$

где $-dE/dx$ – это скорость потери энергии на единицу пути; n_e – плотность свободных электронов в веществе; e – это заряд электрона; m_e – масса электрона; v – скорость электрона; T_e – описывает релятивистскую кинетическую энергию электрона; I – средний ионизационный потенциал; β – скорость электрона, выраженная в единицах скорости света; δ – коррекция, учитывающая плотность материала (поправка на плотность).

Когда энергия протонов опускается ниже 2 МэВ, точность применения формулы Бете-Блоха уменьшается, в связи с этим для вычислений в данном энергетическом диапазоне в программном комплексе GEANT4 применяются параметрические модели, которые разработаны на основе экспериментальных наблюдений.

Программирование с использованием объектно-ориентированной методологии, применяемой в комплексном подходе, обеспечивает высокую степень ясности в представлении разнообразных компонентов программных моделей. К примеру, методика, с помощью которой осуществляется расчет сечений взаимодействия, выполнена независимо от метода их последующего использования. Это обеспечивает удобство в модификации и дополнении взаимодействий, необходимых для определенного эксперимента [279].

GEANT4 представляет собой комплект библиотек и классов, которые используются для описания различных элементов компьютерного моделирования:

1. Класс G4ParticleDefinition используется для определения основных свойств частицы, таких как её масса, спин, возможные пути распада и другие параметры. Для моделирования динамических атрибутов частицы, например, её энергии, импульса, поляризации и других, применяется класс G4DynamicParticle [280].

2. Создание первичных частиц осуществляется с помощью класса G4PrimaryGeneratorAction. Этот класс предоставляет функционал для определения типа, характеристик, а также конфигурации исходного пучка частиц. С его помощью пользователь может конкретизировать, например, энергетический спектр, начальное направление и точку старта каждой частицы. Дополнительно можно управлять геометрией пучка, настраивая такие параметры, как распределение по интенсивности или форма сечения пучка, что позволяет

моделировать как узкие фокусированные потоки, так и расширенные источники излучения, имитируя разнообразные экспериментальные условия.

3. Механизм взаимодействия частиц регулируется через класс `G4PhysicsList`. Этот класс задает набор доступных частиц и допустимых физических процессов, с которыми они могут участвовать во взаимодействиях. Учёт множества факторов делает процесс создания комплексного набора физических процессов затруднительным, в силу чего обычно применяются заранее разработанные пакеты, адаптированные под конкретные задачи. Эти стандартные пакеты процессов облегчают задачу пользователя, предоставляя сбалансированный набор взаимодействий, таких как электромагнитные, сильные и слабые ядерные взаимодействия, а также десятки других редких процессов, что позволяет проводить симуляции для широкого спектра физических исследований, от высокоэнергетической физики до медицинской физики и инженерии [280].

4. Класс `G4Event` представляет собой структуру, которая хранит подробности о каждом отдельном событии в ходе симуляции. Класс `G4Step` предоставляет доступ к детализированной информации о каждом из шагов во время моделирования прохождения частицы. Это включает параметры, такие как пройденная дистанция, потери энергии и взаимодействия, происходящие на данном этапе. В дополнение к этому, для систематического сбора и организации данных о треках частиц и их взаимодействиях, используются классы `G4Track` и `G4TrackingManager`.

5. Определение геометрической структуры системы обеспечивает класс `G4DetectorConstruction`. Он предоставляет инструменты для разработки виртуальной модели физического объекта, включая все характерные особенности, например, габариты, материалы, взаимное расположение элементов и прочее. Класс позволяет имитировать физическую обстановку экспериментальной установки или детектора очень точно. Это помогает наладить правильное взаимодействие частиц с окружением, что особенно значимо для анализа траекторий, энергии их рассеивания и многих других характеристик частиц, а также для проектирования детекторных систем с учётом их оптических, электрических и механических свойств [280].

6. Конструирование материалов для геометрической модели. В `GEANT4` пользователи обладают обширными возможностями для создания необходимых материалов, поскольку платформа позволяет синтезировать материалы, начиная с уровня элементарных частиц, используя класс `G4Element`. Исходя из этих элементов, затем формируются сложные материалы. Платформа предлагает несколько методов для создания материалов: они могут быть скомпонованы для формирования молекул или же представлены в виде смеси элементов с точно заданными пропорциями по массе или объему. Также доступно определение оптических свойств, таких как показатель преломления, коэффициенты поглощения или рассеяния излучения, и

тепловых характеристик, например, теплопроводности, плотности и удельной теплоемкости [280].

7. Конфигурация чувствительных зон в геометрической модели, где происходит сбор данных о движении частиц при их взаимодействиях. Для этого предусмотрен класс `G4SensitiveDetector`, который позволяет назначать определенные области геометрии как чувствительные детекторы. При входе частицы в такую область активируется механизм отслеживания её параметров, таких как энергия, направление и точка столкновения. В дополнение к отслеживанию, можно настроить сбор данных о вторичных частицах, возникающих в результате их взаимодействий, позволяя получать полную картину событий, происходящих в чувствительных областях системы.

8. В наборе инструментов GEANT4 предусмотрены функции для визуального отображения геометрических конструкций и траекторий частиц в процессе симуляции. Для этого могут быть использованы различные графические системы, включая OpenGL, OpenInventor, HepRep, DAWN, VRML, RayTracer и ASCII Tree.

Приведенные выше аспекты являются ключевыми элементами процедуры компьютерного моделирования в GEANT4 и связаны с конкретными классами, предназначенными для их реализации. Однако, данная платформа также включает в себя множество дополнительных инструментов и функций, которые позволяют углубленное моделирование физических явлений, обработку и анализ собранных данных, расширенную настройку симуляционных параметров и поддержку пользовательского программного кода для решения специализированных задач.

В рамках данной работы, при моделировании в GEANT4 принимались во внимание различные физические процессы, которые описаны в основных физических наборах: `G4EmStandart.Physics_options3`, `G4HadronElastic.Physics`, `G4Hadron.PhysicsINCLXX`, `QGSP_BIG_EMY`. Сюда входят ионизация среды, многократное рассеивание, генерация тормозного излучения, упругие и неупругие потери энергии и другие явления. Чтобы оценить концентрацию атомов, которые были первоначально выбиты в результате этих взаимодействий, в GEANT4 использовалась модифицированная формула Кинчина-Пиза [277].

Формула Кинчина-Пиза представляет собой один из фундаментальных методов для расчёта количества дефектов в кристаллах, вызванных радиационным воздействием. Она была разработана для простых материалов и прямо применяется к элементарным веществам или простым соединениям. При работе со сложными соединениями, содержащими четыре элемента, прямое использование этой формулы становится неприменимым без определённых модификаций и допущений, так как в её основе лежит предположение об однородной структуре материала и равномерном распределении энергии между атомами после радиационного воздействия.

Чтобы адаптировать формулу Кинчина-Пиза для расчёта концентрации пар Френкеля у сложных соединений, необходимо учитывать следующие аспекты. Во-первых, в сложных соединениях атомы различных элементов имеют разные пороговые энергии смещения. Следовательно, нужно определить средневзвешенную энергию смещения для всего соединения, учитывая процентное содержание каждого элемента и его индивидуальную пороговую энергию. Во-вторых, в таких соединениях структура может быть далека от идеальной из-за различий в размерах и массах атомов, что влияет на распространение радиационного повреждения. Поэтому модель должна включать факторы, учитывающие структурную неоднородность. На основе вышеуказанных параметров формула Кинчина-Пиза может быть адаптирована путём введения коэффициентов, которые корректируют расчётные значения для учёта сложности структуры и различий в энергиях смещения. Но, в любом случае результирующие значения нужно рассматривать только в первом приближении.

Применение комплекса GEANT ограничено из-за того, что в нем нет алгоритмов для моделирования процессов диффузии и межмолекулярных и межатомных взаимодействий, которые имеют важное значение при моделировании влияния радиации на структуры микро- и наномасштаба. Решение данных задач может быть переложено на пакеты программ молекулярной динамики.

2.8.2 Пакет COMSOL Multiphysics

Comsol Multiphysics [281] - мощный инструмент для моделирования и анализа физических процессов, широко применяемый в научных и инженерных исследованиях. Платформа сочетает гибкость математического моделирования с удобной визуализацией и интерфейсом, доступным даже для неспециалистов в области компьютерного моделирования. Наряду с обширным набором предустановленных модулей, охватывающих различные области физики, Comsol обладает модулем волновой оптики, который позволяет детально исследовать оптические системы и процессы на волновом уровне.

Модуль волновой оптики [282] в Comsol Multiphysics предназначен для моделирования и анализа процессов взаимодействия излучения с материалами в оптическом диапазоне. Он позволяет учитывать волновые свойства света, такие как интерференция, дифракция, поляризация и нелинейные оптические эффекты. Этот модуль идеально подходит для проектирования и анализа фотонных кристаллов, волоконных и интегральных оптических устройств, метаматериалов, а также для исследования взаимодействия излучения с наночастицами.

Основные возможности модуля:

1. Моделирование распространения излучения: в модуле волновой оптики реализованы уравнения Максвелла в частотной области, что позволяет моделировать распространение излучения в различных средах, включая анизотропные и нелинейные материалы.

2. Работа с поляризацией света: учитывается поляризация света, что критично для точного моделирования фотонных устройств, в которых поляризационные эффекты играют ключевую роль.

3. Моделирование дифракционных решеток и фотонных кристаллов: в модуле реализованы инструменты для моделирования и анализа дифракционных решеток и фотонных кристаллов, включая расчет запрещенных зон и мод направленного распространения излучения.

4. Анализ многомасштабных задач: модуль позволяет анализировать задачи, в которых важно учитывать многомасштабность процессов – от взаимодействия излучения с наночастицами до распространения излучения в крупномасштабных оптических системах.

Модуль волновой оптики Comsol Multiphysics предлагает пользователям инструменты научных исследований и разработок в области оптики и фотоники. Его применение охватывает широкий спектр задач от фундаментальных исследований взаимодействия излучения с веществом до прикладного проектирования и оптимизации оптических компонентов и систем [283]. Сочетание гибкости, мощности и доступности делает Comsol незаменимым инструментом для специалистов в области волновой оптики.

2.9 Выводы по второй главе

1. Описаны технологии, использованные для синтезирования порошков оксида цинка различной морфологии, включая полые частицы, а также частиц в форме шара, звезды и цветка. Представлены результаты синтеза двуслойных частиц из оксида цинка и диоксида кремния.

2. Описаны конструкции и принципы работы различных приборов и установок, предназначенных для регистрации оптических спектров и других характеристик материалов до и после их облучения протонами и электронами.

3. Описаны экспериментальные методы, которые эффективно применимы для анализа процессов деградации оптических свойств различных морфологий частиц оксида цинка, в том числе полых, в форме шара, звезды и цветка, а также двухслойных частиц оксида цинка и диоксида кремния. Эти исследования позволяют осуществлять разработку материалов с повышенной стойкостью к радиационному воздействию, что крайне важно для их использования в условиях воздействия заряженных частиц космического пространства.

ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

3.1 Оптические свойства иерархически структурированных частиц оксида цинка

Исследование спектров диффузного отражения в диапазоне длин волн от 300 до 2500 нанометров, дает возможность детально анализировать и сравнивать оптические характеристики иерархически структурированных порошков оксида цинка. Эти исследования позволяют не только разграничить свойства иерархически структурированных частиц с точки зрения их оптических параметров, но и оценить их стойкость к радиационному воздействию заряженных частиц космического пространства, что возможно реализовать по спектрам наведенного/индуцированного поглощения.

Из анализа спектров диффузного отражения (рисунок 3.1) выявлено, что край основного поглощения для исследуемых образцов пигментов ZnO различных типов практически одинаков. Это относится к спектрам отражения не только для исходных микро- и нанопорошков, но также и для специфических форм пигментных частиц, включая полые, шарообразные, звездообразные и цветочнообразные структуры (в дальнейшем будем кратко обозначать данные типы частиц как: микро, нано, полые, шар, звезда и цветок). Коэффициент отражения микропорошка оказывается выше, чем у наноструктурированных образцов, в диапазоне длин волн от края основного поглощения до ближней инфракрасной области. Это снижение коэффициента отражения у наноструктурированных образцов может определяться увеличением количества дефектов ZnO, обусловленных высокой удельной поверхностью, что приводит к увеличению числа полос поглощения и их интенсивности. Эффективность рассеяния, ожидаемо должна значительно варьироваться в зависимости от распределения частиц пигмента по размерам [288]. Однако простое увеличение числа отражений от первичной поверхности и многократного рассеяния не находит однозначного объяснения в данном контексте из-за сложности объекта, когда микрочастица состоит из множества наночастиц.

Поглощение в ближней инфракрасной области (БИК) спектров обусловлено свободными электронами и хемосорбированными газами. Механизм, лежащий в основе данного явления, связан с переходами свободных электронов на непрерывные энергетические уровни в зоне проводимости, что приводит к формированию степенной зависимости коэффициента поглощения от длины волны, известной как хвост Урбаха. Эта зависимость является характерной не только для данного материала, но и наблюдается в ряде полупроводниковых соединений. Кроме того, в спектрах отражения ρ_{λ} выделяются определенные полосы, связанные с

хемосорбированными газами, особенно с ОН-группами, находящимися в характерных областях длин волн 1430, 1780, 1940 и 2270 нм [286].

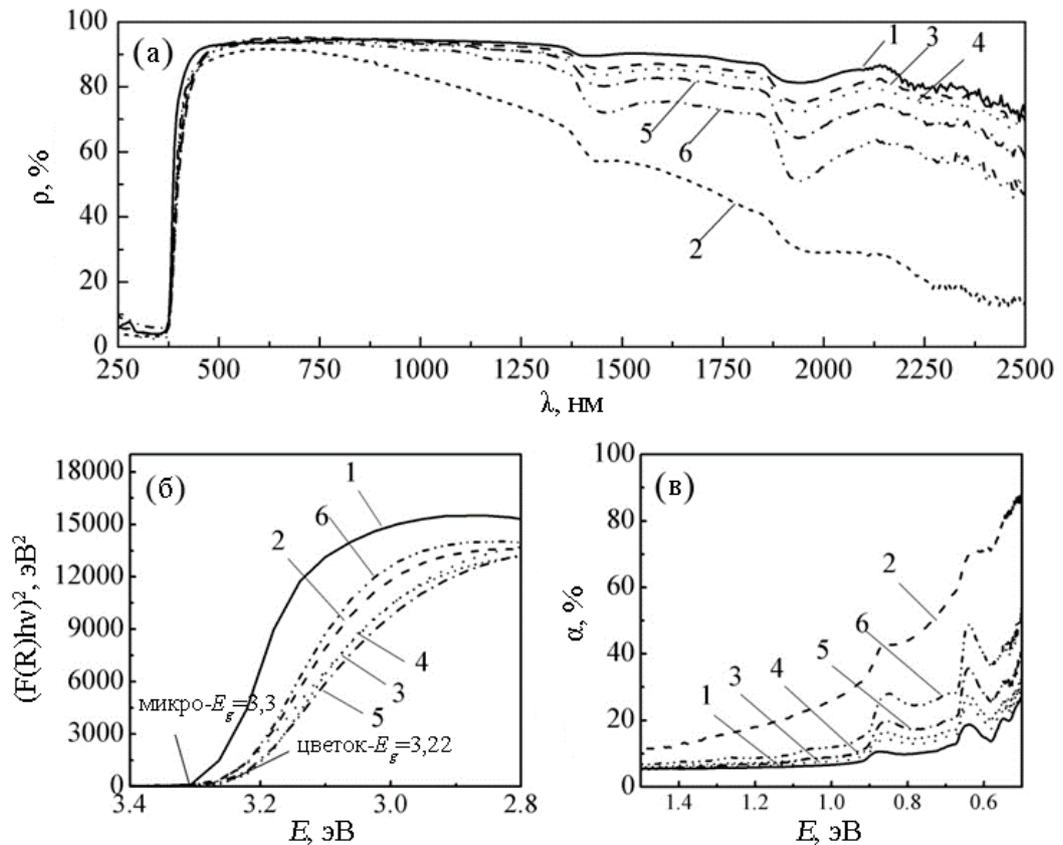


Рисунок 3.1 – Спектры диффузного отражения (а), область графика Тауца (край фундаментального поглощения) (б) и спектры поглощения в БИК-области (в) частиц ZnO типа микро- (1), нано- (2), шар (3), полые (4), цветок (5), звезда (6)

Изучение ширины запрещенной зоны дает возможность оценить воздействие формы частиц на процессы, протекающие в электронной подсистеме, которые вызваны искажениями структуры материала. Ширина оптической запрещенной зоны порошков, полученная из анализа спектрального отражения с использованием интегрирующих сфер, может быть определена по методу Кубелки-Мунка и его модификациям для исследования различных типов оптических электронных переходов (в том числе прямо разрешенных и запрещенных, а также косвенно разрешенных и запрещенных) [285].

В ходе расчетов для частиц ZnO типа микро и цветок, ширина запрещенной зоны составила $E_g = 3,3$ эВ и $3,22$ эВ соответственно (рисунок 3.1 б). Ширина запрещенной зоны других исследованных образцов, в том числе наночастиц ZnO, составляет $3,25$ эВ, что также попадает в этот диапазон. Наблюдаемые различия в значениях ширины запрещенной зоны можно объяснить вариациями в размере частиц, оказывающих влияние на зонную структуру через механизм

квантового конфайнмента [289, 290]. Значения ширины запрещенной зоны для микро- и наночастиц, а также для других образцов получены с использованием метода спектроскопии диффузного отражения и рассчитаны по формуле, следующей из графического метода Тауца [291, 292].

Спектр поглощения полученный вычитанием коэффициента отражения из 100% ($\alpha_E = 100\% - \rho_E$) для всего диапазона, включает полосы поглощения, характерные для хемосорбированных газов и поглощение свободными носителями заряда (рисунок 3.1 (в)). Регистрируемые области полос поглощения соответствуют дефектам, ненасыщенным и разорванным связям на поверхности частиц, указывая на их структурные изменения. Анализируя и сравнивая данный результат со значениями удельной поверхности этих частиц, можно заметить аналогичные зависимости. Тем не менее, частицы с наибольшей удельной поверхностью – наночастицы, имеют меньшие площади полос поглощения хемосорбированных газов, но высокую концентрацию свободных носителей заряда. Исходя из этого можно сделать вывод, что наночастицы обладают более дефектной структурой по сравнению с наноструктурированными аналогами, что, в свою очередь, влияет на их первоначальные оптические характеристики.

3.2 Радиационная стойкость иерархически структурированных частиц оксида цинка

Исследуя спектры диффузного отражения ρ_E пигментов ZnO, подвергшихся воздействию протонного излучения, обнаружили, что интенсивность отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах снижается для всех анализируемых образцов. Это наблюдение подтверждается путем анализа, проведенного как в процессе облучения (*in situ*), так и после облучения (*ex situ*), что показано на рисунке 3.2 (а) и (б). Процент отражения при энергии фотонов в 3 эВ (что соответствует длине волны 413 нм), измеренный непосредственно в процессе облучения, составляет 42% для микрочастиц, 30% для полых частиц, в то время как для прочих образцов этот показатель равен приблизительно 20%. Измерения, выполненные в условиях *ex situ* (на открытом воздухе через 16 часов после завершения облучения), выявили незначительное повышение коэффициента отражения, не превышающее 2%, для указанного диапазона энергии фотонов. Следует также отметить, что в ближней инфракрасной (БИК) области после облучения было зафиксировано понижение коэффициента отражения относительно исходных спектров и спектров, полученных *ex situ*, что продемонстрировано на рисунке 3.2 (а).

Облучение протонами вызывает оптическую деградацию в образцах оксида цинка которые различаются по форме и размеру. Это изменение в спектральных свойствах отражения $\Delta\rho_E$, отображает радиационно-индуцированные модификации в спектрах поглощения. Данные изменения выявляются путем вычитания спектров после воздействия радиации из спектров,

полученных для образцов до их облучения, при этом ключевые параметры, такие как пропускание и рассеяние материала, остаются неизменными, как показано на рисунках 3.2 (в) и (г). В указанных спектрах наблюдается непрерывная полоса индуцированного поглощения, с выраженным максимумом в видимой и УФ. Важно отметить, что положение пика максимальной интенсивности $\Delta\rho$, которое отражает индуцированное поглощение, меняется в зависимости от типа частиц: в спектре микрочастиц наблюдается пик на уровне 2,95 эВ, для частиц шар и нано- на уровне 2,88 эВ, полые частицы на уровне 2,85 эВ, тогда как частицы в форме звезды и цветка показывают максимальное поглощение при 2,78 эВ.

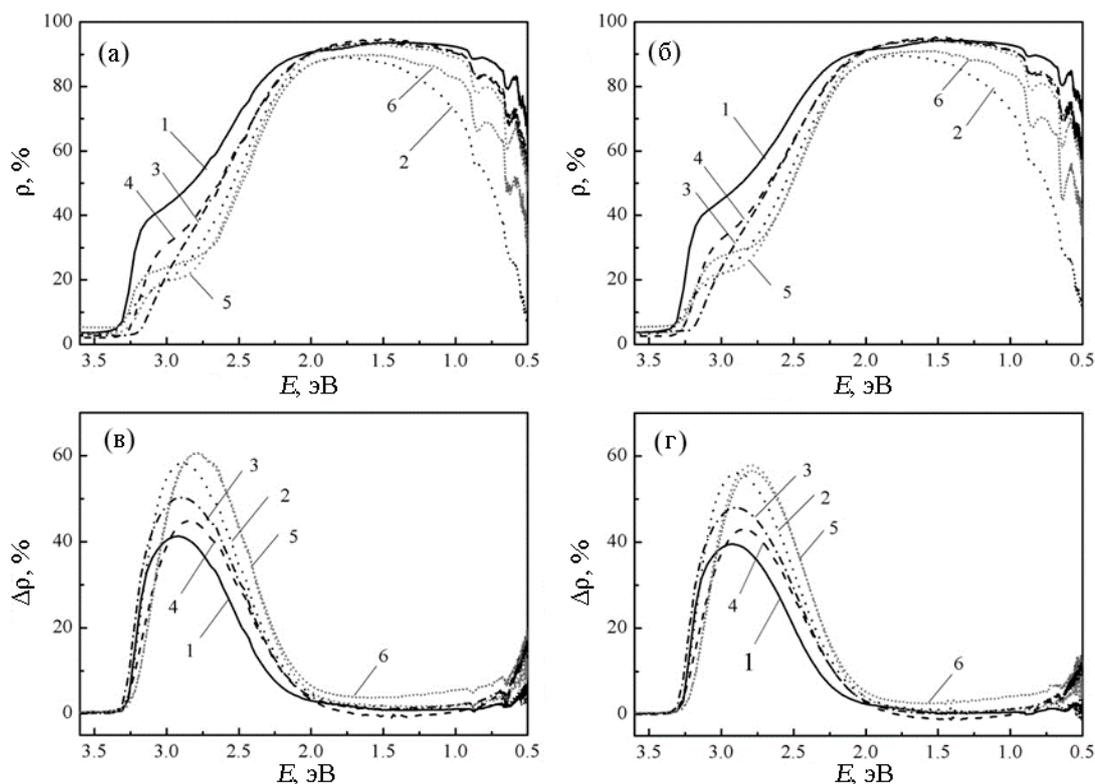


Рисунок 3.2 – Спектры диффузного отражения (а, б) и разностные спектры диффузного отражения (в, г) частиц оксида цинка различной формы после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, измеренные *in situ* (а, в) и *ex situ* (б, г) частиц типа микро- (1), нано- (2), шар (3), полые (4), цветок (5), звезда (6)

Этот сдвиг в положении максимума полосы поглощения тесно связан с размером запрещенной зоны для данных частиц: для микрочастиц запрещенная зона равна 3,3 эВ, тогда как для частиц в форме цветка эта величина составляет 3,22 эВ. Величина запрещенной зоны для остальных частиц находится в этом диапазоне. Такая корреляция подчеркивает влияние структурных и размерных характеристик частиц на их оптические свойства в условиях воздействия радиации.

Интенсивность полос индуцированного облучением поглощения имеет определённую однородность между измерениями, проведенными как во время воздействия (*in situ*), так и после него (*ex situ*), составляя для микрочастиц, полых частиц и частиц типа шар около 39%, 43-44% и 48% соответственно. В свою очередь, изменения в спектральном коэффициенте отражения для наночастиц, а также частиц типов звезда и цветок колеблются в пределах 56-59% для измерений, проведённых *in situ*, и 55-57% – для данных, полученных *ex situ*. Данный разброс интенсивностей между различными типами частиц тесно связана с распределением радиационных дефектов, таких как междоузлия цинка (Zn_i), вакансии цинка (V_{Zn}), междоузлия кислорода (O_i) и вакансии кислорода (V_O) в различных зарядовых состояниях, которые имеют различную способность к поглощению излучения в различных спектральных областях.

Поглощение ультрафиолетового излучения осуществляется за счёт центров, связанных с междоузлиями цинка (Zn_i) [294-296], а поглощение в видимом спектре благодаря вакансиям цинка (V_{Zn}), междоузлиям кислорода (O_i), вакансиям кислорода (V_O) и связанным с ними комплексам типа $V_{Zn}-O_i$ и $V_{Zn}-H$, которые формируются в процессе внедрения водорода в кристаллическую решётку оксида цинка [296-298].

Разложения разностных спектров на индивидуальные полосы поглощения (рисунок 3.3) подтверждают эти предположения и позволяют сделать вывод о том, что значительную долю поглощения составляют междоузельные ионы цинка Zn_i' , вакансии кислорода V_O'' , а также вакансии цинка V_{Zn}' и V_{Zn}'' . Спектры $\Delta\epsilon$ нанопорошков, подвергшиеся протонному облучению, близки с микропорошками, однако наночастицы характеризуются повышенной интенсивностью дефектных полос. Независимо от размера частиц, полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ имеют относительно низкую интенсивность, что указывает на их принадлежность междоузельному кислороду O_i' и O_i^X , а также кислородным вакансиям V_O^X .

После облучения, анализируя спектры образцов в БИК области *in situ*, мы наблюдаем усиление поглощения, вызванное так называемым хвостом Урбаха. Однако, когда дело доходит до хемосорбированных газов, их интенсивность поглощения оказывается ниже, чем у образцов, измерения которых проводились *ex situ*. Обследование образцов при воздействии воздушной среды выявило снижение поглощения свободными носителями заряда и одновременный рост поглощения хемосорбированными газами. Это связано с частичной регенерацией поверхностных дефектов через реакции с атмосферным кислородом. Значительные изменения, типичные для структурированных в форме звезды и цветка частиц, подтверждают, что влияние характеристик формы на оптические свойства после облучения является ключевым. Среди всех изученных образцов, оказалось, что спектр наночастиц имеет наибольшее поглощение в БИК-диапазоне как до, так и после облучения, при оценке абсолютных величин поглощения.

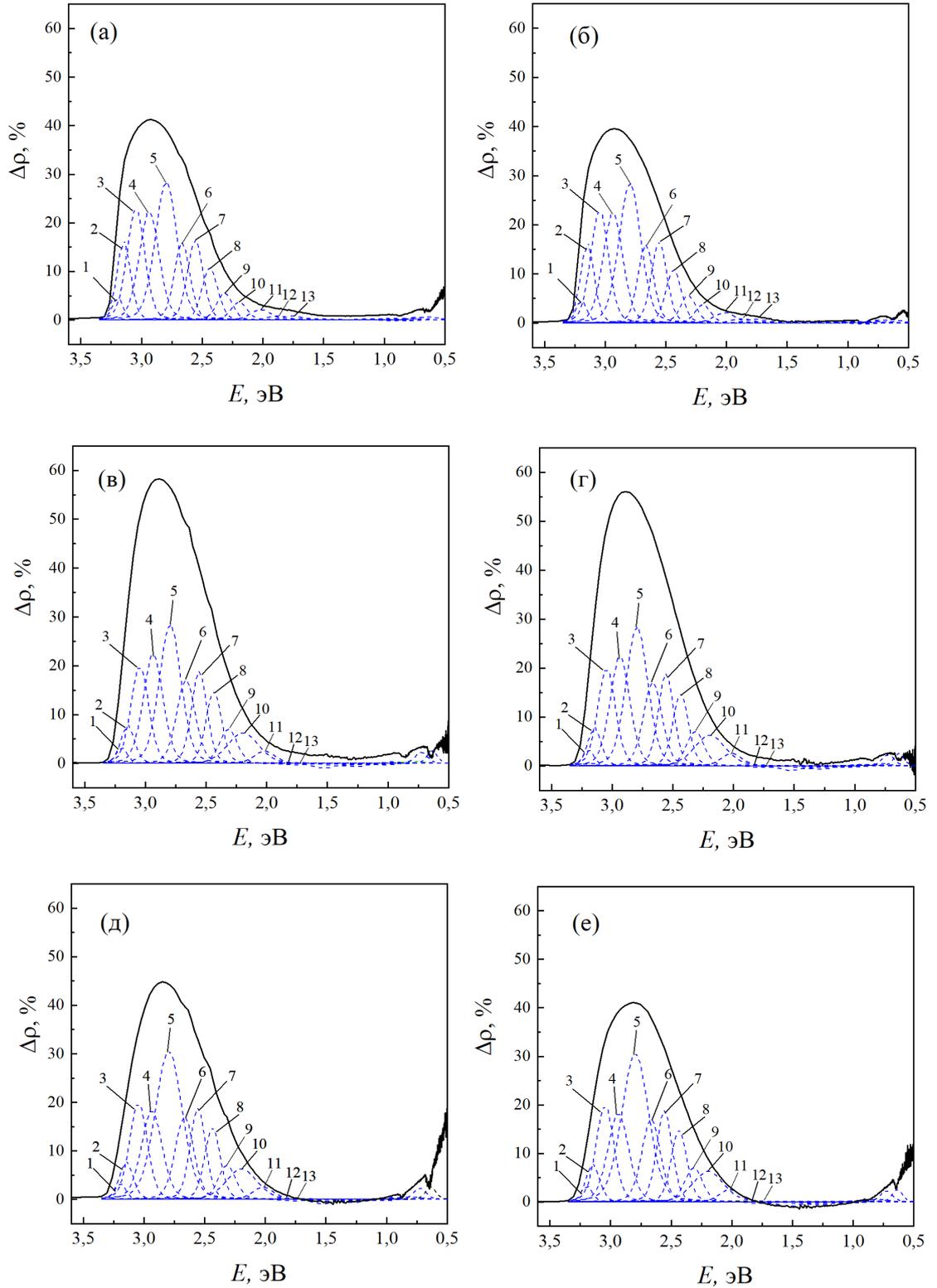


Рисунок 3.3– Разностные спектры диффузного отражения микро- (а, б), nano- (в, г), полых (д, е) частиц оксида цинка после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, измеренное *in situ* (а, в, д) и в остаточном вакууме *ex situ* (б, г, е). Разложение спектров на элементарные полосы, эВ: 1 – 3,2 (Zn_i^{t}), 2 – 3,15 (Zn_i^{r}), 3 – 3,05 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{r}}$), 4 – 2,95 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{r}}$), 5 – 2,8 (Zn_i^{r}), 6 – 2,67 ($\text{V}_{\text{O}}^{\text{r}}$), 7 – 2,56 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{r}} - \text{Zn}_i^{\text{r}}$), 8 – 2,45 ($\text{V}_{\text{O}}^{\text{r}}$), 9 – 2,32 (O_i^{r}), 10 – 2,2 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{X}}$), 11 – 2,02 (неидентифицированные), 12 – 1,88 (O_i^{r}), 13 – 1,76 (неидентифицированные)

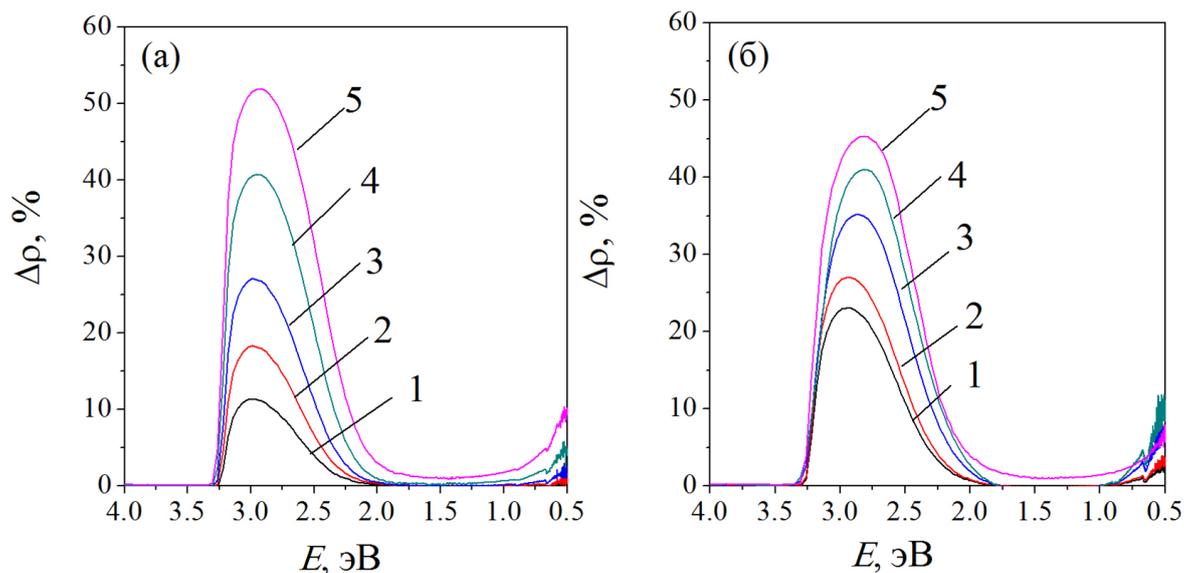


Рисунок 3.4 – Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (а) и полых частиц ZnO (б) после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом: 5×10^{14} (1), 1×10^{15} (2), 2×10^{15} (3), 5×10^{15} (4), 1×10^{16} cm^{-2} (5)

В разностных спектрах диффузного отражения микрочастиц ZnO и полых частиц ZnO после их облучения протонами с энергией 100 кэВ при флюенсах от 5×10^{14} до 1×10^{16} cm^{-2} (рисунок 3.4) наблюдаются закономерности изменения оптических свойств при деградации под действием облучения. Из анализа спектров видно, что на начальных этапах облучения, при низких значениях флюенса, в полых частицах ZnO более выражена деградация оптических свойств по сравнению с микрочастицами. Однако с увеличением флюенса полые частицы проявляют большую радиационную стойкость, чем микрочастицы ZnO. Это может быть связано с особенностями структуры полых частиц, которая способствует перераспределению энергии от воздействия протонов и снижению радиационных повреждений при высоких флюенсах.

Для оценки эффективности формирования центров окраски использовали интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s . Чтобы подтвердить информацию об этих специфических поглощающих центрах, было выполнено сравнение фотолюминесцентных свойств поглощающих центров (спектры ФЛ), поскольку фотолюминесценция оказывается мощным инструментом, позволяющим выявить качественное содержание дефектов в материале.

На рисунке 3.5 представлены спектры ФЛ оксида цинка с частицами разнообразных форм до и после их облучения протонами. Для образцов порошка ZnO, стимулированные ультрафиолетовым лазером при нормальной комнатной температуре, наблюдается эмиссионная характеристика экситонной полосы примерно на длине волны 390 нм. Это излучение находится в области близкой к краю проводимости и вызвано А-экситоном.

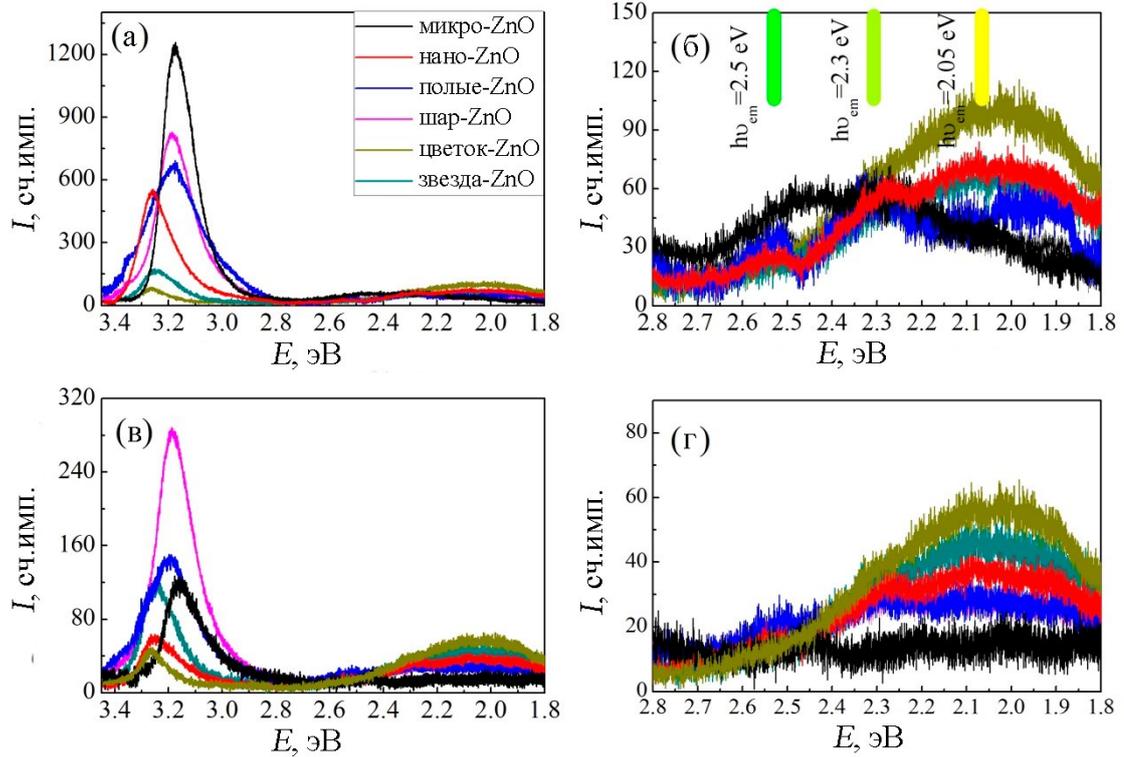


Рисунок 3.5 – Фотолуминесценция частиц оксида цинка различной формы до (а, б) и после (в, г) облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Изменения в спектрах ФЛ частиц оксида цинка обусловленные их формой, в основном касаются положения и интенсивности экситонных эмиссионных полос. При низкой температуре, около 10 К, длинноволновая ультрафиолетовая (UVA) полоса проявляет чётко выраженную структуру, вызванную репликами LO-фононов свободных экситонов первого, второго и третьего порядков [299-301]. Это смещение полосы варьируется от 3,18 эВ (390 нм) для микрочастиц, полых частиц и части типа шар до 3,25 эВ (381 нм) для наночастиц и частиц в форме звезды и цветка, зафиксированное при комнатной температуре. Отмечено, что спектр микрочастиц показывает наивысшую интенсивность в экситонной полосе. В случае полых частиц в этом же диапазоне присутствует более широкая эмиссионная полоса, интенсивность которой на 48% меньше по сравнению с микрочастицами. Спектр частицы типа шар обладают высокой интенсивностью излучения (800 а.е.), но для микрочастиц это значение на 34% меньше. В то же время, для наночастиц и частиц в форме звезды и цветка, интенсивность уменьшается на 56%, 86% и 93% соответственно, подчеркивая значительное влияние формы и размера на фотолуминесцентные характеристики частиц ZnO.

Энергетический уровень возбужденного состояния молекулы заметно выше энергии необходимой для межзонного (между валентной и зоной проводимости) перехода в

макроскопическом полупроводнике. Это предполагает наличие спектра размеров (от наночастиц до частиц со сложной структурой типа звезда или цветок), в ограниченном диапазоне которых энергия возбуждения электронов может последовательно увеличиваться от меньшего к большему значению. Другими словами, уменьшение размеров частиц полупроводниковых наноструктур приводит к сдвигу полосы поглощения в сторону больших частот. Наглядно это выражается в синем сдвиге экситонной поглощающей полосы с уменьшением размеров полупроводниковых наночастиц, демонстрируя квантовый размерный эффект.

Снижение интенсивности экситонной полосы в наноструктурированных частицах обусловлено кратковременным существованием экситона и его рассеиванием на поверхности частицы. Это явление связано с модификацией квантовых состояний в зависимости от размера частиц, что, в свою очередь, вызвано улавливанием экситона локализованными состояниями на поверхности. К тому же повышенное наличие кислорода, нарушающего стехиометрию в оксидных наночастицах, также может существенно способствовать уменьшению времени жизни экситонов.

В спектре поглощения в видимом диапазоне регистрируется зеленая полоса эмиссии для микрочастиц, полых, а также частиц типа шар и звезда показывают сопоставимую интенсивность излучения. Отличие замечено у частиц типа цветок, где интенсивность этой полосы оказывается в два раза выше, чем у их аналогов. Для наночастиц, характерно смещение данной полосы к области более длинных волн – эффект известный как красное смещение. Такое смещение коррелирует с увеличением числа дефектов в анионной подрешетке наночастиц ZnO.

Механизмы люминесценции, которые были предложены в различных научных работах [182, 187, 302-304], можно описать с помощью схем энергетических переходов. Генерация световых квантов может осуществляться в разнообразных диапазонах спектра: от ультрафиолетового до красного цвета в видимой части спектра. Это разнообразие цветов эмиссии связано с многообразием процессов перехода свободных зарядовых носителей к уровням дефектов внутри запрещенной зоны или от других дефектных уровней к зоне проводимости (CB).

В наблюдаемых спектрах фотолюминесценции полосы, располагающиеся в фиолетовой и синей частях спектра, характеризуются относительно низкой интенсивностью. Фиолетовое и синее излучение связывают с переходами из состояний Zn_i в валентную зону ($Zn_i \rightarrow VB$ [35]), а также с расширенными переходами $Zn_i \rightarrow VB$ [302]. Голубое излучение, в свою очередь, может быть результатом переходов из зоны проводимости вакансии цинка ($CB \rightarrow V_{Zn}$ [306]). Наиболее яркие полосы в фотолюминесцентных спектрах некоторых образцов в видимом диапазоне лежат в области энергий 2,6-1,8 эВ и разделяются на три подполосы: зеленую (2,56-2,46 эВ), желто-зеленую (2,32-2,22 эВ) и желтую (2,26-1,8 эВ), зависящую от формы частиц. Эти полосы могут быть отнесены к различным переходам, включая $CB \rightarrow V_O$ [307], $Zn_i \rightarrow V_O$ [306] и $CB \rightarrow V_{Zn}$ [309,

310] для первой полосы. Вторая полоса может быть вызвана переходами таких типов, как $CB \rightarrow O_i$ [305, 306, 310], $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ [184, 167, 311], $CB \rightarrow V_O$ [308, 309] или $V_O \rightarrow VB$ [184]. Третья подполоса может быть связана с комплексом с кислородным дефектом (O_i -дефектом) [308, 311].

Результаты, полученные с использованием гибридного функционала плотности, указывают на то, что оборванные связи изолированных дырочных состояний на атомах Zn могут быть связаны с эмиссионным пиком при 2,41 эВ, в то время как оборванные связи изолированных электронных состояний на атомах O приводят к эмиссионному пику при 1,49 эВ. Однако дырочный переход $V_{Zn}^{2-} \rightarrow V_{Zn}^-$ может вызывать к эмиссию при 1,37 эВ, в то время как переход $V_O^+ \rightarrow V_O$ не связан с зеленой полосой, возможная эмиссия наблюдается только при 0,62 эВ [296].

Также могут быть зафиксированы полосы оранжевого и красного излучения, которые выходят за пределы нашего спектрального диапазона. Глубокие акцепторные уровни, образованные V_{Zn}^- , могут быть ответственны за красную эмиссию ($V_{Zn}^- \rightarrow V_{Zn}^{2-}$) с максимумом ФЛ около 1,6 эВ [312]. Однако, полоса при 1,75, 1,65 и 1,37 эВ могла быть вызвана $V_{Zn}-Zn_i$ [313, 314] и/или $CB \rightarrow V_O^+$ [315, 316]. В целом, фиолетовая, синяя и красная полосы могут быть ассоциированы с катионной подрешеткой, а зеленая и желтая полосы – с анионной подрешеткой.

Интенсивность эмиссионных полос как в УФ, так и в видимой частях спектра уменьшается под действием протонного облучения. Это уменьшение может быть обусловлено явлением концентрационного тушения, которое происходит из-за рассеивания фотонов излучения на радиационно-индуцированных дефектах. Некоторые из этих дефектов одновременно выступают как центры поглощения и излучения. Подобные процессы тушения изучались при воздействии протонов и электронов на микрочастицы ZnO [317]. Выявлено, что в спектрах частиц типа шар более высокая интенсивность эмиссионных полос после облучения в сравнении с другими видами порошков. Учитывая сложность спектральных полос в УФ и видимой областях, наиболее подходящим параметром для их анализа и сравнения является площадь этих полос.

Значительное сокращение ультрафиолетовой эффективной площади спектральной полосы для микропорошков с 204,4 до 30,2 эВ·а.е., что соответствует уменьшению на 85%. В видимом диапазоне площадь полосы уменьшается с 32,3 до 13,2 эВ·а.е., что эквивалентно сокращению на 65%. Тушение экситонной полосы в случае наночастиц достигает 85%, тогда как для полых частиц и частиц типа шар наблюдается уменьшение эффективной площади на 77% и 62% соответственно. Самое меньшее сокращение площади полосы происходит у частиц, имеющих тип цветков и звезда, где уменьшение составляет 42% и 30% соответственно.

Тушение полосы, связанной с анионной подрешетки, наиболее сильно появляется у наночастиц и частиц типа цветков, где уровень поглощения достигает 45% и 43% соответственно. В то же время, для полых частиц и частиц типа шар наблюдается более мягкое уменьшение интенсивности – порядка 30-33%. Эти данные говорят о том, что концентрация дефектов,

способствующая генерации световых квантов, в полых частицах оказывается на существенно меньшем уровне по сравнению с микрочастицами. Вероятнее всего, в микрочастицах происходит процесс критического скопления дефектов, задействованных в излучении фотонов, что способствует их поглощению и приводит к повышению уровня тушения. Отсутствие достаточного пространства для аккумуляции таких дефектов в наноструктурированных частицах делает эффект тушения менее выраженным.

Чтобы выяснить, как облучение и влияние размера частиц воздействуют на химическую структуру ZnO в катионной и анионной подрешетке, были проанализированы спектры фотоэлектронной спектроскопии с рентгеновским излучением (РФЭС) для цинка 2p и кислорода 1s, используя образцы микро-, nano- и полых частиц ZnO, результаты которого представлены на рисунке 3.6.

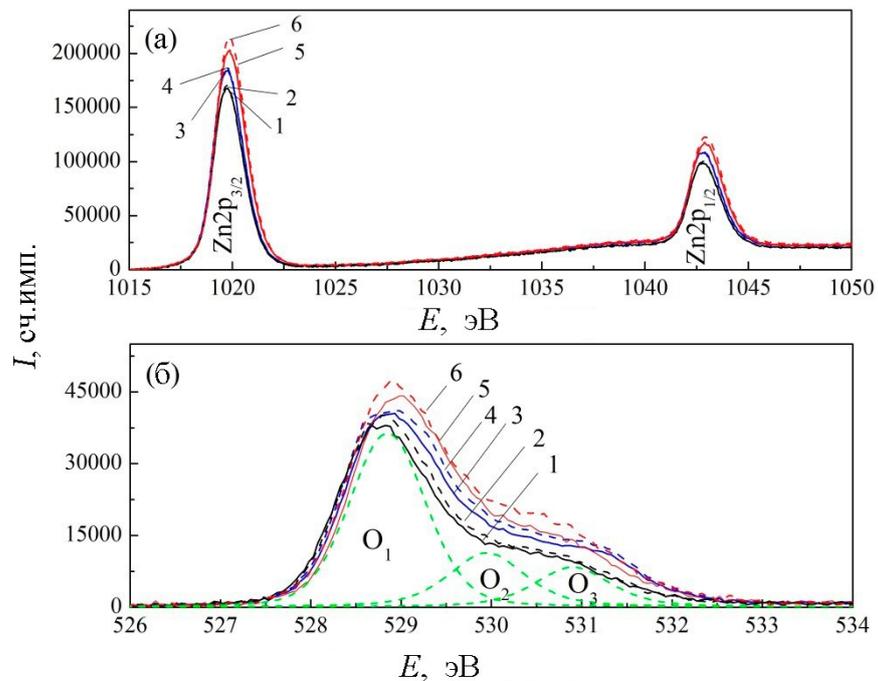


Рисунок 3.6 – РФЭС-спектры Zn 2p (а) и O 1s (б) спектры микро-(1,2) полых (3,4) и нанопорошков ZnO (5,6) до (1, 3, 5) и после (2, 4, 6) воздействия протонов

В спектрах РФЭС для Zn 2p наблюдаются два симметричных пика с энергией связи 1020,8 эВ (Zn 2p_{3/2}) и 1042,8 эВ (Zn 2p_{1/2}), что свидетельствует о присутствии единственного валентного состояния цинка [318-320]. Облучение протонами не вызывает заметного изменения в интенсивности или положении этих пиков, в то время как увеличение площади поверхности образцов (в случае nano- и полых частиц) приводит к усилению обоих пиков. Спектры кислорода 1s эффективно описываются с помощью трех гауссовых кривых, как показано на рисунке 3.6 (б).

Определяемые центры пиков примерно на 528,9 эВ (O_1), 529,9 эВ (O_2) и 530,9 эВ (O_3) ассоциируются с ионами O_2' в кристаллической решетке ZnO, при этом ионы O_2' находятся в участках с дефицитом кислорода, например, вблизи междоузлия цинка (Zn_i) и вакансий кислорода (V_O) [321-323]. Пик O_3 связан с кислородом, хемосорбированным на поверхности ZnO в виде гидроксильных групп или адсорбированных молекул CO_2 , H_2O или O_2 . Таким образом, изменения в площади под этими пиками до и после облучения могут служить индикатором химических состояний кислорода на поверхности микро-, нано- и полых частиц ZnO.

Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) проведенных образцов по сравнению со спектрами исходного ZnO выявил заметное усиление интенсивности пиков O_1 , O_2 и O_3 . В случае наночастиц ZnO увеличение интенсивности этих пиков было особенно выражено. Для пика O_1 возрастание площади у полых и наночастиц составило 4-8% по сравнению с микрочастицами, тогда как для пиков O_2 и O_3 – 13-25%. Влияние протонного облучения привело к увеличению площади пиков O_1 , O_2 и O_3 для полых и микрочастиц на примерно 5-8%, в то время как для наночастиц увеличение составило 7% и 20%. При этом форма частиц оказывает наибольшее влияние на формирование кислородных вакансий и хемосорбированных гидроксильных групп, однако под воздействием протонов наблюдаются менее значительные изменения в образовании этих дефектов. Спектры, полученные после облучения электронами, оставались неизменными по сравнению с исходными образцами, подобное наблюдалось и при измерении спектра отражения после облучения электронами в условиях воздуха (*ex situ*).

Качественные изменения спектров отражения, зафиксированные *in situ* после электронного облучения для всех видов порошков, проявляют сходство (рисунок 3.7). Наблюдаемые спектры наведенного поглощения, индуцированы радиационно-образованными дефектами в результате воздействия электронов. В данных спектрах 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. Интенсивность этой широкой полосы возрастает пропорционально увеличению флюенса электронов. Характер кривой пика изменяется: на длинноволновом крае пик имеет ребристый наклон, в то время как на коротковолновом конце наклон становится более крутой.

В случае наночастиц наблюдалось уменьшение спектра в диапазоне от 3,2 до 2,9 эВ при низких дозах облучения, эффект, которого исчезал с повышением флюенса электронов. Это может быть обусловлено восстановлением дефектов, существовавших до облучения, таких как междоузельный цинк с положительным зарядом Zn_i^+ или Zn_i^{++} . Учитывая высокую удельную поверхность наночастиц, ожидается, что концентрация междоузельных ионов цинка будет высока, что подтверждает анализ методом РФЭС. Похожее уменьшение энергии было зафиксировано и

для полых частиц. Захват электрона во время облучения способствует нейтрализации дефектов ($Zn_i^{\cdot}/Zn_i^{\cdot\cdot} + e^- \rightarrow Zn_i^X/Zn_i^{\cdot}$), приводя к отсутствию центра поглощения.

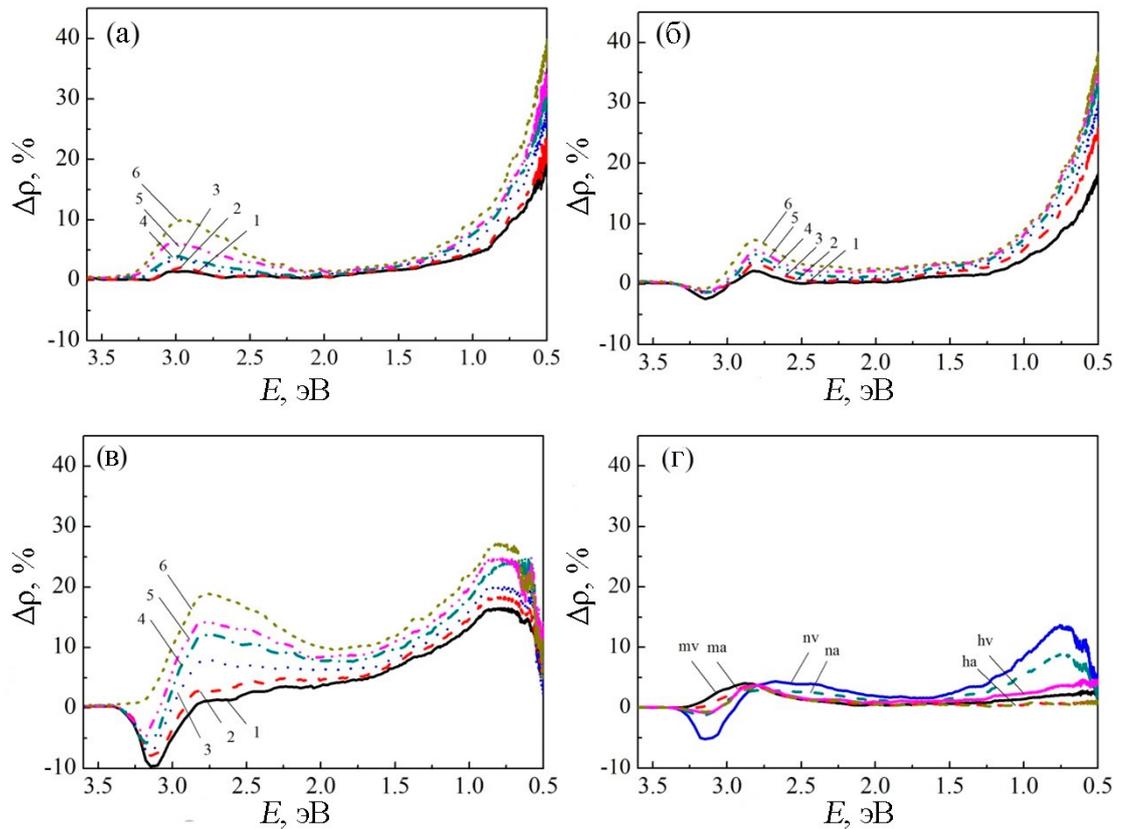


Рисунок 3.7 – Разностные спектры диффузного отражения микро- (а), полых (б), наночастиц (в) частиц оксида цинка после облучения электронами с энергией 30 кэВ с флюенсом $0,5$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 7 (6) $\times 10^{16}$ $см^{-2}$, измеренные на месте, а также измеренные в остаточном вакууме (микро (mv), нано (nv), полые (hv)) и на воздухе (микро (ma), нано (na), полые (ha)) (г)

Центры поглощения и эмиссии тесно связаны с глубиной расположения дефектных уровней внутри запрещенной зоны полупроводника. Энергетические уровни донорных дефектов, связанных с междоузельным цинком, находятся неподалеку от зоны проводимости, и их положения отражены следующим образом: для Zn_i^{\cdot} – 3,2 эВ, для $Zn_i^{\cdot\cdot}$ – 3,15 эВ, а для Zn_i^{\cdot} – 2,8 эВ (таблица 3.1 [284]). Такая полоса поглощения, наблюдаемая в ультрафиолетовой области, может указывать на переход дырок из валентной зоны к донорным междоузельным уровням цинка. В этом контексте, поглощение в указанной области спектра дает возможность определить концентрацию междоузельных атомов цинка, что находит подтверждение в данных, полученных при исследовании фотолюминесценции.

Таблица 3.1 – Энергия полос поглощения (эВ) донорных и акцепторных дефектов в оксиде цинка [289]

Донорные дефекты	Энергия полосы поглощения, эВ	Акцепторные дефекты	Энергия полосы поглощения, эВ
Zn_i^+ (междоузельный цинк в тетраэдрическом основании)	3,2	V_{Zn}'' (дважды отрицательная цинковая вакансия)	3,05
Zn_i^{++} (дважды положительный междоузельный цинк)	3,15	V_{Zn}' (отрицательная цинковая вакансия)	2,95
Zn_i^{\cdot} (положительный междоузельный цинк)	2,8	O_i'' (дважды отрицательный междоузельный кислород)	2,32
V_O^{++} (дважды положительная кислородная вакансия)	2,67	V_{Zn}^X (нейтральная цинковая вакансия)	2,2
V_O^{\cdot} (положительная кислородная вакансия)	2,45	O_i' (отрицательный междоузельный кислород)	1,88
V_O^X (нейтральная кислородная вакансия)	1,05	O_i^X (нейтральный междоузельный кислород)	0,73

Полосы поглощения в синей и голубой частях спектра могут быть вызваны присутствием отрицательно заряженных радиационных дефектов. Наблюдаемые полосы проявляют себя наиболее заметно в спектрах индуцированного поглощения после воздействия электронного облучения, и их интенсивность увеличивается пропорционально флюенсу облучения. Такое поглощение может быть связано с перемещением электронов с глубинных акцепторных уровней в зону проводимости, что обусловлено вакансиями цинка на уровнях энергии $V_{Zn}'' - 3,05$ эВ и $V_{Zn}' - 2,95$ эВ. Вероятное присутствие поглощения, ассоциированного с донорными уровнями, такими как $V_O^X - 1,05$ эВ, $V_O^{\cdot} - 2,45$ эВ, $V_O^{++} - 2,67$ эВ, находит отражение в данных фотолюминесценции, учитывая Стоксов сдвиг. Основываясь на оценке интенсивности поглощения около 2,8-2,5 эВ для микро-, наночастиц и полых частиц (рисунок 3.7 (а, б, в)), можно утверждать, что высшей интенсивностью поглощения обладают наночастицы и микрочастицы, а за ними следуют полые частицы. Следовательно, низкое содержание заряженных вакансий цинка и кислорода, как правило, характерно для полых частиц.

Полосы поглощения в зелёной и жёлтой области, соответствуют энергиям в 2,5-2,1 эВ. Особенностью данного интервала является возможность поглощения излучения дефектами анионной подсистемы кристаллической решетки. В частности, эффекты поглощения наблюдаются для дефектов, расположенных в энергетическом зазоре между валентной и проводящей зонами т.е. в середине запрещённой зоны, а также и ближе к валентной зоне: O_i'' с энергией 2,32 эВ, O_i' с энергией 1,88 эВ, O_i^X с энергией 2,28 эВ, O_{Zn} с энергией 2,38 эВ, V_O^X с энергией 1,05 эВ.

Анализ спектральных данных по индуцированному поглощению излучения выявил, что данные энергетические полосы дефектов проявляют значительно большую интенсивность при исследовании наночастиц и полых частиц в сравнении с микрочастицами. Данное явление, вероятно, обусловлено деформацией решётки, которая является следствием размерных эффектов. Так, изменение размеров частиц приводит к модификации их структурных и электронных свойств, что, в свою очередь, может сильно влиять на способность материала поглощать свет в определённых областях спектра.

Процессы поглощения в оранжевой и красной частях спектра, объясняемые наличием определённых электронных переходов в структуре вещества такими как вакансия цинка V_{Zn}^X с энергией 2,2 эВ, а также переходы заряженных частиц между различными дефектами, как V_O-Zn_i и $V_{Zn}-O_i$, а ещё последовательности переходов между глубокими уровнями таких дефектов как $V_{Zn}^X \leftrightarrow V_{Zn}' \leftrightarrow V_{Zn}''$, $O_i^X \leftrightarrow O_i' \leftrightarrow O_i''$, $V_O^X \leftrightarrow V_O' \leftrightarrow V_O''$, а также взаимодействие между этими дефектными комплексами вносят вклад в поглощение излучения в указанных областях.

Интересным является наблюдение выдающегося пика при 0,8 эВ в БИК-области у наночастиц. Этот пик проявляет более высокую интенсивность по сравнению с УФ диапазоном. Данное явление можно объяснить формированием комплексов дефектов из отрицательно заряженных кислородных дефектов на поверхности и вакансии цинка внутри наночастицы. В наведённых спектрах поглощения как микрочастиц, так и полых частиц можно заметить наличие изогнутого хвоста с закруглённым максимумом, который характеризуется как хвост Урбаха. Интенсивность этого хвоста напрямую зависит от концентрации свободных носителей заряда, возникающих в результате облучения.

После того как облучённые порошки были подвергнуты выдержке в вакууме при давлении 10 Па на протяжении 18 часов, наблюдалось заметное улучшение их способности отражать свет, что демонстрирует рисунок 3.7 (г). Наблюдается заметное различие в спектрах между наночастицами и частицами большего размера, включая микрочастицы и полые частицы. Эти изменения можно объяснить наличием поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне и отрицательным поглощением в диапазоне от 3,28 до 2,92 эВ.

Проведение измерений в атмосферных условиях показывает, что интенсивность полосы для наночастиц уменьшается в два раза, тогда как для микро- и полых частиц фиксируется практически полное восстановление до исходного состояния. Однако для всех типов частиц сохраняется энергетическая полоса поглощения около 2,87 эВ. Присутствие этой полосы может быть связано с не восстановившимися отрицательно заряженными вакансиями цинка, поскольку кислородные вакансии в большинстве своем должны восстанавливаться.

Изучение спектров поглощения индуцированного излучения позволяет нам выявить различия в эффективности поглощения солнечной энергии различных облученных образцов. То

есть, в зависимости от того, какие именно спектры поглощения проявляются в образцах после воздействия на них излучения, можно определить, насколько сильно изменилась способность этих образцов поглощать солнечную энергию. Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения, обозначаемое как $\Delta\alpha_s$, является характеристикой радиационной стойкости материалов. Этот параметр можно рассчитать путем вычитания значений α_{s0} до облучения из значений α_{s1} после облучения, т.е. $\Delta\alpha_s = \alpha_{s1} - \alpha_{s0}$. Это соотношение позволяет количественно оценить, насколько изменилась способность материала поглощать солнечную энергию в результате воздействия на него различных видов излучений, чем и обеспечивается возможность определения его радиационной стойкости.

Результаты расчета эффективности поглощения солнечной энергии, свидетельствуют, что наилучшими начальными оптическими характеристиками обладают микрочастицы, демонстрируя наименьшее из всех измеренных значений α_s , которое равно 0,141. Это говорит о том, что среди исследованных образцов порошков микрочастицы наиболее эффективно отражают солнечный свет, вместо того чтобы поглощать его.

Для других типов частиц величина поглощения солнечной энергии распределяется следующим образом: частицы в форме шаров показывают значение 0,156, полые частицы имеют показатель 0,166, а частицы типа цветков – 0,167. Это позволяет упорядочить их по возрастающей способности поглощать солнечную энергию. Наибольшее поглощение солнечной энергии наблюдается у частиц, имеющих форму звезд, и у наночастиц, причем их начальные оптические характеристики оказываются менее выгодными, с показателями соответственно 0,183 и 0,254. Это указывает на то, что такие частицы в большей степени поглощают солнечный свет, в отличие от других типов частиц, что может быть критичным для терморегулирующих покрытий.

Проведя анализ изменения способности к поглощению солнечной энергии *in situ* до и после воздействия протонного облучения, как показано на рисунке 3.8 (а), в микрочастицах наблюдается наименьшее увеличение данного показателя, составляющее $\Delta\alpha_s = 0,071$. В то же время, частицы со структурой типа звезда выделяются наиболее значительным изменением поглощения, равным $\Delta\alpha_s = 0,131$, что на 45% превышает показатель для микрочастиц. Частицы с полый структурой показывают результаты, аналогичные микрочастицам с незначительным отклонением в 0,005, что составляет увеличение всего на 6% по сравнению с микрочастицами. Тогда как частицы в форме шара и наночастицы отмечаются увеличением поглощения на 25-32% по отношению к микрочастицам, что подчеркивает их более высокую чувствительность к воздействию протонного облучения. Частицы типа цветков занимают промежуточное положение в этом ряду.

В результате проведенного анализа изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения можно сделать вывод о том, что максимальную устойчивость перед

протонным излучением имеют образцы микро- и полых частиц. В отличие от них прочие разновидности частиц подвержены более значительному влиянию радиационного воздействия, проявляющемуся в быстром ухудшении их оптических характеристик. Такое различие связано с формированием в их структуре обширного количества радиационно-индуцированных дефектов.

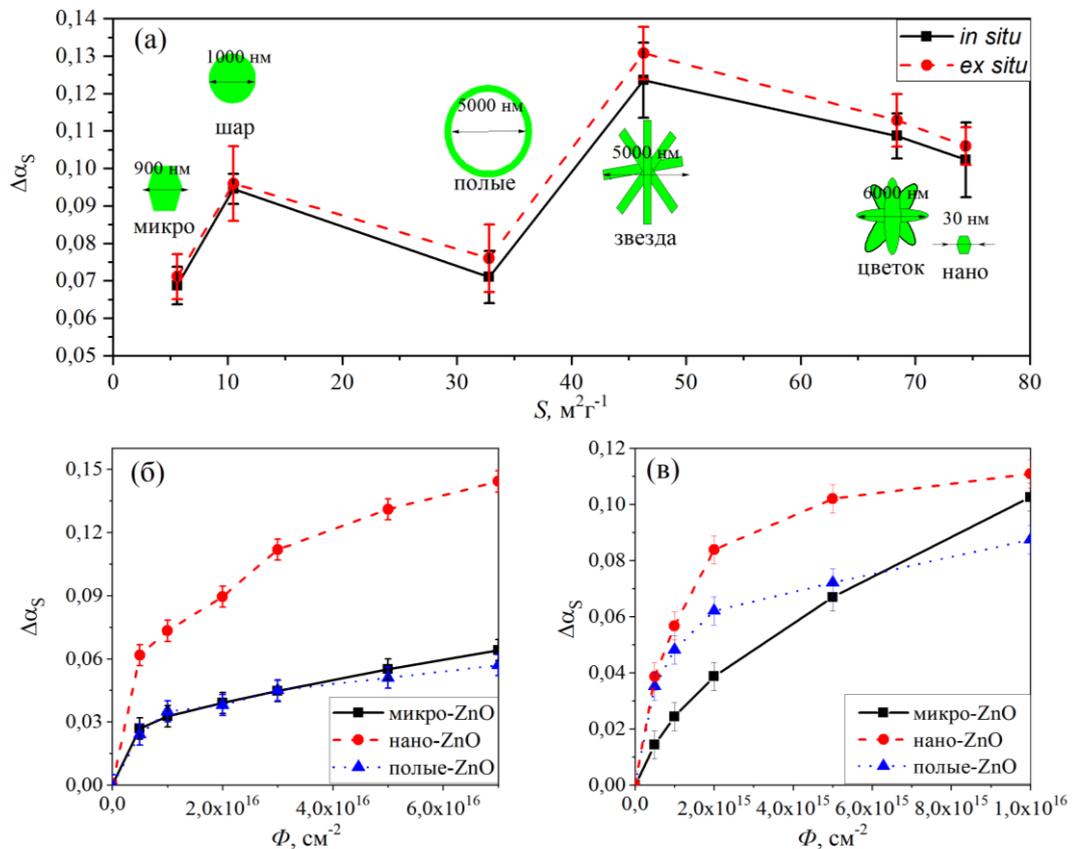


Рисунок 3.8 – Зависимость изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения: - от удельной поверхности и формы частиц ZnO после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (а); - от флюенса электронов с энергией 30 кэВ (б); - от флюенса протонов с энергией 100 кэВ (в) различных типов частиц.

Примечательным является тот факт, что в полых частицах наблюдается меньший уровень оптической деградации. Это обстоятельство можно объяснить отсутствием внутреннего объема, который мог бы стать местом формирования дефектов, а также благодаря рекомбинации поверхностных дефектов в тонком слое сферы.

Анализируя воздействие электронного облучения на спектр поглощения солнечной энергии, было выявлено, что с ростом числа электронов на единицу площади (флюенса) до значения в $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, изменение интенсивности поглощения солнечной энергии, $\Delta\alpha_s$, возрастает до 0,057 для образцов с полыми частицами и доходит до 0,064 и 0,144 для микро- и наночастиц соответственно, как показано на рисунке 3.8 (б). При флюенсе в $\Phi = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ в

спектрах нанопорошков наблюдается самое высокое значение изменения поглощения – 0,061, в то время как микро- и полые частицы показывают значения $\Delta\alpha_s$ 0,027 и 0,024 соответственно. Когда флюенс находится в диапазоне от 1×10^{16} до 5×10^{16} см⁻², самые значительные изменения поглощения солнечного излучения зафиксированы у нанопорошков, для которых $\Delta\alpha_s$ меняется в пределах от 0,073 до 0,131. При этом микро- и полые частицы показывают увеличение изменения поглощения 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, изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$, возрастает до 0,087 для образцов с полыми частицами и доходит до 0,102 и 0,110 для микро- и наночастиц соответственно (рисунок 3.8 (в)). При флюенсе $\Phi = 5 \times 10^{14}$ см⁻² наблюдается самое высокое значение изменения коэффициента поглощения нанопорошков и полых частиц – 0,038 и 0,035 соответственно, в то время как для микрочастиц $\Delta\alpha_s = 0,014$. В диапазоне от 1×10^{15} до 5×10^{15} см⁻², самые значительные изменения коэффициента поглощения зафиксированы у нанопорошков, для которых $\Delta\alpha_s$ меняется в пределах от 0,056 до 0,102. При этом микро- и полых частиц изменения составляют от 0,024 до 0,066 и от 0,048 до 0,072 соответственно.

Зависимости $\Delta\alpha_s$ от флюенса, отражают процесс аккумуляции радиационных дефектов, который может быть аппроксимирован функцией распределения Вейбулла [324]. Процесс включает две стадии: первая, вызвана с быстрым ростом числа поверхностных радиационных дефектов, вторая, более медленная, обусловлена радиолизом кристаллической решетки. Обе стадии достигают своего предельного насыщения, определяемого равенством образованных и релаксированных дефектов.

Исследуя динамику изменений под воздействием электронного излучения, можно отметить наличие особенности на рисунке 3.8 (б), связанной с наночастицами. Около значений флюенса 2×10^{16} см⁻² наблюдается заметный излом кривой, который предположительно указывает на разделение двух механизмов накопления радиационных дефектов. В то время как для микрочастиц, вероятно, два процесса тесно связаны, и при больших флюенсах процесс накопления только усиливается. В то же время для полых частиц, наблюдается распад, что может быть связано с ограниченностью пространства внутри самих полых частиц для формирования дефектов, в то время как основной процесс накопления дефектов сконцентрирован в приповерхностной области.

Исследуя влияние времени экспозиции порошков в условиях остаточного вакуума по сравнению с воздействием на открытом воздухе после их облучения (таблица 3.2), можно обнаружить снижение интенсивности $\Delta\alpha_s$, что объясняется процессом самовосстановления образовавшихся при облучении дефектов. В случае нанопорошков, после облучения с

последующей выдержкой в вакууме, значение $\Delta\alpha_s$ уменьшается на 86%, тогда как для микрочастиц наблюдается снижение от 0,064 до 0,012, на 81%.

Таблица 3.2 – Изменение $\Delta\alpha_s$ от времени первичной выдержки в вакууме и вторичной на воздухе после электронного облучения различных типов порошков ZnO

t , час	микро-ZnO	нано-ZnO	полые-ZnO
0	0,06409	0,14420	0,05700
12	0,01235	0,04076	0,01000
24	0,00833	0,02785	0,00500

Особенное внимание заслуживает поведение полых частиц: выдержка их в вакууме после облучения приводит к значительному уменьшению значения $\Delta\alpha_s$ – около 82%. Это указывает на то, что низкое атмосферное давление способствует эффективному восстановлению центров поглощения, вызванных радиационным воздействием, и особенно заметно влияют на процессы отжига дефектов в различных типах порошков.

Восстановление дефектов на воздухе после воздействия вакуума происходит менее интенсивно. Это объясняется тем, что большая часть дефектов, которые сохраняются на длительный срок после облучения в вакууме, становятся стабильными и практически не восстанавливаются при атмосферном давлении. Уменьшение значений $\Delta\alpha_s$ на воздухе происходит в следующей последовательности: 54% для наночастиц, 42% для микрочастиц, 90% для полых частиц. Из этих данных следует, что наибольшее восстановление (в относительных процентах) исходных оптических свойств наблюдается у полых частиц.

Из анализа спектров $\Delta\rho_E$ микрочастиц измененные непосредственно *in situ*, после воздействия электронного облучения и разложенные на индивидуальные полосы поглощения соответствующей природы (рисунок 3.9 а), было установлено, что в поглощении излучения в БИК-области значительную роль играют две основные формы дефектов в структуре оксида цинка. Это междоузельные ионы цинка Zn_i' , и вакансии цинка V_{Zn}' . Именно они вносят основной вклад в поглощение, которое можно связать как со свободными носителями заряда, так и с центрами поглощения, ассоциированными с газами, адсорбированными на поверхности частиц. Помимо этого, установлено, что выдержка образцов в условиях остаточного вакуума (рисунок 3.9 б) привело к заметным изменениям в их спектральных характеристиках. Поглощение, вызванное свободными носителями заряда, полностью исчезло, что само по себе представляет большой интерес для дальнейшего анализа механизмов переноса заряда в этих материалах. Кроме того, наблюдалось заметное снижение интенсивности абсорбционных полос, ассоциированных с дефектами Zn_i' и V_{Zn}' , на 67% и 48% соответственно.

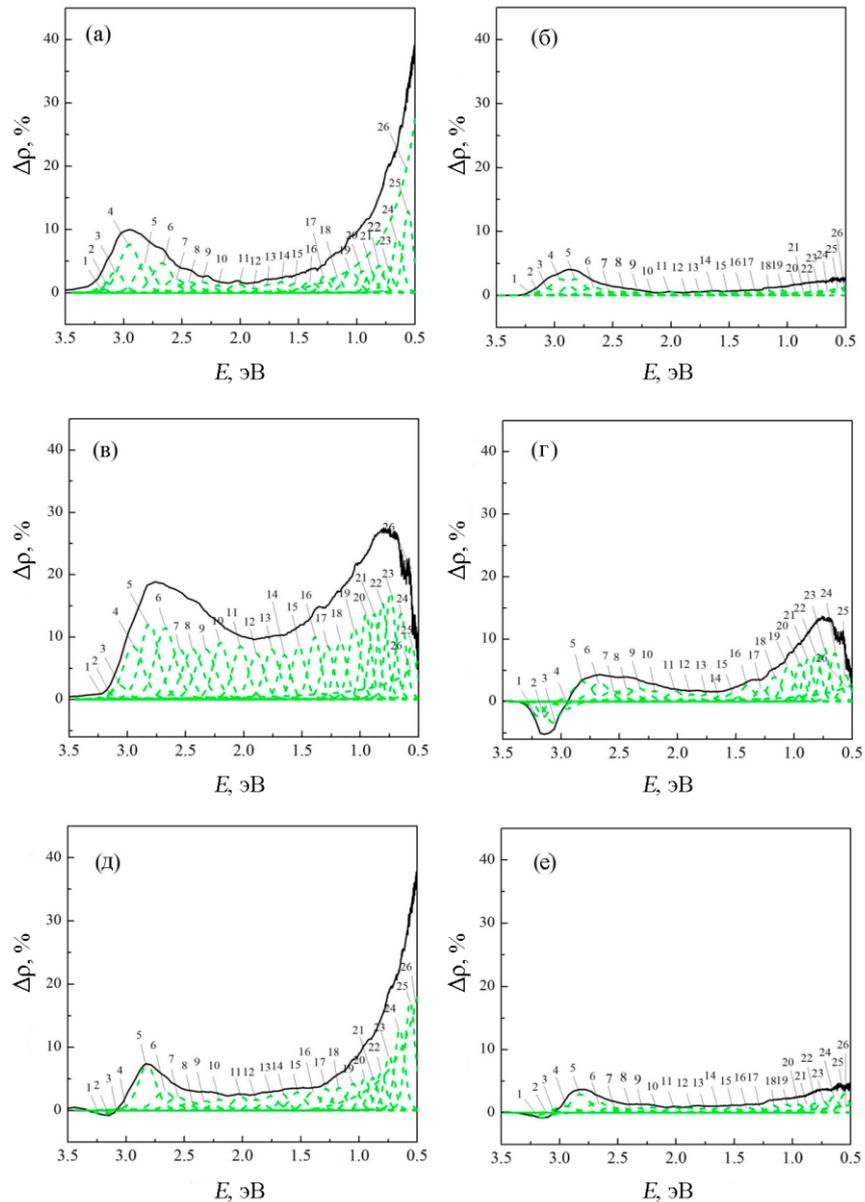


Рисунок 3.9 – Разностные спектры диффузного отражения микро- (а, б), нано- (в, г), полых (д, е) частиц оксида цинка после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, измеренное *in situ* (а, в, д) и в остаточном вакууме *ex situ* (б, г, е). Разложение спектров на элементарные полосы, эВ: 1 – 3,2 (Zn_i^{I}), 2 – 3,15 (Zn_i^{II}), 3 – 3,05 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{I}}$), 4 – 2,95 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{II}}$), 5 – 2,8 (Zn_i^{III}), 6 – 2,67 ($\text{V}_{\text{O}}^{\text{I}}$), 7 – 2,56 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{II}} - \text{Zn}_i^{\text{III}}$), 8 – 2,45 ($\text{V}_{\text{O}}^{\text{II}}$), 9 – 2,32 (O_i^{I}), 10 – 2,2 ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\text{X}}$), 11 – 2,02 (неидентифицированные), 12 – 1,88 (O_i^{II}), 13 – 1,76 (неидентифицированные), 14 – 1,65 ($\text{O}_i^{\text{I}} - \text{V}_{\text{O}}^{\text{I}}$), 15 – 1,53 (неидентифицированные), 16 – 1,4 (неидентифицированные), 17 – 1,28 ($\text{O}_i^{\text{I}} - \text{V}_{\text{O}}^{\text{II}}$), 18 – 1,17 ($\text{V}_{\text{O}} - \text{Zn}_i$), 19 – 1,05 ($\text{V}_{\text{O}}^{\text{X}}$), 20 – 0,95 (неидентифицированные), 21 – 0,86 (OH^-), 22 – 0,81 (неидентифицированные), 23 – 0,74 (O_i^{X}), 24 – 0,64 (OH^-), 25 – 0,55 (OH^-), 26 – свободные носители заряда

Изучение спектров поглощения наночастиц оксида цинка разложенные на индивидуальные полосы поглощений (рисунок 3.9 в) выявило, что основной вклад в поглощение

приносят дефекты, ассоциированные с ионами цинка Zn_i^{\cdot} и кислорода $Vo^{\cdot\cdot}$, а также с междузельным кислородом и гидроксильными группами, в то время как вклад свободных носителей заряда остаётся низким. Если подвергнуть наночастицы оксида цинка экспонированию в условиях остаточного вакуума (рисунок 3.9 г), наблюдается снижение концентрации поглощающих центров в широком диапазоне спектра. Сравнение данных центров поглощения для структурных дефектов, таких как $Zn_i^{\cdot\cdot}$, $V_{Zn}^{\prime\prime}$ и V_{Zn}^{\prime} , с данными для образцов, не подвергшихся облучению, показывает восстановление этих центров, что ведет к появлению отрицательных значений в спектрах индуцированного поглощения. Следует отметить, что концентрация дефектов Zn_i^{\cdot} и $Vo^{\cdot\cdot}$ уменьшается соответственно на 72% и 74%. При этом, восстановление дефектов в ближней инфракрасной области спектра достигает примерно 45-50%. При воздействии электронного излучения на полые частицы, выявлено, что главные механизмы поглощения энергии связаны с ионами цинка Zn_i^{\cdot} , а также с присутствием свободных носителей заряда (рисунок 3.9 д). Благодаря увеличенной площади поверхности полых частиц, в этих структурах индуцируется формирование гидроксикислотных групп, подобно тому, что наблюдается и в случае наночастиц. После пребывания в условиях остаточного вакуума количество этих групп уменьшается на 85%, а уровень свободных носителей заряда снижается на 90% (рисунок 3.9 е). Отмечается, что концентрация дефектов в катионной подрешетке уменьшается на 50-60%, и этот процесс усиливается при отжиге, что приводит к переходу интенсивности в отрицательную зону спектра.

Анализ всех спектров (рисунок 3.9) показывает изменения преимущественно в области низких интенсивностей для комплексных дефектов и тех, которые связаны с анионной подрешеткой. Обнаружено, что концентрация наведенных дефектов при электронном облучении выше в наноструктурированных материалах по сравнению с микрочастицами. Это расхождение скорее всего связано с высоким уровнем кислорода внутри полых частиц и общим избытком кислорода в наночастицах, обусловленных их высокой нестехиометричностью.

На рисунке 3.10 (а) представлены результаты сравнения спектров наведенного поглощения до и после применения электронного излучения и воздействия вакуума. Это сравнение дает представление о количестве дефектов, которые были восстановлены в течение определенного времени. Из анализа спектров следует, что для наночастиц характерна наибольшая степень восстановления дефектов после облучения. В случае полых и микрочастиц, восстановление дефектов происходит сравнительно на одном уровне в энергетическом диапазоне выше 2,5 эВ. Несмотря на то, что изменения в УФ-диапазоне менее выражены для микрочастиц, в полых частицах восстановление дефектов ионной подрешетки происходит несколько менее эффективно по сравнению с микро- и наночастицами.

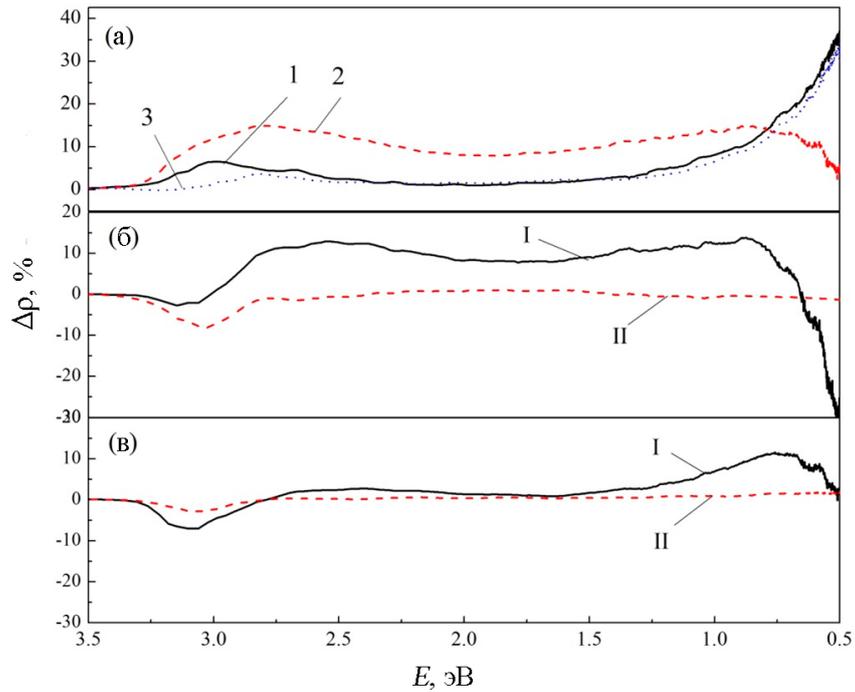


Рисунок 3.10 – Изменение разностных спектров диффузного отражения ($\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{irrad}} - \Delta\rho_{\text{vak}}$) (а) микро- (1), нано- (2) и полых (3) частиц после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ измерено на месте и в остаточном вакууме; изменение разностных спектров диффузного отражения после электронного облучения (б) $\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{нано}} - \Delta\rho_{\text{микро}}$ (I) и $\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{полые}} - \Delta\rho_{\text{микро}}$ (II), в остаточном вакууме (в) $\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{нано}} - \Delta\rho_{\text{микро}}$ (I) и $\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{полые}} - \Delta\rho_{\text{микро}}$ (II)

Для более наглядного сравнения, спектры микрочастиц были вычтены из спектров нано- и полых частиц, как представлено на рисунке 3.10 б. Эти данные показывают, что в УФ-диапазоне концентрация дефектов выше для микрочастиц по сравнению с нано- и полыми частицами, что отображается в переходе интенсивности в отрицательную область. После обработки в остаточном вакууме, различие между нано- и микрочастицами становится очевидным в ближнем ИК-диапазоне, что свидетельствует о влиянии анионной подрешетки дефектов (рисунок 3.10 в).

Таким образом, анализ указывает на то, что в полых частицах вероятность формирования радиационных дефектов ниже по сравнению с микрочастицами. Это различие обусловлено наличием катионной подрешетки и центров поглощения, связанных с молекулярным кислородом, который остается внутри полых частиц в процессе их синтеза.

Исследование спектров поглощения и эмиссии различных форм микро-, нано- и полых частиц ZnO, в том числе таких структур, как шар, цветок и звезда, подвергнутых облучению протонами с энергией 100 кэВ, выявило, что ключевую роль в поглощении излучения в видимой части спектра играют заряженные междоузельные ионы цинка (Zn_i), вакансии цинка (V_{Zn}) и вакансии кислорода (V_O). При этом было отмечено, что для наноструктурированных порошков,

облученных протонами, прослеживаются непрерывные спектральные характеристики по всем спектральным подзонам, со всеми типами дефектов ZnO. В сравнении со спектрами микропорошков ZnO, наноструктурированные порошки показывают большую интенсивность полос поглощения. Минимальная интенсивность поглощения, которая наблюдается в области низких энергий фотонов, связана скорее всего с присутствием междуузельного кислорода (O_i) и кислородных вакансий (V_O) а также с комплексами этих дефектов.

Генерация и распределение носителей заряда под действием ускоренных протонов, может быть инициирована формированием междуузельных атомов цинка и кислорода. Вследствие первичных столкновений могут происходить серии атомных реакций, порождающих каскады вторичных столкновений. Такие процессы приводят к нарушению равновесия и создают неоднородность в распределении точечных дефектов в материале, где во внутренней части преобладают вакансии атомов, а на внешней границе – междуузельные атомы. В контексте наноструктурированных систем, облучаемых частицами высокой энергии, лишь ограниченный объем энергии протона передается наноструктуре, в отличие от макроскопических объемных образцов, где энергия рассеивается по всему материалу [286].

Следующий ключевой процесс – это рекомбинация дефектов, т.е. процесс взаимного взаимодействия вакансий и междуузельных атомов, который ведет к устранению данных точечных дефектов. Параллельно наблюдаются и другие механизмы, включающие захват вакансий порами и дислокациями, а также ассимиляцию междуузельных атомов дислокациями и формирование комплексов из вакансий (рисунок 3.11).

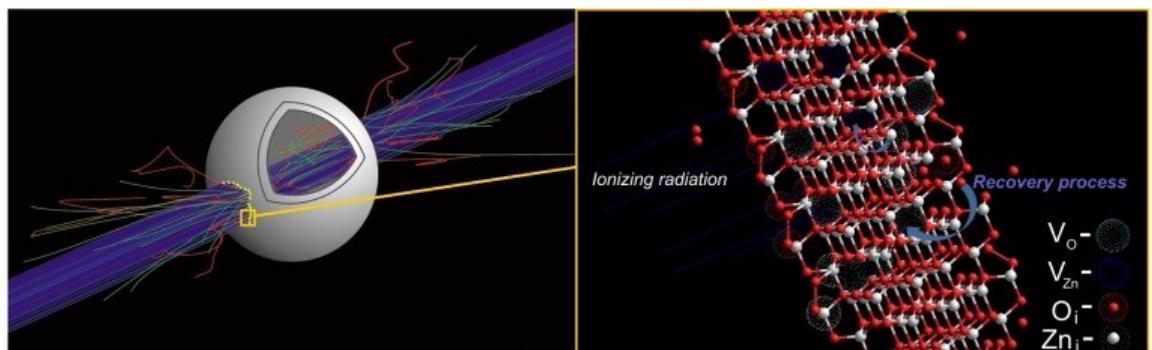


Рисунок 3.11 – Процесс восстановления дефектов в оболочке полых частиц

При термической обработке атомы водорода и кислорода способны переходить из кристаллической решетки материала на его поверхность, где они могут десорбироваться в окружающую среду. Оставшиеся дефекты после такого процесса оказываются стабильны, сохраняясь в материале на протяжении значительных периодов времени и влияя на его оптические характеристики. Отмеченные пики в спектральных данных могут быть следствием

наличия на поверхности материала молекул водорода или кислорода. Также возможно, что они ассоциированы с вакансиями катионов в кристаллической решетке, например, с комплексами типа $V_{Zn}-H$ (вакансия цинка, ассоциированная с водородом). В начальной фазе процесса десорбции активно участвует кислород, находящийся на поверхности, за ней следует кислород из внутренней структуры материала, приводя к образованию анионных вакансий и междоузельных атомов цинка в разнообразных заряженных состояниях.

Анализ изменения спектральной отражательной способности под воздействием облучения электронами с энергией 30 кэВ, представленный на рисунке 3.9, показал, что в образцах наноструктурированных частиц наблюдается формирование полос поглощения, которые могут быть связаны с отрицательно заряженными вакансиями цинка (V_{Zn}'/V_{Zn}'') и кислородными вакансиями (V_{O}''), демонстрирующим высокую интенсивность. Данный процесс особенно характерен для энергий смещения в пределах 40-70 эВ для подрешетки цинка и 47-55 эВ для кислородной подрешетки [158]. При данных значениях энергии облучения, упругие столкновения электронов непосредственно с ядрами атомов менее вероятны. Пороговые энергии, необходимые для вытеснения атомов цинка и кислорода в ZnO, составляют соответственно 310 кэВ и 900 кэВ [159, 160]. Следовательно, потери энергии электронов в первую очередь происходят через процессы генерации электронно-дырочных пар и их последующего пространственного разделения, что вызывает дестабилизацию кристаллической решетки и образование дефектов, аналогичных тем, что возникают при упругом взаимодействии. Во-вторых, значительные потери энергии могут происходить через многократную ионизацию атомов, результатом которой является смещение ионов из их равновесных положений из-за электростатического отталкивания от соседних ионов, процесс известный как механизм Варлея [301].

В результате исследования спектров поглощения наноструктурированных частиц под воздействием электронного облучения были обнаружены специфические пики, проявляющиеся как области с отрицательным значением поглощения. Эти пики коррелируют с наличием изначальных дефектов в структуре порошка, которые подлежат частичному восстановлению в процессе воздействия электронного облучения и последующем контакте с атмосферным воздухом. Происходит также регенерация хемосорбированных газов, в частности ОН-групп, ранее ушедших с поверхности частиц в ходе облучения. Сравнительный анализ показывает, что процесс формирования радиационных дефектов более активен в нанопорошках, чем в микропорошках или порошках с полыми частицами. Это можно объяснить высокими концентрациями предварительно существующих дефектов, таких как междоузельные атомы цинка (Zn_i) с энергетическим уровнем 3,15 эВ, которые способствуют увеличению частоты возникновения радиационных дефектов в условиях электронного облучения.

При воздействии на наноструктурированные частицы электронами и протонами, помимо генерации свободных носителей заряда, что включает в себя как электроны, так и дырки, происходит формирование разнообразных дефектных структур в кристаллической решетке. К таким дефектам относятся вакансии цинка и кислорода, а также междоузельно расположенные катионы и анионы, которые могут находиться в различных зарядовых состояниях.

В ходе исследований наноструктурированных частиц, подвергшихся облучению, было зафиксировано общее увеличение количества дефектов в их структуре, при этом отметим выделение одного исключения: наблюдается существенное уменьшение присутствия междоузельных ионов кислорода. Данный факт находит отражение в повышенных значениях интенсивности полос поглощения в видимом спектре у наноструктурированных частиц по сравнению с порошками более крупных размеров. Происходит это благодаря тому, что высокая площадь поверхности наночастиц способствует более высокой концентрации дефектов кристаллической решетки, в сравнении с микроразмерными частицами ZnO. Также облучение приводит к ионизации междоузельных атомов цинка (Zn_i^X) в ионы цинка. Аналогичные изменения затрагивают и вакансии цинка, а также междоузельный кислород. В результате возникают абсорбционные полосы, связанные как с атомами и ионами цинка, так и с вакансиями цинка в разных заряженных состояниях, образуя характерные полосы в УФ- и видимых областях спектра, имеющие совокупную полосу при 2,9 эВ. Стоит отметить, что интенсивность данной полосы увеличивается с ростом флюенса заряженных частиц, однако она уменьшается при отсутствии воздействия атмосферного воздуха, что указывает на высокую вероятность релаксации дефектов, ассоциированных с междоузельным цинком (Zn_i), в кристаллической решетке (с энергией активации $E_b = 0,57$ эВ) [199].

Обратим внимание на механизмы влияния атмосферных условий на релаксацию радиационных дефектов, которые различаются в зависимости от типа облучения. Дефекты, возникающие в результате протонного облучения, имеют тенденцию к более длительному сохранению в атмосферных условиях, в отличие от тех, что созданы электронным облучением, склонных к релаксации. Данный эффект может быть объяснен процессом внедрения водорода в кристаллическую решетку, приводящим к формированию стабильных гидрированных вакансий цинка (V_{Zn-H}).

В случае воздействия электронов наблюдается изменение зарядового состояния дефектов как в катионных, так и в анионных подрешетках. В дальнейшем эти изменения подвергаются релаксации и восстановлению под воздействием атмосферы. Такого рода динамические процессы усиливаются за счет более высокой проникающей способности электронов по сравнению с протонами, что означает, что дефекты, сформированные в глубине материала, менее существенны для его внешних оптических характеристик. Однако, важность этих процессов

возрастает при анализе материалов в контексте их применения в системах радиационного мониторинга и контроля.

Исходя из анализа проведенных экспериментов, можно сделать обобщение, что процесс облучения частиц оксида цинка, имеющих разнообразную форму, как протонами, так и электронами, инициирует формирование радиационно-индуцированных дефектов. Заметно, что концентрация подобных дефектов возрастает с увеличением удельной поверхности облучаемых частиц и при наличии дорадиационных дефектов в структуре материала. Среди анализируемых образцов для полых частиц характерны особые свойства – за счет наличия внутренней полости они подвергаются меньшим ионизационным потерям, что обуславливает формирование меньшего количества дефектов по сравнению с другими наноструктурированными материалами, обладающими аналогичной удельной поверхностью. Важной характеристикой вышеперечисленных процессов является их способность к немедленному восстановлению после облучения в тонком слое материала. В процессе этого восстановления образованные вакансии взаимодействуют с междоузельными дефектами, что ведет к снижению общей концентрации остаточных дефектов. Стоит отметить, что для полных и детализированных выводов относительно стабильности оптических свойств полых частиц желательным является применение компьютерного моделирования. Это позволит комбинировать и анализировать различные уровни насыщения структур кислородом или цинком, оценивать закономерности и энергию миграции дефектов различного характера.

3.3 Моделирование воздействия электромагнитного и ионизирующего излучения на иерархически структурированные частицы оксида цинка

В результате воздействия факторов космического пространства наблюдается значительная модификация оптических свойств терморегулирующих покрытий, вызванная формированием поверхностных дефектов с глубиной залегания порядка ~ 80 мкм. Применение моделирования воздействия ионизирующего излучения позволяет выявить для каких именно материалов (содержащих либо полые, либо объемные частицы) характерна повышенная пропускная способность, а именно сводимость к минимуму образования дефектов на их поверхности. Ключевым выводом является то, что глубина проникновения протонов или электронов в структуру материала обратно пропорциональна степени изменения оптических свойств на облучаемой поверхности образца, т.е. чем более проникающее ионизирующее воздействие, тем меньше видимых изменений в оптических характеристиках. Это дает фундаментальное понимание важности углубленного анализа частиц и оценки их проникающей

способности для оптимизации терморегулирующих и оптических свойств материалов, предназначенных для использования в космическом пространстве.

В рамках исследования электромагнитного воздействия был задействован программный инструмент COMSOL Multiphysics [281]. Этот инструмент является оптимальным выбором для анализа и симуляции многогранных и мультисферных физических процессов, требующих взаимодействия и интеграции различных областей науки о материи и энергии. В основе работы COMSOL лежит метод конечных элементов – основной численный метод, широко применяемый для аналитического описания и решения как дифференциальных, так и интегральных уравнений в частных производных. Процесс с использованием метода конечных элементов начинается с декомпозиции исследуемой области на множество мелких, но вполне управляемых фрагментов, или элементов, формируя тем самым сетку. В каждом таком элементе определяется аппроксимационная функция, уникальная для данного фрагмента и обращающаяся в нуль вне его пределов.

В ходе исследовательской работы была проведена компьютерная симуляция воздействия электромагнитного излучения с длинами волн, охватывающими диапазон от 400 до 1000 нанометров. Данный диапазон охватывает весь видимый спектр, а также часть спектра ближнего инфракрасного излучения. Исследование направлено на анализ взаимодействия указанного излучения с частицами ZnO, сконструированными в форме полых сферы с толщиной стенки в 50 нанометров и шара. Размер данных геометрий равнялся 1000 нм в диаметре. Дополнительно в рамках данной работы были сконструированы модели сплошных гексаэдров, изготовленных из аналогичного материала с габаритами сторон 1000 и 40 нм соответственно.

На рисунке 3.12 представлены результаты исследования, демонстрирующие как различные формы и размеры частиц влияют на объёмное распределение поглощения электромагнитного излучения. Анализируются гексаэдры ZnO с размером 40 нм (рисунок 3.12 А) и 1000 нм (рисунок 3.12 Б), а также сплошные микрошары (рисунок 3.12 В) и полые микросферы (рисунок 3.12 Г). Было обнаружено, что максимальное значение поглощаемой мощности для всех рассмотренных объектов не превышает порога в 100 пВт/м^3 .

Особый интерес представляют результаты воздействия электромагнитного излучения на наногексаэдры. Для данных частиц размером 40 нанометров характерна высокая способность к поглощению излучения в видимом спектре, превосходя по этому показателю остальные исследуемые формы частиц. В отличие от них, для полых микросфер характерна наименьшая эффективность в плане поглощения излучения. Следовательно, можно заключить, что основная часть электромагнитного излучения, попадающего на эти частицы, рассеивается и отражается, нежели поглощается ими. Такое поведение может существенно увеличить интенсивность рассеянного излучения за счет уменьшения его поглощения.

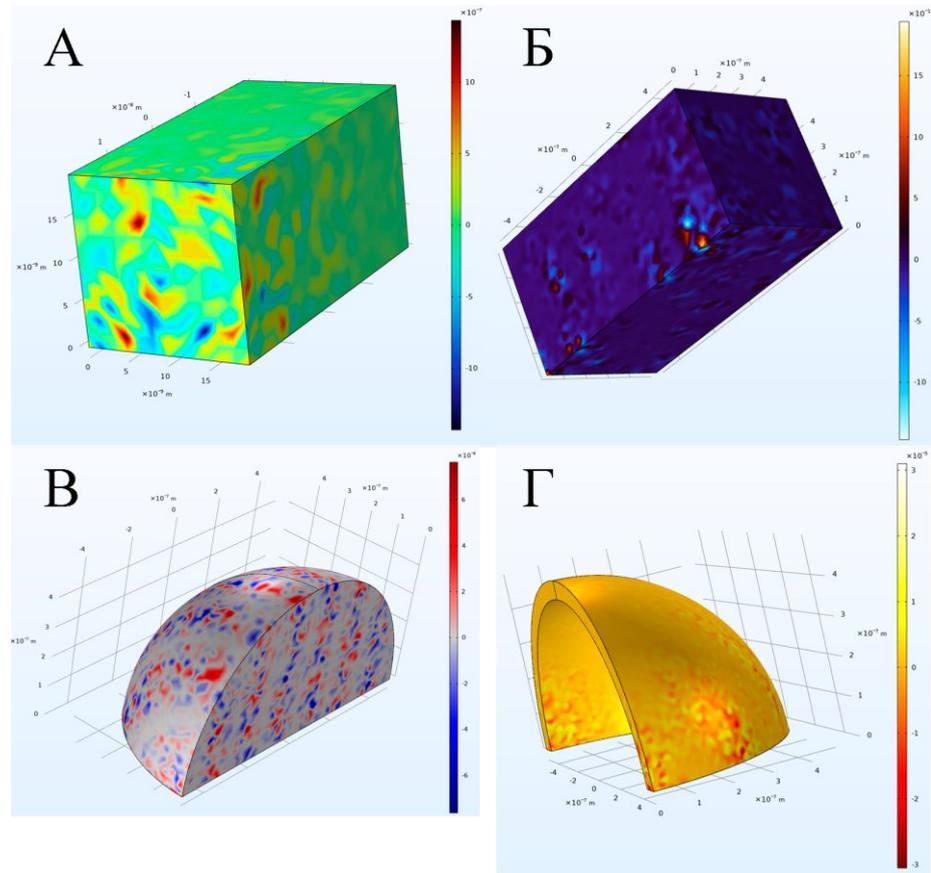


Рисунок 3.12 – Объемное распределение поглощенного излучения гексаэдрами размерами 40 нм (А) и 1000 нм (Б), микрошаром (В) и полый микросферой (Г)

На рисунке 3.13 представлены сравнительные данные, иллюстрирующие как изменяется направленность электрического (E) и магнитного (H) полей после того, как свет отразился от поверхностей рассматриваемых типов частиц. Из анализа данных видно, что характер индикатрис рассеяния, наблюдаемые для сплошных микрочастиц, соответствуют описанию, приведенному в теории рассеяния Ми.

В полярных диаграммах рассеяния электромагнитного излучения полый микросферы (рисунок 3.13 Г), показатели интенсивности значительно превышает аналогичные показатели для сплошных частиц. Т.е. электромагнитное излучение, взаимодействуя с полый частицей, гораздо меньше рассеивается, что отражено на полярной диаграмме большим значением интенсивности прямого излучения по сравнению с рассеянным.

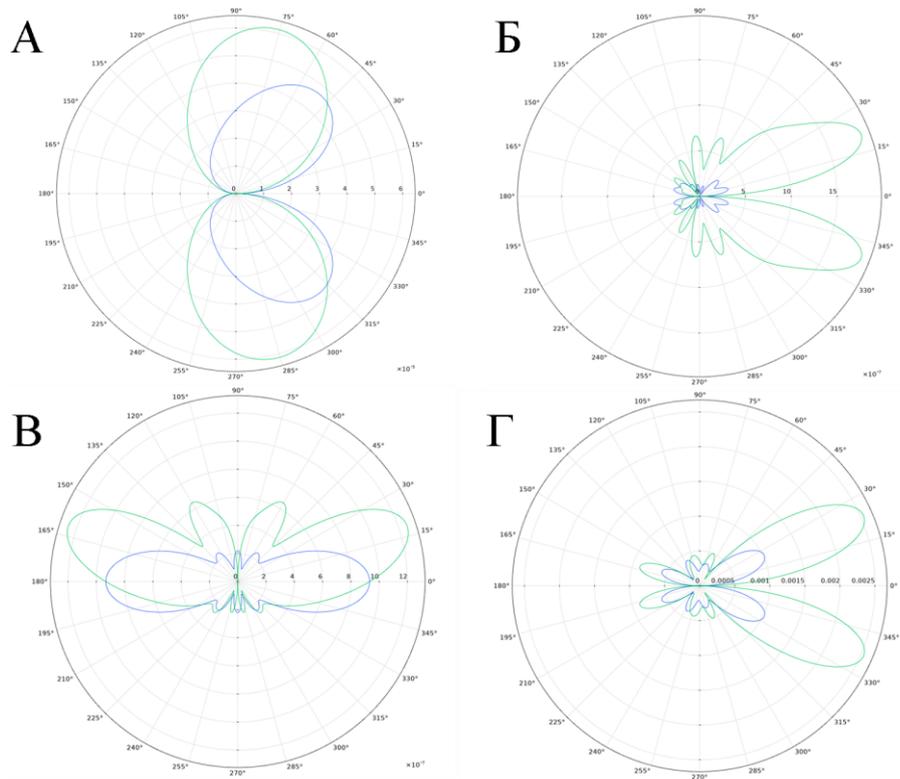


Рисунок 3.13 – Распределение направленности векторов E и H после отражения излучения гексаэдрами размерами 40 нм (А) и 1000 нм (Б), сплошным микрошаром (В) и полый микросферой (Г)

На рисунке 3.14 приведены зависимости показателя преломления n от длины волны для исследуемых типов частиц ZnO. Во всех случаях наблюдается дисперсия – зависимость показателя преломления от длины волны. Показатель преломления снижается с увеличением длины волны от значения в 2,21-2,23 до 1,94-1,96, что является характерной чертой нормальной дисперсии и соответствует литературным данным [329]. Показатель преломления наночастиц, на рассматриваемом спектральном диапазоне, незначительно выше, по сравнению с остальными типами частиц, имеющие идентичные значения. Разность в значениях составляет порядка 1%.

На рисунке 3.15 приведены зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ от длины волны исследуемых типов частиц ZnO. Видно, что независимо от размера и формы частицы, диэлектрическая проницаемость частиц ZnO уменьшается с увеличением длины волны от 400 нм до 1000 нм, что согласуются с литературными данными [329]. Показатель относительной диэлектрической проницаемости для наночастиц немного выше, чем для остальных типов частиц, разница составляет 1,5-2%. Это указывает на то, что размер и форма частиц могут влиять на диэлектрические свойства материала. Различие в диэлектрической проницаемости между наночастицей и другими формами частиц, вероятно, объясняется квантовым размерным эффектом, который становится более выраженным для частиц меньшего

размера. В наночастицах из-за их малых размеров, изменение электронных состояний приводит к различиям в оптических свойствах по сравнению с более крупными частицами или объемным материалом.

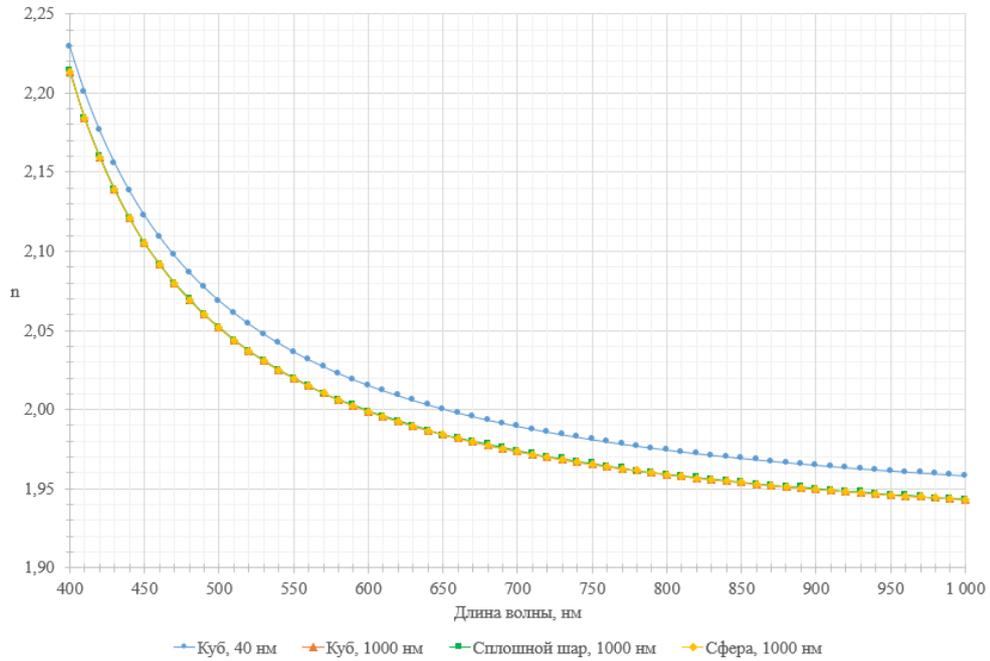


Рисунок 3.14 – Зависимости показателя преломления n от длины волны рассматриваемых типов частиц ZnO

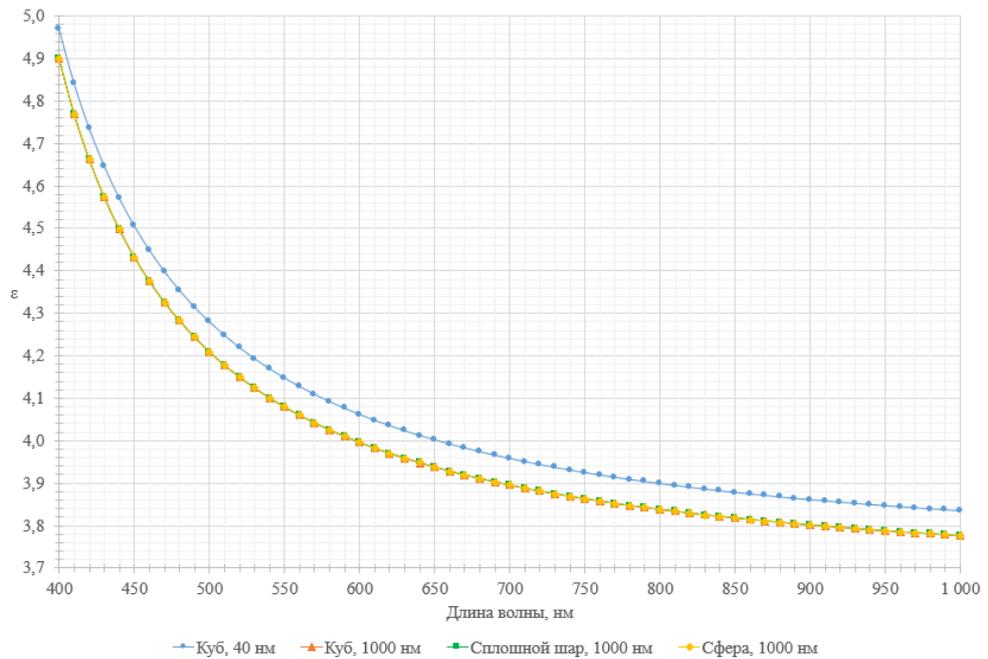


Рисунок 3.15 – Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ от длины волны рассматриваемых типов частиц ZnO

Программный комплекс GEANT4, распространяемый под открытой лицензией GEANT4 Software License [325], был применен для имитации взаимодействия на частицы оксида цинка, имеющим разнообразную структуру поверхности, с помощью методов стохастического численного моделирования, таким как метод Монте-Карло.

Для моделирования детектора использовались частицы оксида цинка, принимающие различные геометрические формы, такие как нано- и микрочастицы, шар, сфера, звезда и цветок, с размерами, соответственно, 0,04, 1, 1, 5, 5, 6 мкм. Созданные геометрии были объединены в ансамбли для создания структуры, образованной тремя слоями, где центральный слой смещён, для формирования упаковки, подобной гранецентрированной кубической (ГЦК), чтобы избежать сквозных полостей. Образованные ансамбли имели следующие размеры: $0,28 \times 0,28 \times 0,12$ мкм для наночастиц, $7 \times 7 \times 3$ мкм для микрочастиц, $7 \times 7 \times 2,8$ мкм для частиц типа шар, $35 \times 35 \times 14$ мкм для сферических частиц, $35 \times 35 \times 14$ мкм для частиц типа звезда и $36 \times 36 \times 9$ мкм для части типа цветок (рисунок 3.16-3.17).

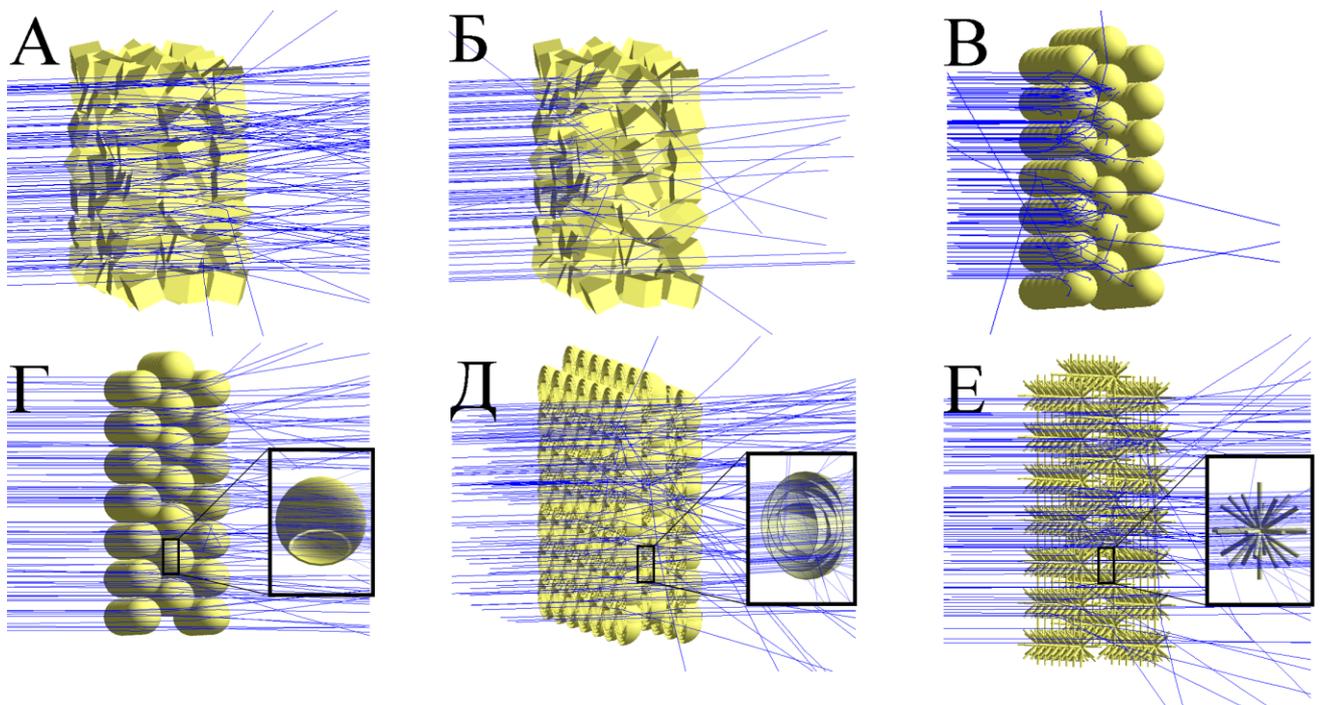


Рисунок 3.16 – Моделирование прохождения пучка протонов через наночастицы (А), микрочастицы (Б), частицы типа шар (В), полые частицы (Г), частицы типа цветок (Д) и частицы типа звезда (Е) собранные в ансамбли

В ходе моделирования применялись следующие физические модули: G4EmStandartPhysics_options3, G4HadronElasticPhysics и G4HadronPhysicsINCLXX. В качестве источника воздействия генерировалось 50 тысяч протонов с энергией в 100 кэВ (рисунок 3.16) и такое же количество электронов с энергией 30 кэВ (в ходе отдельных симуляций; рисунок 3.17),

распределение интенсивности которых соответствовало гауссовой кривой. При этом минимальная энергия, необходимая для смещения атомов цинка, была определена в размере 52 эВ, а для атомов кислорода – в 57 эВ [158].

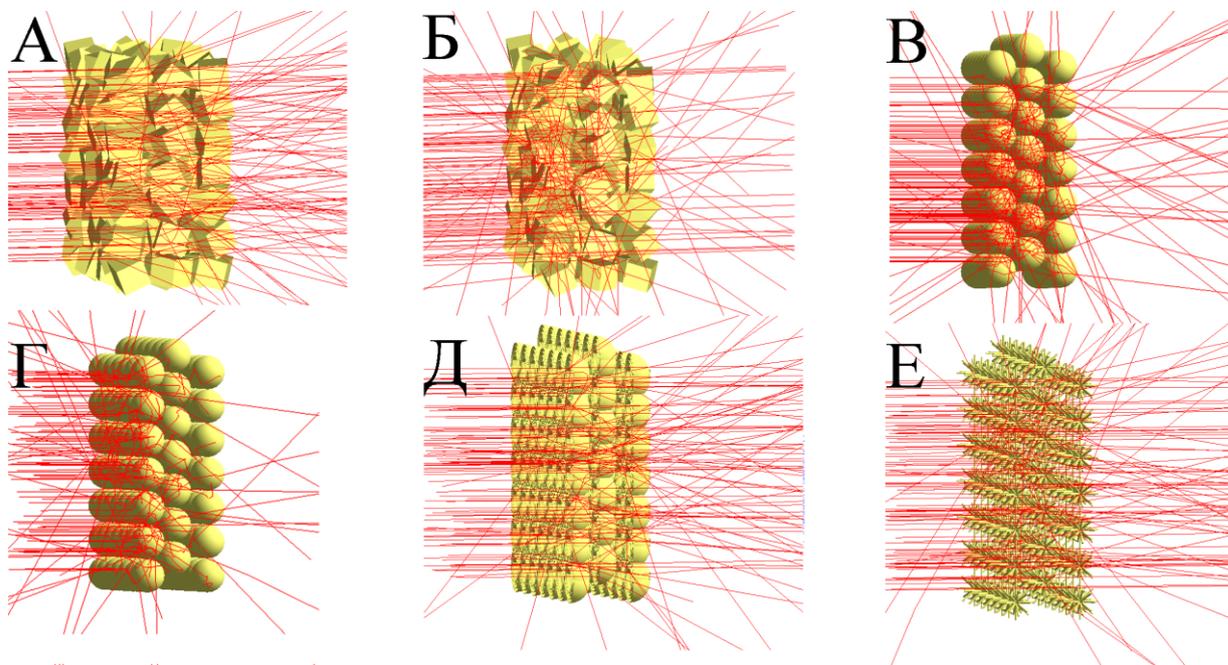


Рисунок 3.17 – Моделирование прохождения пучка электронов через наночастицы (А), микрочастицы (Б), частицы типа шар (В), полые частицы (Г), частицы типа цветок (Д) и частицы типа звезда (Е) собранные в ансамбли

Результаты моделирования воздействия 50 тысяч низкоэнергетических протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ, на ансамбли с различной конфигурацией частиц ZnO представлены в таблице 3.3.

Возвращаемые физические значения, рассчитанные как среднее число падающих частиц, следующие:

1. Общая длина трека: X_0 — эффективная длина пути, пройденного входящей частицей внутри поглотителя (нм);
2. Среднее количество шагов: N_S — количество взаимодействий, произошедших на пути;
3. Длина свободного пробега: $\lambda = X_0/N_S$ — средний путь, пройденный между двумя последовательными взаимодействиями (нм);
4. Эффективное сечение взаимодействия: $\sigma = (\lambda \times n) - 1$, где n — плотность материала мишени (бар);
5. Средний угол рассеяния: $\langle \varphi \rangle$ — общий угол отклонения от детектора (рад);

6. Общее количество накопленной энергии: dE_{total}/dx – энергия, выделяемая посредством физического процесса, определенного в списке физических процессов (ионизация, смещение и т.д.) ($\text{МэВ см}^2 \text{ г}^{-1}$);

7. Выделенная энергия ядерной отдачи: dE_{nucl}/dx – энергия, выделяемая ядерной отдачей на единицу длины ($\text{МэВ см}^2 \text{ г}^{-1}$);

8. Общее количество первично выбитых атомов (ПВА): число смещенных атомов;

9. Средняя кинетическая энергия ПВА – $\langle E \rangle_{\text{ПВА}}$ (эВ);

10. Концентрация стабильных дефектов C (см^{-3}).

Для определения концентрации стабильных дефектов использовалась модифицированная формула Кинчина-Пиза [277], которая была применена к результатам расчетов в программе GEANT4.

Таблица 3.3 – Результаты моделирования в GEANT4 воздействия протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ на ансамбли с различной конфигурацией частиц ZnO

$\begin{matrix} p^+ \\ e^- \end{matrix}$	X_0 , (нм)	N_S	λ , (нм)	σ , (бар)	$\langle \varphi \rangle$, (рад)	$\frac{dE_{total}}{dx}$, (МэВ $\text{см}^2 \text{ г}^{-1}$)	$\frac{dE_{nucl}}{dx}$, (МэВ $\text{см}^2 \text{ г}^{-1}$)	ПВА	$\langle E \rangle_{\text{ПВА}}$, (эВ)	C , (см^{-3})
Нано-	0,789	0,8789	0,8978	1,342e+08	0,167	448,8	120,1	1622436	1,638	2,276e+20
	0,297	0,0311	9,557	1,26e+07	0,277	8,026	–	–	–	–
Микро-	11,5	82,32	0,1398	8,618e+08	1,435	517	262,5	69064619	1,226	4,609e+19
	23,76	2,141	11,1	1,085e+07	1,461	8,475	–	–	–	–
Шар	3,359	22,73	0,1477	8,152e+08	1,565	1246	984,5	75708168	1,225	1,73e+20
	5,116	0,2498	20,48	5,88e+06	0,934	9,004	–	–	–	–
Полый	6,715	50,08	0,1341	8,982e+08	1,566	745,7	494,3	75973061	1,225	8,684e+19
	25,86	2,716	9,522	1,265e+07	1,674	9,977	–	–	–	–
Цветок	1,475	4,587	0,3217	3,744e+08	0,639	1011	709,4	22653989	1,296	1,237e+20
	1,292	0,1036	12,48	9,654e+06	0,539	30,93	–	–	–	–
Звезда	0,009	0,114	0,080	1,503e+09	0,400	74270	74060	14789127	1,283	1,292e+22
	0,095	0,00792	12,04	1e+07	0,328	308,2	–	–	–	–

Расчеты, основанные на концентрации стабильных дефектов, выявили наилучшую радиационную устойчивость у полых и микрочастиц, демонстрируя показатели в $8,684 \times 10^{19}$ и $4,609 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно при протонном воздействии. Тем не менее, при учете образования вторичных дефектов, общая картина может значительно измениться. При электронном

воздействии отсутствие ПВА и соответственно пар Френкеля, объясняется низким значением энергии электронов.

Передача энергии от электрона атому достигает максимума при лобовом столкновении, которую можно рассчитать по формуле:

$$T_{\max} = \frac{2m_e E_e}{Mc^2}, \quad (3.1)$$

В таком случае, для цинка $T_{\max, \text{Zn}} \approx 8,1$ эВ, а для кислорода $T_{\max, \text{O}} \approx 33$ эВ, при облучении электронами с энергией 30 кэВ. Отсюда следует, что максимальная кинетическая энергия ниже пороговой ($T_{\max, \text{Zn}} < 40-70$ эВ, $T_{\max, \text{O}} < 47-57$ эВ) [158], следовательно, энергии для смещения атомов из узлов решетки недостаточно. В следствие чего основной механизм связан с ионизационными потерями, что также отражено в таблице 3.3.

Наибольший пробег протонов в наночастицах – 0,8978 нм, в то время как наибольший пробег электронов в частицах формы шар – 20,48 нм. Стоит отметить высокие значения полной энергии демонстрирующие частицы формы звезда, которые можно связать особенностью геометрии, т.е. наличием сквозных полостей. Важно также учесть, что размер начальных частиц влияет на шанс взаимодействия атомов с бомбардируемыми частицами, при этом некоторые частицы обладают тонкостенными структурами, что непосредственно сказывается на шансе возникновения ПВА. Глубинное изучение механизмов миграции дефектов во время релаксационной фазы через переход к молекулярной динамике обозначается как перспективное направление дальнейших исследований.

3.4 Выводы по третьей главе

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

2. Радиационная стойкость наноструктурированных полых частиц оксида цинка к воздействию протонов ($E = 100$ кэВ, $\Phi = 5 \times 10^{15}$ см⁻²) выше по сравнению с радиационной стойкостью остальных типов частиц: нано, шар, цветок и звезда, на 13 %, 4 %, 13 %, 13 %, соответственно, но, ниже по сравнению с микрочастиц на 4 %.

3. Радиационная стойкость наноструктурированных полых частиц оксида цинка к воздействию электронов энергией ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 7 \times 10^{16}$ см⁻²) больше по сравнению с радиационной стойкостью микрочастиц и наночастиц оксида цинка больше.

4. 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.

5. Моделирование воздействия протонов 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».

6. Разложение разностных спектров диффузного отражения на элементарные полосы микро-, нано- и полых частиц оксида цинка, облученных протонами с энергией 100 кэВ и электронами с энергией 30 кэВ, показало, что их энергетическое положение близко совпадает, отличие определяется их интенсивностью.

ГЛАВА 4. ДЕГРАДАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ SiO_2/ZnO И ZnO/SiO_2

4.1 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 к воздействию протонов

Анализируя полученные данные спектров диффузного отражения (рисунок 4.1), можно установить, что в видимой области коэффициент отражения для полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 , а также для микрочастиц ZnO может достигать значений до 90%. Интересно отметить, что отражающие свойства полых частиц варьируются и превосходят аналогичные показатели объемных микрочастиц оксида цинка в спектральном диапазоне 200-400 нм. Этот эффект можно объяснить наличием аморфной фазы SiO_2 , которая характеризуется выраженными диэлектрическими свойствами и значительной шириной запрещенной зоны. Улучшение отражающих характеристик в ультрафиолетовом диапазоне предположительно связано с фазой Zn_2SiO_4 , которая, основываясь на данных [326], обладает повышенным коэффициентом отражения в этом спектре. Также стоит отметить, что в ближнем инфракрасном диапазоне коэффициент отражения ρ для порошков оксида цинка заметно ниже по сравнению с синтезированными образцами, разница может составить 5-10%. Это различие вероятно можно объяснить высоким уровнем концентрации свободных носителей заряда и присутствием хемосорбированных газов в структуре оксида цинка.

Анализируя спектры, изменённые в результате наведенного поглощения ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ соответствуют спектрам диффузного отражения до и после облучения) после облучения протонами с энергией в 100 кэВ и различным флюенсом (рисунок 4.1 (б, в)), для как объемных, так и полых частиц оксида цинка ZnO/SiO_2 , можно отметить формирование центров окраски. Полосы поглощения этих центров представляют собой непрерывные спектры в ультрафиолетовой и видимой частях спектра. Наблюдаемые полосы в спектрах поглощения у микрочастиц ZnO выделяются своей интенсивностью в диапазоне энергий от 2 до 3,2 эВ, тогда как в БИК-диапазоне их интенсивность значительно снижается. В месте с этим, для полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 характерна примерно в два раза более слабая интенсивность поглощения в том же диапазоне от 2 до 3,2 эВ по сравнению с микрочастицами. Однако, интересно отметить, что в коротковолновом участке спектра регистрируется усиление интенсивности поглощения с максимальным значением около 3,6 эВ, которое достигает 12 %.

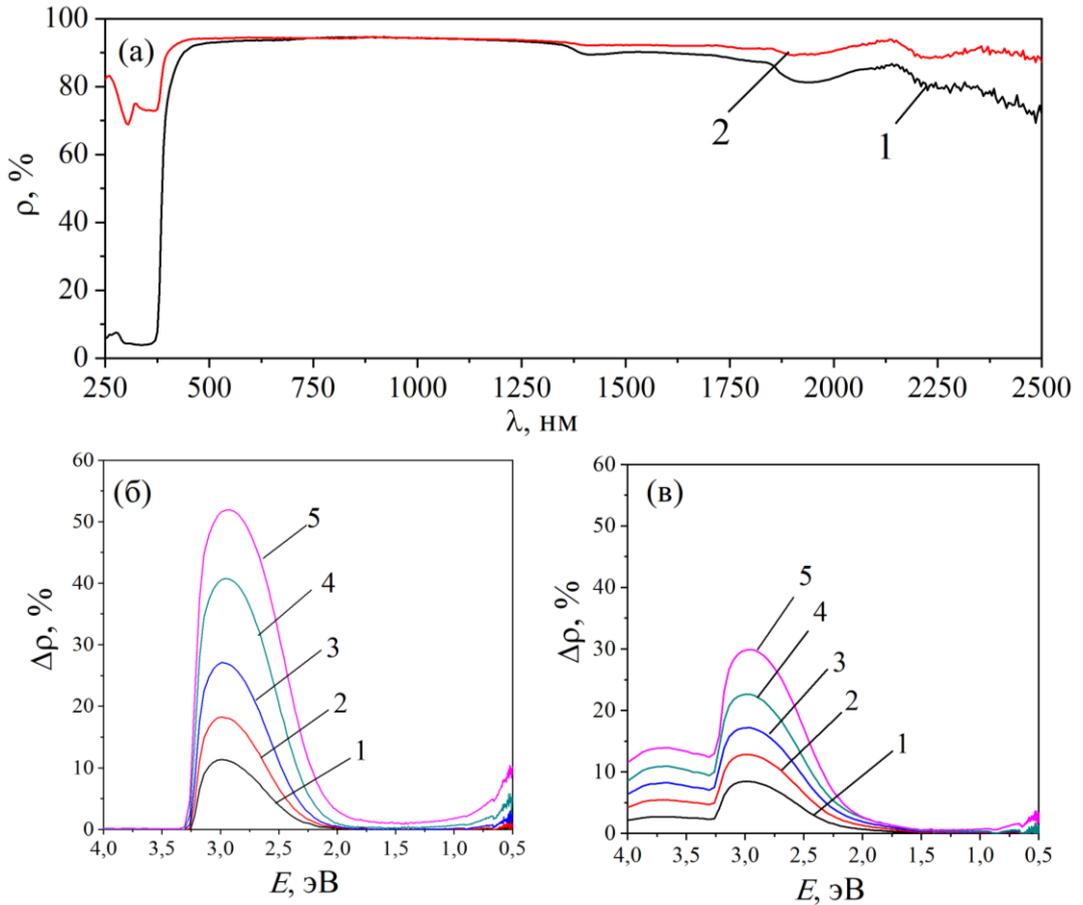


Рисунок 4.1 – Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 5(4) и 10 (5) $\times 10^{15}$ см⁻²

Исходя из данных, полученных в результате анализа интегральной полосы поглощения, вызванной облучением протонами порошков ZnO с микронными размерами зерен, и учитывая известные литературные сведения о энергии полос поглощения, встречающихся при наличии определённых дефектов в кристаллической решётке, которые могут поглощать в соответствующих диапазонах [293-395], становится очевидным, что преимущественный вклад в поглощение излучения вносят дефекты, связанные с междуузельными ионами цинка (Zn_i^{\cdot}), кислородными вакансиями (Vo^{\cdot}), а также вакансиями цинка (V_{Zn}^{\cdot} и $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$). Помимо этого, у микрочастиц и полых частиц ZnO/SiO₂ полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ характеризуются низкой интенсивностью. Эти наблюдаемые характеристики могут быть объяснены с учётом дефектов, связанных с междуузельным кислородом (O_i^{\cdot} и O_i^X) и вакансиями кислорода (Vo^X).

В контексте полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂, помимо радиационных дефектов, обнаруженных в кристаллической решётке оксида цинка, важно отметить возможное присутствие центров поглощения, ассоциированных с индуцированными дефектами в диоксиде

кремния. В частности, в области низких энергий спектра наблюдаются полосы поглощения, которые предположительно связаны с наличием пероксидных групп ($\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$) при 3,8 эВ, диоксисилановых групп ($\equiv\text{Si-O})_2\text{Si(O}_2)$ около 3 эВ, пероксидных радикалов ($\equiv\text{Si-O-O}\cdot$), немостикового кислорода ($\equiv\text{Si-O}\cdot$) и междоузельного кислорода, активных в диапазоне от 2 до 1 эВ [211-218, 220, 221]. В диапазоне высоких энергий центры поглощения, идентифицированные как E'_{s1} , E'_{s2} , и E'_{s3} , ассоциируются с атомами трехкоординированного кремния, имеющими неспаренный электрон ($\equiv\text{Si}\cdot$). Наличие множества оборванных связей в аморфном кремнии способствует формированию значительного количества кислородных вакансий, которые могут улавливать термализованные протоны, что в свою очередь приводит к созданию E'_β -центров. Возможно, в структуре полых частиц ZnO/SiO_2 также присутствуют центры поглощения, связанные с подрешеткой метасиликатов цинка (ZnSiO_3 и Zn_2SiO_4), проявляющие активность в видимом спектре [242].

Общепринятое понимание процессов дефектообразования в оксидных порошках, подвергаемых облучению протонами, указывает на то, что ключевую роль в этих процессах играют радиационные повреждения. Эти повреждения возникают вследствие действия механизмов ионизации и механизмов смещения атомов из их исходных позиций в кристаллической решетке. Подробный анализ этих механизмов представлен в исследованиях, посвященных оксиду цинка и диоксиду кремния, соответственно в работах [69] и [208].

Одной из ключевых особенностей взаимодействия протонов с двухслойными полыми частицами ZnO/SiO_2 , является начальный этап взаимодействия, при котором протоны сталкиваются с поверхностью аморфного диоксида кремния. В результате этого взаимодействия с ускоренными протонами $(\text{H}^*)^*$ происходит разрыв мостиковых кислородных связей, что ведет к формированию дефектов на атомах кислорода и кремния, не участвующих в создании мостиков, при этом образуются неспаренные электроны и термолизированные протоны по схеме:



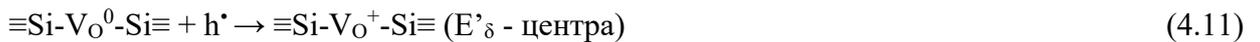
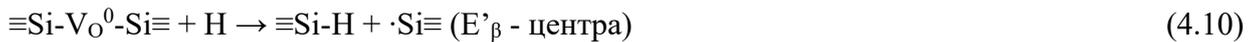
Ход данной реакции также предусматривает возможность спонтанного возникновения электронно-дырочных пар, что представлено в уравнениях:



Формирование гидроксильных групп через ассоциацию термализованных протонов на новообразованных дефектах кремния и кислорода происходит следующим образом:



Также вероятны процессы, приводящие к образованию кислородных вакансий (E'_γ , E'_δ , E'_β - центры) или же кремни-кремниевых связей при взаимодействии ускоренных протонов с мостиковым кислородом и последующей ассоциации термализованных протонов на кислородных вакансиях:



Образование перекисных радикалов и дефектов на не мостиковом атоме кислорода:



Образование молекулярного кислорода и его уход в вакуумный объем:



В ходе облучения протонами полых частиц ZnO/SiO₂, одним из основных процессов является формирование дефектов Шоттки в анионной подрешетке. Этот процесс характеризуется тем, что атомы кислорода, выбиваемые из их положений в кристаллической решётке, перемещаются к поверхности и выходят за пределы своего первоначального объёма. На поверхности эти атомы могут ассоциироваться в молекулы и оставаться внутри полости частицы. В результате этих процессов в анионной подрешетке образуются вакансии, которые могут диффундировать вглубь сферического слоя. Схожим образом, при воздействии протонов происходит формирование пар Френкеля в катионной подрешетке, следуя механизмам, аналогичным тем, что были описаны для микрочастиц ZnO.

Основное различие в динамике развития радиационных дефектов в полых частицах ZnO/SiO₂ по сравнению с микрочастицами заключается в том, что в случае полых сфер стоками для электронных возбуждений служат как внутренняя, так и внешняя поверхности. Это двойственное взаимодействие между подвижными дефектами, а также между дефектами и стоками приводит к перемещению радиационно-индуцированных дефектов к постоянным местам их нейтрализации, где они либо рекомбинируют, либо стабилизируются. В течение облучения, дополнительно, имеет место процесс разложения комплексов на отдельные точечные дефекты, что далее влияет на структурные и физические свойства полых частиц.

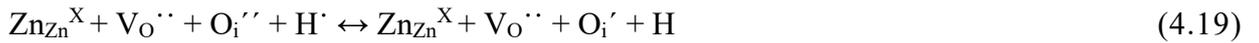
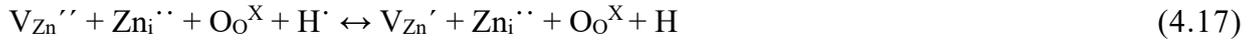
Каскад вторичных атомов, выбитых в результате радиационного воздействия, может индуцировать радиационное разупорядочение по Шоттки в граничных слоях, состоящих из ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄. Это ведет к формированию вакансий как в катионной, так и в анионной подрешетке, причем вакансии могут иметь различное зарядовое состояние. Так, для обозначенных систем, процессы могут быть представлены следующим образом:



При локализованном повышении температуры материала в условиях невысокого парциального давления кислорода, находящегося в равновесии с соединениями типа ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄, происходит миграция кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу. Этот процесс ведет к образованию вакансий кислорода в кристаллической решетке, которое можно выразить через следующую реакцию:



Внутри сферических частиц из оксида цинка дефекты в обеих, катионной и анионной, подрешетках могут возникать вследствие взаимодействия с термолизированными протонами. Данный процесс можно представить с помощью следующих реакций:



Термализованные атомы водорода и кислорода способны проникать (диффундировать) через кристаллическую решетку к поверхности сферы, где они в дальнейшем десорбируются. Дефекты, оставшиеся после этого процесса, достигают состояния равновесия и могут сохраняться в течение продолжительного времени. Они играют ключевую роль в определении оптических характеристик облученного порошка. Это обусловлено тем, что полосы поглощения, ассоциированные с дефектами в порошках ZnO и SiO₂, находятся в разных диапазонах спектра. Согласно проведенным расчетам, изменение $\Delta\alpha_S$ (рисунок 4.2) после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом в $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ составило 0,048 для полых частиц ZnO/SiO₂, в то время как для ZnO микрочастиц – 0,067. Это указывает на то, что радиационная устойчивость полых частиц на 28% выше, чем у порошков ZnO, исходя из значений $\Delta\alpha_S$. Повышенная радиационная устойчивость полых частиц ZnO/SiO₂, на основе $\Delta\alpha_S$ и интенсивности поглощения $\Delta\rho$, может быть объяснена рядом факторов: повышенная удельная поверхность частиц, которая служит стоком для радиационных дефектов, а также наличие защитного аморфного слоя SiO₂ на поверхности микросфер ZnO, что способствует уменьшению концентрации поглотителей в ZnO, ответственных за поглощение в видимой области спектра.

Исследования показали, что полые двухслойные частицы ZnO/SiO₂ обладают улучшенной устойчивостью к радиационному воздействию протонов по сравнению с микронными объемными частицами оксида цинка. Повышенная радиационная стойкость полых частиц в сравнении с микропорошками достигается за счет релаксации первичных радиационных дефектов в тонком внешнем слое сферических частиц. Кроме того, важную роль играет отсутствие радиационно-индуцированных дефектов внутри этих частиц и минимизация ионизационных потерь.

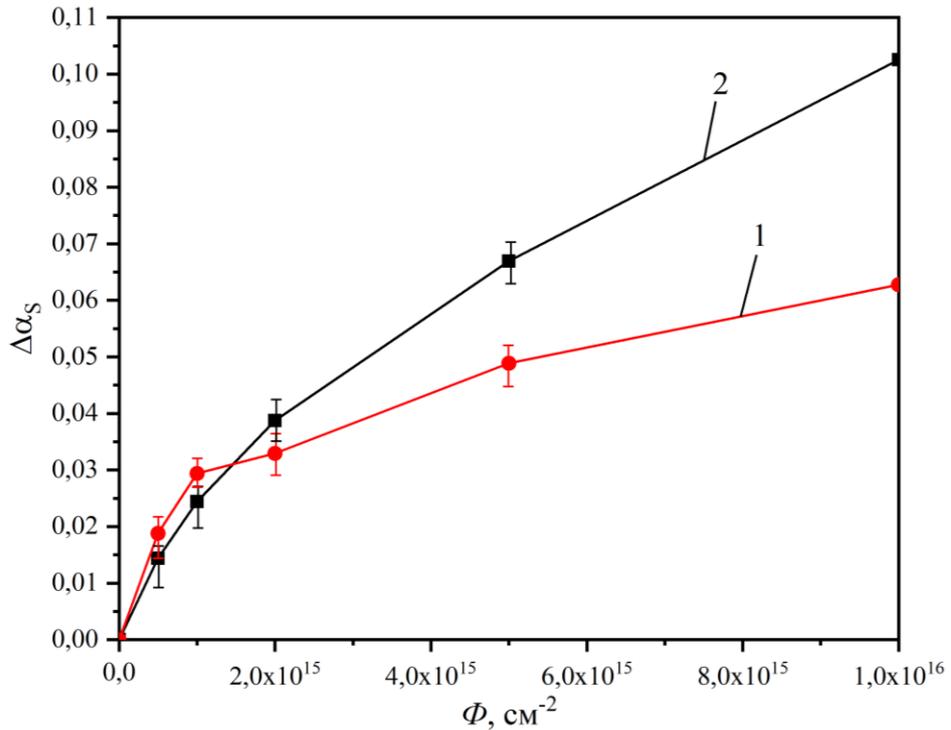


Рисунок 4.2 – Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения протонами с энергией 100 кэВ полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

4.2 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO к воздействию протонов

Из спектров диффузного отражения (рисунок 4.3) следует, что коэффициент отражения в видимой области достигает 90% как для полых частиц SiO₂/ZnO, так и для микрочастиц ZnO. Примечательно, что коэффициент отражения у полых частиц больше, чем у объемных микрочастиц ZnO в ультрафиолетовой области спектра, в интервале волн от 200 до 400 нанометров. Такая разница в эффективности отражения может быть объяснена наличием в полых частицах аморфной фазы SiO₂. Важно подчеркнуть, что аморфный SiO₂ способствует увеличению отражательных способностей материала благодаря своим уникальным электрофизическим характеристикам.

Повышенная способность отражать ультрафиолетовую часть спектра у полученных в ходе исследования частиц обусловлена наличием в их составе фазы Zn₂SiO₄. Эта фаза, как показано авторами в работе [326], обладает выраженной способностью отражать ультрафиолетовое излучение. Отражательная способность в БИК области порошков оксида цинка значительно меньше по сравнению с исследуемыми образцами. Разница в этих величинах находится в

пределах 2–15%, что можно объяснить высоким уровнем присутствия свободных носителей заряда и газов, хемосорбированных на поверхности оксида цинка.

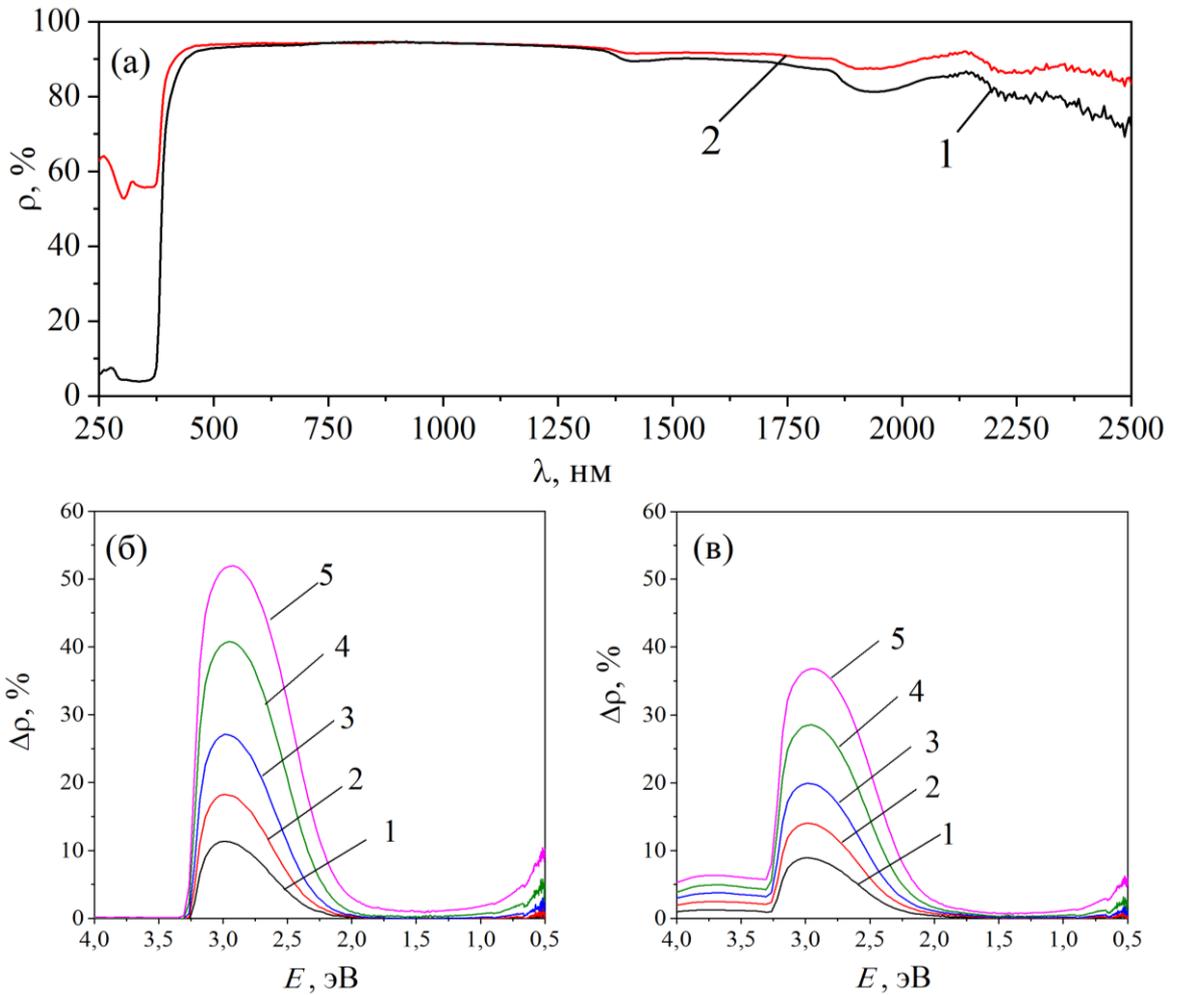


Рисунок 4.3 – Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 5(4) и 10 (5) × 10¹⁵ см⁻²

Исследования изменения спектров поглощения, вызванные облучением протонами с энергией 100 кэВ при различных значениях флюенса (5×10^{14} , 1×10^{15} , 2×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} см⁻²), ус тановлено, что такое облучение приводит к формированию центров окраски в объемных и полых двухслойных частицах. Для микрочастиц ZnO характерны более интенсивные полосы поглощения в диапазоне от 2 до 3,2 эВ, тогда как в БИК-области эти полосы выражены слабо.

Из спектров $\Delta\rho_\lambda$ полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO, особенно при флюенсе 5×10^{15} см⁻², следует, что интенсивность поглощения в этом же диапазоне энергий примерно в 4 раза меньше, чем у микрочастиц ZnO. Однако в коротковолновой части спектра наблюдается усиление

поглощения с максимальной интенсивностью около 3,6 эВ, что составляет приблизительно 6% от общей интенсивности полосы.

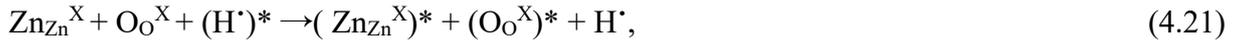
Опираясь на данные о энергетических уровнях поглощения, вызванных внутренними дефектами в структуре [294, 295, 297], можно сделать вывод, что для порошков ZnO с микронными размерами зерен, значительный вклад в общее поглощение вносят дефекты, такие как междоузельные ионы цинка (Zn_i^\cdot), вакансии кислорода (V_O^\cdot), а также однозарядные (V_{Zn}^\cdot) и двухзарядные ($V_{Zn}^{''}$) вакансии цинка. Для обоих типов частиц, будь то микрочастицы или полые частицы, наблюдаются полосы поглощения в энергетическом диапазоне от 1 до 2 эВ, которые выделяются своей низкой интенсивностью. Эти полосы поглощения связаны с присутствием междоузельного кислорода (O_i^\cdot и O_i^X) и кислородных вакансий (V_O^X), которые специфичны для данных типов структурных дефектов в материале.

Рассматривая полые двухслойные частицы SiO₂/ZnO, важно отметить, что в дополнение к радиационно-индуцированным дефектам в слое оксида цинка, существенную роль в формировании полос поглощения могут играть и дефекты, возникающие в слое диоксида кремния. В частности, в низкоэнергетической области спектра наблюдаются полосы поглощения, обусловленные наличием таких структур, как группы пероксидов $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ с энергетическим порогом в 3,8 эВ, диоксисилановые группы ($\equiv Si-O$)₂Si(O₂) при значении в 3 эВ, а также пероксидные радикалы $\equiv Si-O-O^\cdot$, немостиновый кислород $\equiv Si-O^\cdot$ и междоузельный кислород, активно поглощающие кванты света в диапазоне от 2 до 1 эВ.

В высокоэнергетической части спектра функцию поглощения выполняют поверхностные центры, обозначаемые как E'_{s1} , E'_{s2} и E'_{s3} , которые ассоциированы с трехкоординированными атомами кремния, обладающими неспаренным электроном $\equiv Si^\cdot$. Аморфный кремний, характеризующийся наличием многочисленных оборванных связей, способствует созданию большого числа кислородных вакансий, которые могут захватывать электроны, в результате чего формируются E'_β -центры.

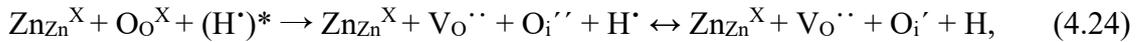
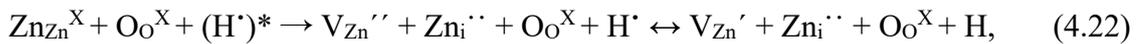
Кроме того, в структуре полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO могут присутствовать и другие виды поглощающих центров, локализованных в подсистеме метасиликатов цинка (ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄), демонстрирующих активность в видимой части спектра.

Интересной чертой взаимодействия протонов с двухслойными полыми частицами SiO₂/ZnO является процесс первичного взаимодействия этих частиц, протонов, с поверхностью кристаллического оксида цинка. В этом контексте ключевую роль играет механизм ионизации, который активируется при столкновении протонов высокой энергии с атомными связями на поверхности. Этот процесс включает разрушение связи с последующим захватом электрона протоном и генерацией двух ионизированных атомов:



где $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\text{X}}$, $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$ – атомы катионов и кислорода в узлах решетки; $(\text{H}^{\bullet})^*$, H^{\bullet} – ускоренный и термализованный протон соответственно. Кроме того, на поверхности могут происходить стохастические процессы исключения слабо связанного кислорода, что ведет к появлению анионных вакансий. Во время такой реакции протон также включает механизм захвата электрона, а ушедший кислород инициирует цепь вторичных атомных столкновений.

Другой механизм первичного радиационного воздействия, который происходит параллельно с первым и занимает центральное место в процессах, происходящих внутри первичной сферы, включает в себя выбивание атомов из их положений в кристаллической решетке с последующим формированием вакансий. Эти процессы можно описать следующими химическими реакциями:

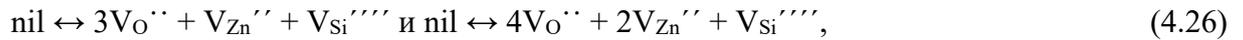


где $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\text{X}}$ и $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$ – атомы цинка и кислорода, соответственно, находящиеся в узлах кристаллической решетки; $(\text{H}^{\bullet})^*$ – ускоренный протон, а $\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$, $\text{Zn}_{\text{i}}^{\prime\prime}$, $\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime}$, $\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}$, $\text{O}_{\text{i}}^{\prime}$ указывают на различные возникшие в процессе радиационного воздействия дефекты, такие как вакансии цинка с разными зарядами, междоузельные атомы цинка, и так далее.

При взаимодействии протонов с полыми частицами наибольшая вероятность существует для механизмов, генерирующих дефекты Шоттки в анионной подрешетке. Этот процесс характеризуется тем, что атомы кислорода, выбитые из своих положений в решетке, перемещаются к поверхности и покидают объём, при этом образовавшиеся молекулы кислорода остаются внутри полости частицы. В результате происходит миграция образовавшихся кислородных вакансий вглубь сферического слоя. Стоит отметить, что процессы формирования пар Френкеля в катионной подрешетке, происходящие в результате облучения протонами, протекают аналогично тем, что уже наблюдались для микрочастиц.

Основное различие в динамике развития радиационных дефектов внутри полых частиц по сравнению с теми, которые возникают в микрочастицах, заключается в уникальной роли поверхностей полых частиц. В этих структурах и внутренняя и внешняя поверхности сфер способны служить центрами для нейтрализации электронных возбуждений. Это взаимодействие между мобильными дефектами, а также между дефектами и стоками продуцирует постоянный поток радиационно-индуцированных дефектов к этим стокам, при этом определённая доля дефектов участвует в реакциях рекомбинации. Дополнительно, в процессе радиационного облучения могут возникать механизмы диссоциации кластеров дефектов на отдельные точечные дефекты.

В рамках воздействия радиации на материалы, также важным аспектом является анализ каскада вторичных выбросов атомов, которые могут инициировать формирование дефектов по механизму Шоттки в приграничных слоях, состоящих из $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4 . Наблюдается разупорядочение структуры с последующим созданием вакансий как в катионной, так и в анионной подрешетках, причем эти вакансии могут иметь разное зарядовое состояние. Для примера, возможные реакции могут быть представлены в виде:



т.е. к формированию трех двойных кислородных вакансий ($V_{O^{\cdot\cdot}}$), одной двойной вакансии цинка ($V_{Zn^{\prime\prime}}$) и одной четверной вакансии кремния ($V_{Si^{\prime\prime\prime\prime}}$) или к формированию четырех двойных кислородных вакансий ($V_{O^{\cdot\cdot}}$), двух двойных вакансий цинка ($V_{Zn^{\prime\prime}}$) и одной четверной вакансии кремния ($V_{Si^{\prime\prime\prime\prime}}$)

Процесс локального повышения температуры материала в специфических условиях, при которых наблюдается низкое парциальное давление кислорода в газообразной среде, находящейся в химическом равновесии с соединениями $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4 , образует условия, в которых кислород способен перемещаться из оксидной фазы в газ, в результате чего в кристаллической решетке формируются вакансии по кислороду. Этот процесс может быть представлен следующим уравнением:



Внутри второй сферической оболочки, представимой аморфным диоксидом кремния, протекают химические процессы, аналогичные тем, что были представлены в пункте 4.1.

Определение оптических характеристик полых двухслойных частиц, можно эффективно провести, используя интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s . Это

объясняется тем, что спектральные полосы поглощения, вызванные дефектами в порошках ZnO и SiO₂, располагаются в разных диапазонах спектра. Анализ радиационной устойчивости также удобен через измерение изменений в интегральном коэффициенте поглощения солнечного излучения ($\Delta\alpha_S$). Исходя из выполненных расчетов, значение $\Delta\alpha_S$ (рисунок 4.4) после облучения протонами с энергией 100 кэВ флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для полых частиц SiO₂/ZnO составляет 0,053, в то время как для микрочастиц ZnO это значение равно 0,067. Таким образом, радиационная устойчивость полых частиц на 20% выше по сравнению с микрочастицами ZnO, если судить по $\Delta\alpha_S$. Вышеупомянутые порошки, сформированные из полых частиц SiO₂/ZnO, проявляют усиленную радиационную стойкость, как видно из значений $\Delta\alpha_S$ и интенсивности спектральных полос $\Delta\rho$. Этот эффект повышения радиационной устойчивости полых частиц SiO₂/ZnO может быть связан с высокой удельной поверхности частиц, которая служит стоком для радиационных дефектов, а также присутствием фаз SiO₂, ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄. Эти фазы способствуют созданию поглощающих центров в ультрафиолетовой части спектра, уменьшая их концентрацию в видимом диапазоне.

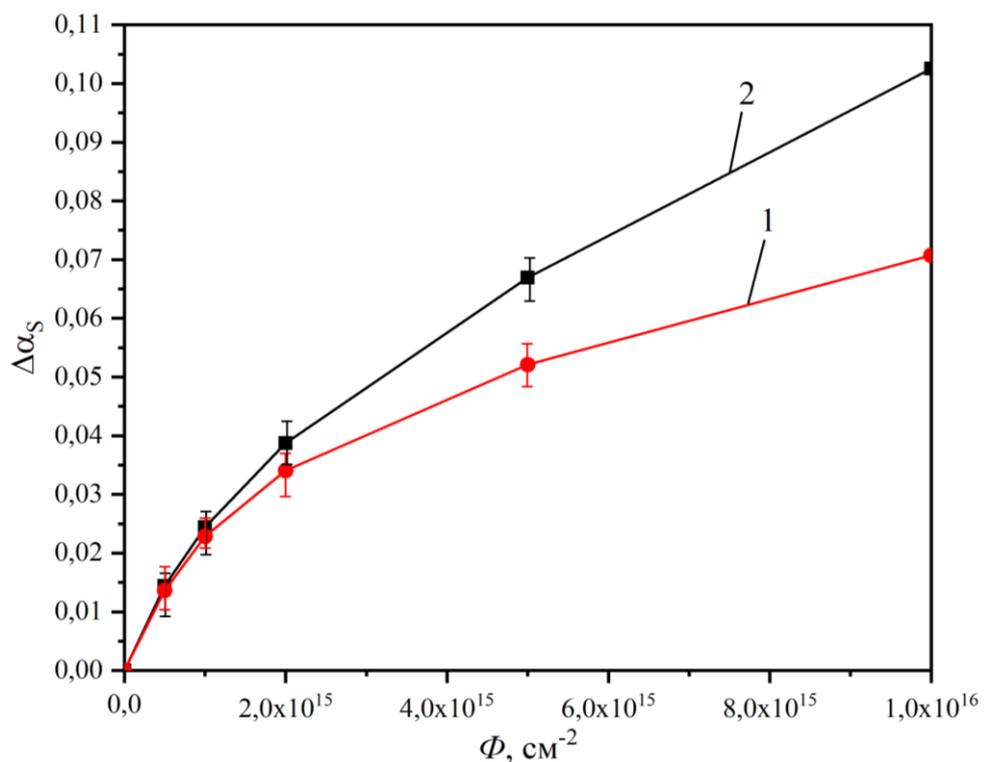


Рисунок 4.4 – Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_S$ после облучения протонами с энергией 100 кэВ полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

Исследования показывают, что для полых частиц с двухслойной структурой SiO₂/ZnO характерна более лучшая устойчивость к радиационному воздействию протонов в сравнении с

объемными частицами оксида цинка микронных размеров. Это повышение радиационной стойкости при облучении протонами может быть объяснено несколькими основными факторами. Во-первых, повышенная устойчивость связана с высокой удельной поверхностью полых частиц, которая служит стоком для накопления радиационных дефектов. Во-вторых, наличие фаз SiO_2 , ZnSiO_3 и Zn_2SiO_4 внутри этих частиц способствует формированию поглощающих центров в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации этих центров в видимой части спектра, укрепляя тем самым общую радиационную стойкость данных частиц.

4.3 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 при длительном облучении электронами

Анализ данных, полученных из спектров диффузного отражения (рисунок 4.5), показывает, что коэффициент отражения в видимом диапазоне спектра для полых частиц ZnO/SiO_2 и микрочастиц ZnO может достигать значения в 90%. Отмечается, что отражательная способность полых частиц превосходит аналогичный показатель объемных микрочастиц оксида цинка в спектральном интервале от 200 до 400 нанометров. Это явление можно объяснить наличием аморфной фазы SiO_2 . Увеличение отражательной способности частиц в ультрафиолетовой области, вероятно, связано с присутствием фазы Zn_2SiO_4 . По данным [242], данная фаза характеризуется высоким коэффициентом отражения в ультрафиолетовом диапазоне.

В инфракрасной области ближнего спектра коэффициент отражения ρ порошков оксида цинка заметно уступает показателям синтезированных образцов, разница может достигать 5-10%. Такое различие обусловлено высоким уровнем концентрации свободных носителей заряда и наличием хемосорбированных газов в структуре оксида цинка.

Исследование изменений в спектрах поглощения после воздействия электронным облучением с энергией 30 кэВ флюенсом $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рисунок 4.5 (б, в)), для объемных и полых двухслойных частиц позволяет сделать вывод о том, что ионизирующее излучение способствует формированию центров окраски, которые проявляются как сплошные полосы поглощения в ультрафиолетовой и видимой частях спектра. Для микрочастиц ZnO типичны сильно выраженные полосы поглощения в диапазоне энергий от 2 до 3,2 эВ, тогда как в ближней инфракрасной области интенсивность этих полос невысока. В свою очередь, у полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 наблюдается примерно вдвое меньшая интенсивность поглощения в диапазоне от 2 до 3,2 эВ по сравнению с микрочастицами. Однако в коротковолновой части спектра зафиксировано повышение интенсивности поглощения с максимумом около 4,5 эВ, что составляет приблизительно 8%.

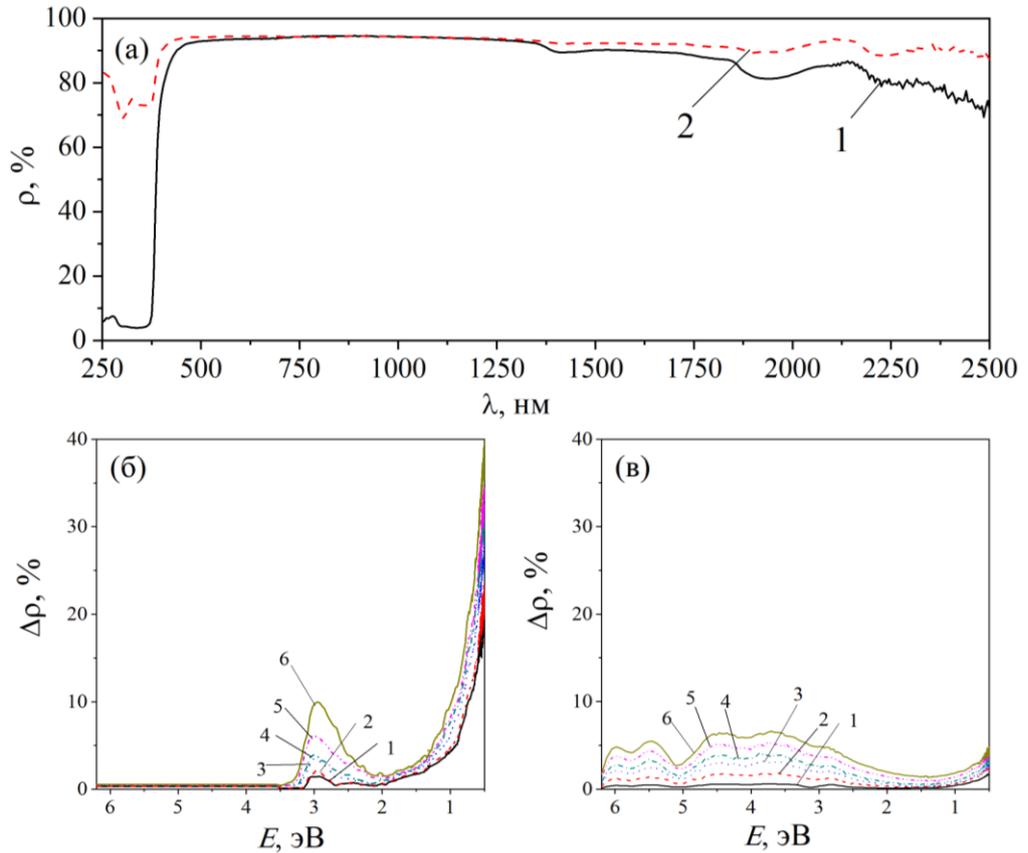


Рисунок 4.5 – Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (в) после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 3(4), 5(5), 7(6)×10¹⁶ см⁻²

После проведения облучения порошков ZnO с микронными размерами электронами и анализа интегральной полосы наведенного поглощения, с учетом уже известных энергетических значений полос поглощения [327, 328], связанных с собственными дефектами материала, способных поглощать в этих спектральных диапазонах, выявлено, что ключевой вклад в процессы поглощения осуществляют такие дефекты, как междуузельный цинк Zn_i^{\cdot} , кислородные вакансии V_O^{\cdot} , а также вакансии цинка V_{Zn}^{\cdot} и $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$. Для микрочастиц и полых частиц, так же обнаружено, что полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ проявляют низкую интенсивность. Это можно объяснить наличием таких дефектов, как междуузельный кислород O_i^{\cdot} и O_i^X , а также кислородные вакансии V_O^X .

В случае полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂, кроме радиационных дефектов в слое оксида цинка, возможны и дефекты поглощения, ассоциированные с индуцированными дефектами в слое диоксида кремния. В частности, в спектральной области с низкой энергией, полосы поглощения могут быть связаны с пероксидными группами $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ на уровне

энергии 3,8 эВ, диоксисилановыми группами ($\equiv\text{Si-O}$)₂Si(O₂) в районе 3 эВ, пероксидными радикалами ($\equiv\text{Si-O-O}\cdot$), немостиковым кислородом ($\equiv\text{Si-O}\cdot$), а также междуузельным кислородом, активными в диапазоне энергий от 2 до 1 эВ [289-292]. В области спектра с более высокой энергией, поглощение определяется присутствием поверхностных центров E'_{s1} , E'_{s2} и E'_{s3} , которые ассоциируются с атомами кремния, имеющими трехкоординированное состояние с неспаренным электроном ($\equiv\text{Si}\cdot$). Наличие значительного числа разорванных связей в аморфном кремнии приводит к созданию обширных кислородных вакансий, что, в свою очередь, вызывает формирование E'_β -центров. Также предполагается, что в структуре полых частиц ZnO/SiO₂ могут присутствовать центры поглощения в подрешетке метасиликатов цинка (ZnSiO₃ и Zn₂SiO₄), активные в видимом диапазоне спектра [69].

Одной из ключевых особенностей взаимодействия электронов с двухслойными полыми частицами ZnO/SiO₂ является процесс их первичного контакта с аморфным слоем диоксида кремния. В ходе этого взаимодействия наблюдается разрыв мостиковых кислород-силициевых связей под действием акселерированных электронов, что приводит к формированию дефектов, ассоциированных с наличием не мостикового кислорода и атомов кремния, обладающих неспаренными электронами.

На основе анализа полученных данных (рисунок 4.6) по изменению коэффициента поглощения $\Delta\alpha_S$ после облучения двух различных типов частиц электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 7×10^{16} см⁻², установлено, что для полых частиц ZnO/SiO₂ данный коэффициент составляет 0,024, а для микрочастиц ZnO – 0,064. Из этого следует, что радиационная устойчивость полых частиц на 36% выше, чем у порошкообразного ZnO. Эти выводы, основанные на изменении $\Delta\alpha_S$ и интенсивности поглощенных полос $\Delta\rho$, свидетельствуют о более высокой радиационной стабильности полых частиц ZnO/SiO₂ по сравнению с порошками ZnO.

Увеличение радиационной стойкости полых частиц ZnO/SiO₂ может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, повышенной удельной поверхностью частиц, которая действует как своеобразный фильтр для радиационных дефектов. Во-вторых, присутствием аморфного защитного слоя SiO₂ на поверхности микросфер ZnO, что способствует снижению количества центров поглощения в оксиде цинка, оказывающих влияние на поглощение в видимой части спектра.

Исследования продемонстрировали, что полые двухслойные частицы ZnO/SiO₂ проявляют существенно большую устойчивость к радиационному воздействию электронов по сравнению с объемными микронными частицами оксида цинка. Это повышенное сопротивление полых частиц к радиационному повреждению при облучении электронами в основном связано с эффективной релаксацией начальных радиационных дефектов на тонких слоях их поверхности. Дополнительно, отсутствие объемных радиационных дефектов в этих сферических частицах, а

также их низкие ионизационные потери, играют важную роль в повышении их радиационной стойкости.

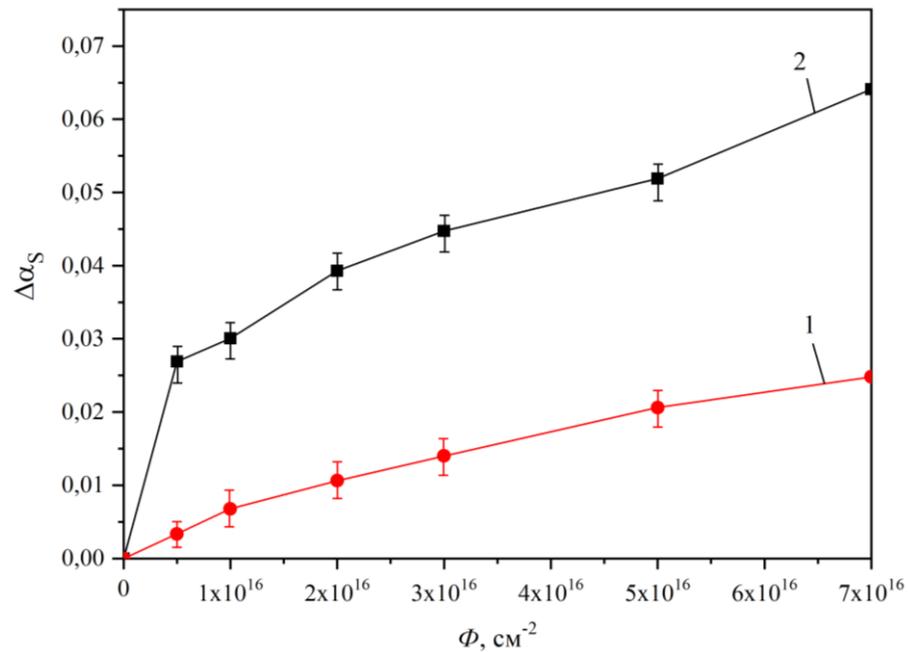


Рисунок 4.6 – Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ (флюенс до 7×10^{16} см⁻²) полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

4.4 Радиационная стойкость полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO при длительном облучении электронами

Исследования спектров диффузного отражения (рисунок 4.7), показало, что коэффициент отражения в видимом диапазоне достигает порядка 90% как полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO, так и микрочастиц ZnO. Наиболее заметно, что отражательная способность полых частиц превосходит аналогичный показатель объемных микрочастиц ZnO в ультрафиолетовой области, в частности, в диапазоне длин волн от 200 до 400 нанометров. Этот феномен можно объяснить наличием аморфного SiO₂, который обладает выдающимися диэлектрическими характеристиками и значительной энергетической шириной запрещенной зоны.

В рамках наших исследований было выявлено, что повышение отражающей способности синтезированных частиц в ультрафиолетовом диапазоне спектра, по всей видимости, может быть связано с присутствием фазы Zn₂SiO₄. Указанная фаза, ссылаясь на данные ряда исследований [242], характеризуется значительно высоким коэффициентом отражения в указанной области спектра. С другой стороны, в БИК-диапазоне коэффициент отражения порошков оксида цинка обнаруживается заметно ниже по сравнению с аналогичными показателями синтезированных

образцов. Разница в значениях коэффициента отражения варьируется в пределах 2–15%, что, как предполагается, обусловлено высоким уровнем концентрации свободных носителей заряда и присутствием хемосорбированных газов в составе оксида цинка.

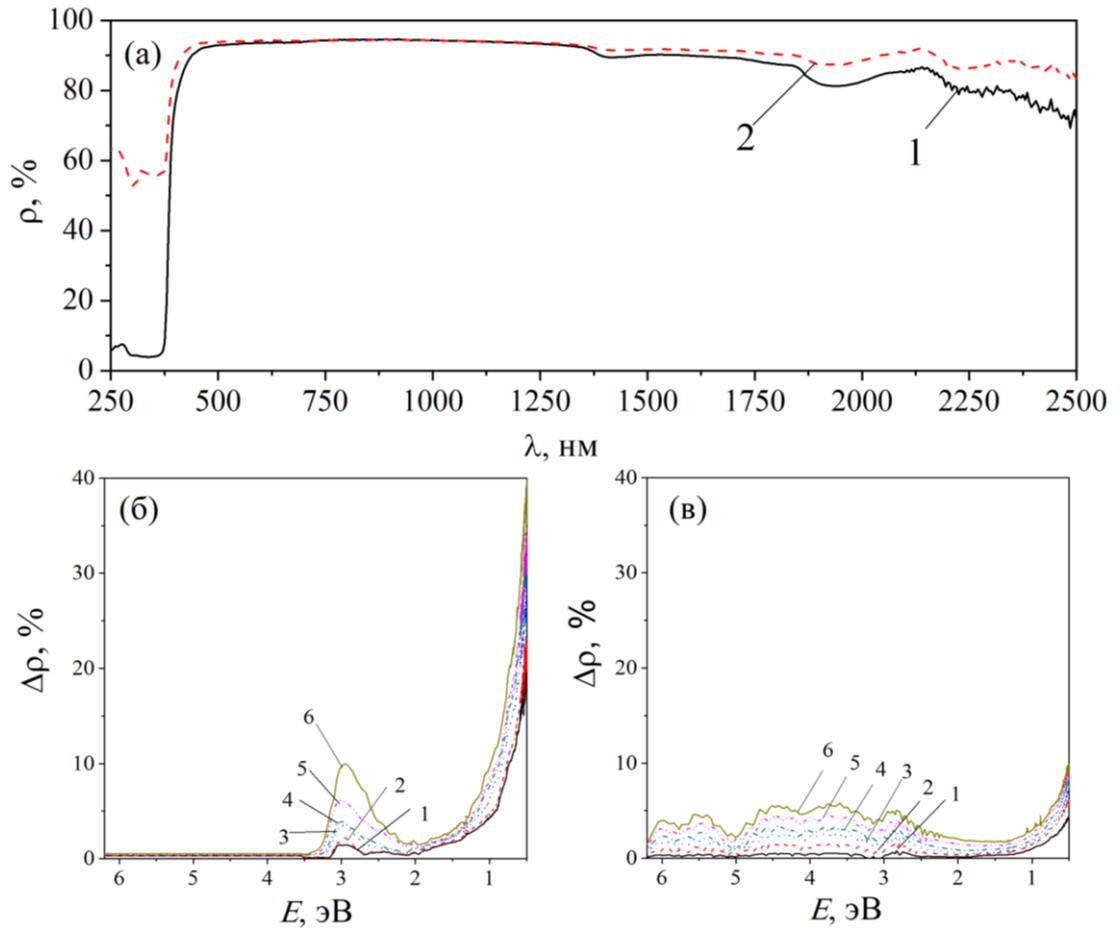


Рисунок 4.7 – Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO (в) после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 3(4), 5(5), 7(6)×10¹⁶ см⁻²

Анализируя спектры, индуцированные поглощением после воздействия электронами с энергией 30 кэВ и различными уровнями флюенса (5×10¹⁵, 1×10¹⁶, 2×10¹⁶, 5×10¹⁶ и 7×10¹⁶ см⁻²), представленные на рисунке 4.7 б, в, для объемных и полых двухслойных частиц, можно сделать вывод о влиянии ионизирующего излучения на образование так называемых центров окраски. Данные центры способствуют формированию спектральных полос поглощения, охватывающих как ультрафиолетовую, так и видимую области спектра. В контексте микрочастиц ZnO мы наблюдаем значительные поглощения в диапазоне от 2 до 3,2 эВ, тогда как интенсивность поглощения в БИК-диапазоне остается сравнительно низкой.

Что касается полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO при флюенсе $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, их спектральная интенсивность поглощения в диапазоне 2-3,2 эВ примерно в два раза меньше по сравнению с микрочастицами ZnO . Однако, интересен факт увеличения интенсивности поглощения в ультрафиолетовой области, с характерными пиками поглощения около 2,8, 3,6 и 4,5 эВ, которые составляют приблизительно 6%. Это указывает на сложную природу взаимодействия между структурными фазами в полых двухслойных частицах под влиянием ионизирующего излучения и его способность к модификации их электронной структуры и оптических свойств.

Принимая во внимание данные о характерных энергиях поглощения, связанных с внутренними дефектами, можно утверждать, что основная доля поглощения излучения в порошках ZnO с микронными зёрнами обусловлена наличием дефектов, таких как междоузельные ионы цинка (Zn_i^{\cdot}), вакансии кислорода (V_O^{\cdot}), а также однозарядные ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot}$) и двухзарядные ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}$) вакансии цинка. В случае полых двухслойных частиц также выявлены поглощения, обусловленные междоузельными ионами цинка с повышенной валентностью ($\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$) и ионами цинка в тетраэдрическом окружении (Zn_t^{\cdot}). Наблюдается, что как для микрочастиц, так и для полых двухслойных частиц характерно наличие умеренной интенсивности поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ, что объясняется воздействием интерстициального кислорода (O_i^{\cdot} и O_i^{X}) и вакансий кислорода (V_O^{X}).

В случае полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO , помимо радиационно-индуцированных дефектов в слое оксида цинка, возможно образование центров поглощения, ассоциированных с дефектными структурами в слое диоксида кремния. Например, в низкоэнергетической части спектра могут наблюдаться спектральные полосы, вызванные наличием пероксидных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с энергией около 3,8 эВ, диоксисилановые группы ($\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}(\text{O}_2)$ примерно в 3 эВ, а также полосы, обусловленные пероксидными радикалами $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$, нетерминальным кислородом $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ и интерстициальным кислородом в диапазоне от 1 до 2 эВ. В более высокоэнергетической области спектра формирование поглощения диктуется наличием поверхностных дефектных центров E'_{s1} , E'_{s2} и E'_{s3} , которые локализованы на трехкоординированных атомах кремния, имеющих неспаренный электрон $\equiv\text{Si}\cdot$. Наличие обширного количества разорванных связей в аморфном SiO_2 приводит к формированию множества кислородных дефектов, что способствует возникновению спектральной полосы B_2 . Кроме того, уникальная структура полых частиц SiO_2/ZnO позволяет предположить существование центров поглощения в видимой части спектра, связанных с метасиликатной подрешеткой цинка, включая структуры такие как ZnSiO_3 и Zn_2SiO_4 .

Анализ данных, полученных в результате расчетов изменения коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$, представленных на рисунке 4.8, свидетельствует о том, что после облучения электронами с

энергией 30 кэВ флюенсом до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, разница в коэффициенте поглощения для полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO составляет 0,029, в то время как для микрочастиц ZnO значение достигает 0,064. Это говорит о том, что радиационная стойкость полых двухслойных частиц на 38% при электронном облучении превосходит аналогичный показатель у порошков ZnO на основе анализа изменений $\Delta\alpha_s$.

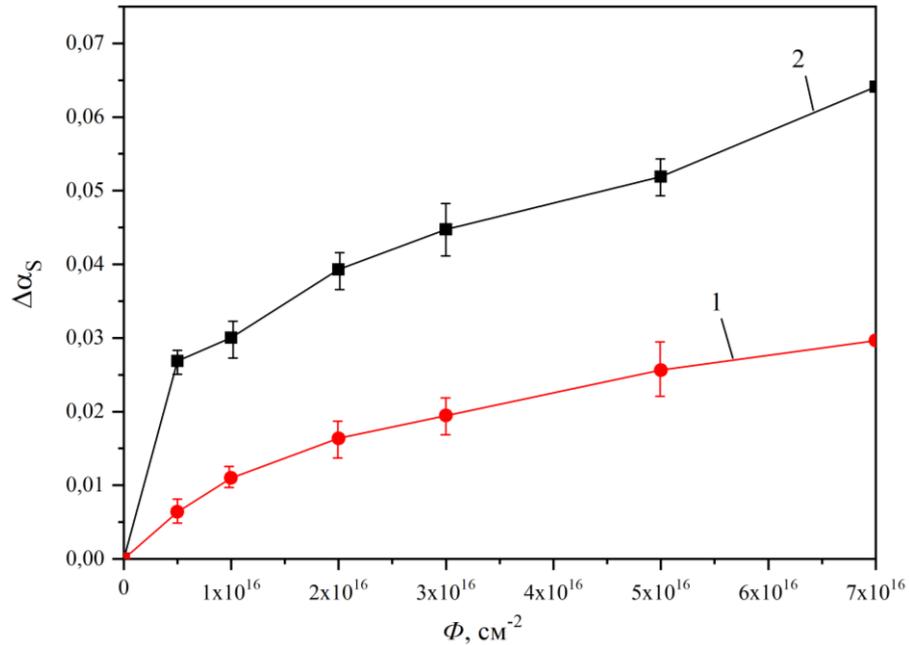


Рисунок 4.8 – Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

Минимальное влияние радиационного облучения на оптические характеристики полых частиц SiO_2/ZnO , оцениваемое через $\Delta\alpha_s$ и изменения интенсивности поглощательных полос $\Delta\rho$, может быть объяснено их высокой удельной поверхностью. Такая структурная особенность способствует эффективной абсорбции и нейтрализации радиационных дефектов. Кроме этого, в составе частиц присутствуют фазы, такие как SiO_2 , ZnSiO_3 и Zn_2SiO_4 , которые участвуют в создании поглощающих центров в ультрафиолетовой области спектра, ведя к уменьшению их концентрации в видимой области. Это отлично сочетается с идеей создания материалов с повышенной радиационной стойкостью и сохранением оптических свойств под воздействием высокоэнергетического излучения.

Было выявлено, что полые двухслойные частицы SiO_2/ZnO обладают повышенной устойчивостью к воздействию электронного облучения в сравнении с объемными микронными частицами оксида цинка. Этот более высокий уровень радиационной стойкости можно объяснить наличием значительной удельной площади поверхности у полых частиц, которая эффективно

служит ловушкой для радиационных дефектов. В дополнение, интеграция в структуру таких компонентов, как SiO_2 , ZnSiO_3 и Zn_2SiO_4 , участвует в формировании центров поглощения в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Этот механизм существенно снижает их присутствие в видимой области, тем самым поддерживая оптическую прозрачность материала.

4.5 Моделирование воздействия электромагнитного и ионизирующего излучения на полые двухслойные частицы SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2

Для исследования воздействия электромагнитного излучения в видимом спектре и БИК-области (400-1000 нм) на полые двухслойные микросферы диаметром 1000 нм с толщиной слоя 50 нм каждый, состоящими из оксида цинка и оксида кремния, с внутренним пространством заполненным воздухом, был использован программный комплекс COMSOL Multiphysics. В модели изменялась только последовательность слоев, для формирования структур SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2 .

Рисунок 4.9 демонстрирует сравнение объемного распределения поглощенного излучения в полых двухслойных микросферах с различной структурой слоев: при внутреннем слое из ZnO и внешнем из SiO_2 (А) и с внутренним слоем из SiO_2 и внешним из ZnO (Б). Для рассматриваемых типов частиц наблюдаются равные способности поглощения излучения, большая часть излучения рассеивается и отражается от поверхности материала.

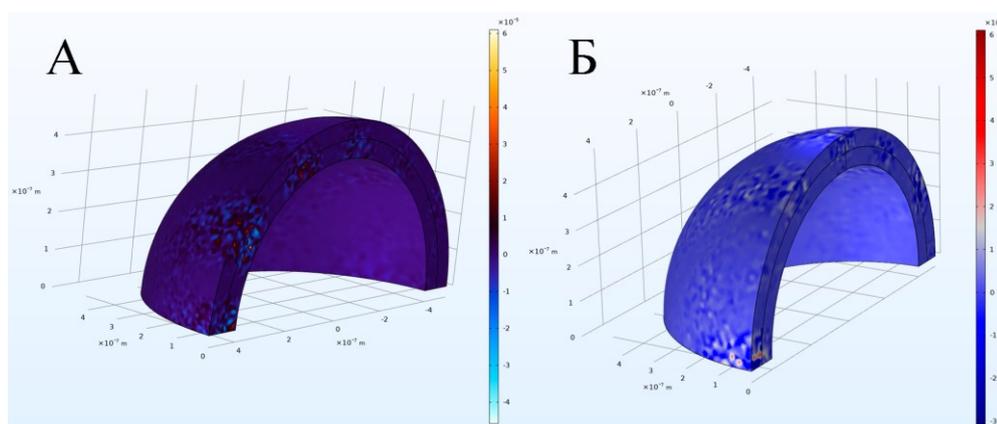


Рисунок 4.9 – Объемное распределение поглощенного излучения полых слоистых микросфер ZnO/SiO_2 (А) и SiO_2/ZnO (Б)

На рисунке 4.10 представлено сравнение направленности векторов электрического поля E (синяя линия) и магнитного поля H (зелёная линия) после их отражения от полых двухслойных микросфер ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO . Исходя из анализа рисунка 4.8, можно увидеть, что характер индикатрис рассеяния полых микросфер совпадают с рассеянием по Ми. В случае микросфер

ZnO/SiO_2 , полярная диаграмма показывает, что интенсивность нерассеянного излучения незначительно превышает интенсивность рассеянного в сравнении с микросферами SiO_2/ZnO .

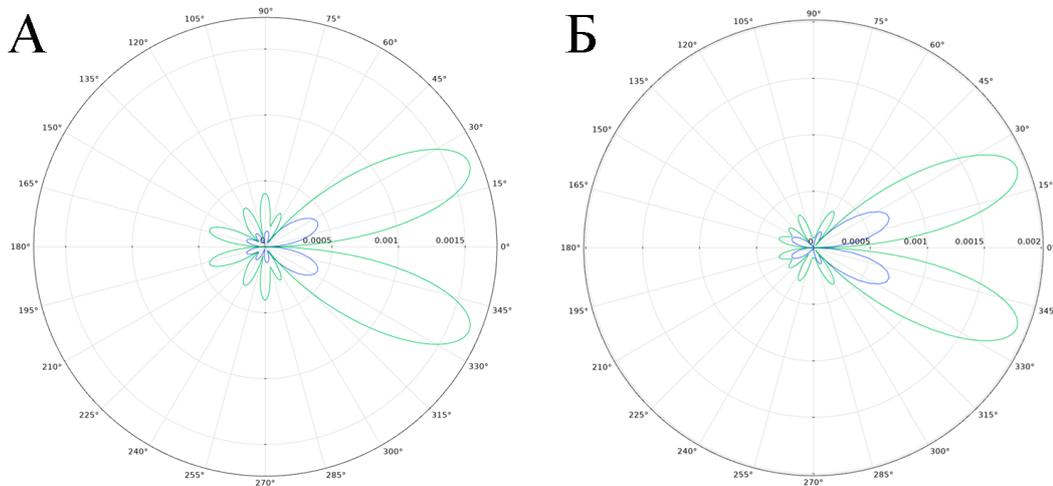


Рисунок 4.10 – Распределение направленности векторов E (синяя линия) и H (зелёная линия) после отражения излучения полыми двухслойными микросферами ZnO/SiO_2 (А) и SiO_2/ZnO (Б)

На рисунке 4.11 приведены зависимости показателя преломления n от длины волны для двухслойных микросфер ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO . Во всех случаях наблюдается дисперсия – зависимость показателя преломления от длины волны. Показатель преломления снижается с увеличением длины волны от 1,848 до 1,695 для SiO_2/ZnO и от 1,778 до 1,65 для ZnO/SiO_2 , что является характерной чертой нормальной дисперсии. Показатель преломления частиц SiO_2/ZnO на рассматриваемом спектральном диапазоне незначительно выше, по сравнению с ZnO/SiO_2 , разность в значениях составляет порядка 4-3%.

На рисунке 4.12 приведены зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ от длины волны для двухслойных микросфер ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO . Показатель относительной диэлектрической проницаемости для SiO_2/ZnO немного выше, чем для ZnO/SiO_2 , разница составляет 7-5%. Это говорит о том, что расположение слоев и их взаимное расположение влияет на электромагнитные свойства материала. Учитывая, что оба материала имеют разные внутренние электронные структуры и, соответственно, разные диэлектрические свойства, изменение в их пространственной ориентации приводит к анизотропии этих свойств в макроскопическом масштабе. Тот факт, что микросферы SiO_2/ZnO обладают немного более высокой относительной диэлектрической проницаемостью, чем ZnO/SiO_2 , может быть обусловлено оптимальным распределением электрического поля в такой структуре или лучшим взаимодействием между композитными слоями в случае SiO_2 как внешнего слоя.

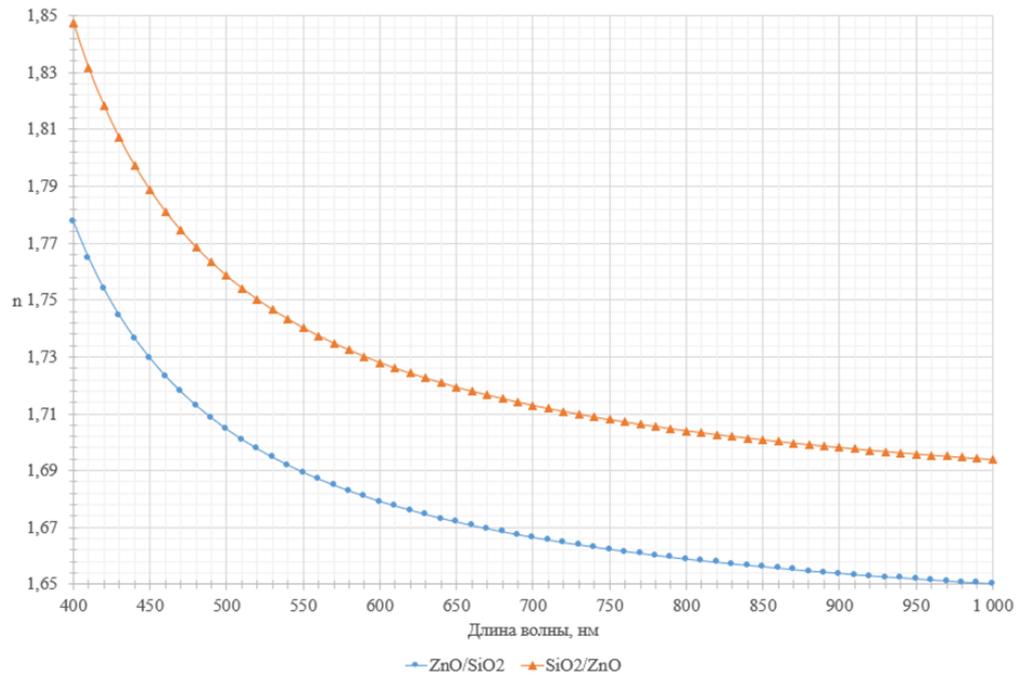


Рисунок 4.11 – Зависимости показателя преломления n от длины волны для двухслойных микросфер ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO

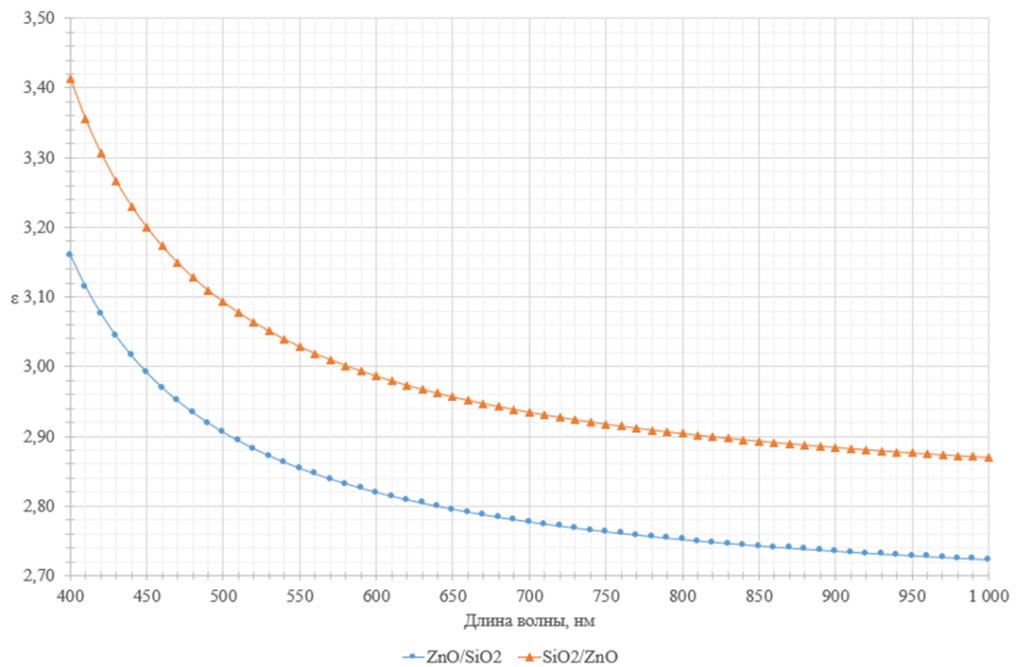


Рисунок 4.12 – Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ от длины волны для двухслойных микросфер ZnO/SiO₂ и SiO₂/ZnO

Изменение оптических характеристик терморегулирующих покрытий происходит вследствие взаимодействий между ионизирующими частицами и материалом пигментов, преимущественно на поверхности пигментных зерен или в их приповерхностных слоях. При этом особое значение приобретает изучение глубины, на которую частицы могут проникать в

пигменты, что напрямую связано с энергией ионизирующих частиц. Для анализа энергетических потерь и определения глубины проникновения частиц в диоксид кремния было использовано моделирование. В ходе моделирования, выполненного с помощью программы GEANT4, исследовалось прохождение пучков протонов с энергией в 100 кэВ и электронов с энергией в 30 кэВ через поверхности, составленные из полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2 .

Для моделирования детектора использовались частицы SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2 , сферической геометрической формы, путем вложения одной сферы в другую, для создания двухслойной полый геометрии. Размеры образованных полых двухслойных частиц следующие: SiO_2/ZnO – внешний радиус $R = 800$ нм, внутренний радиус $r = 520$ нм; ZnO/SiO_2 – внешний радиус $R = 500$ нм, внутренний радиус $r = 460$ нм. Созданные геометрические формы были сгруппированы в ансамбли для образования трехслойной конструкции, при этом средний слой был смещен для формирования упаковки, напоминающей гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, что позволило предотвратить наличие проникающих полостей. Образованные ансамбли имели следующие размеры: $11,2 \times 11,2 \times 4,5$ мкм для SiO_2/ZnO , $7 \times 7 \times 2,8$ мкм для ZnO/SiO_2 .

В процессе моделирования использовались следующие физические модели: G4EmStandartPhysics_options3, G4HadronElasticPhysics и G4HadronPhysicsINCLXX. В качестве источников излучения использовались 50 тысяч протонов с энергетическим параметром в 100 кэВ и аналогичное количество электронов, каждый из которых обладал энергией 30 кэВ (в рамках проведения отдельных симуляций; рисунок 4.13). Интенсивность данных частиц следовала гауссовому распределению.

Результаты моделирования воздействия низкоэнергетических протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ на ансамбли из полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2 представлены в таблице 4.1.

Возвращаемые физические значения, рассчитанные как среднее число падающих частиц, имели значения аналогично представленным в главе 3, пункте 3.5.

Проведенные расчеты в GEANT4 дают основания предполагать повышенную радиационную устойчивость полых двухслойных наночастиц SiO_2/ZnO и ZnO/SiO_2 по сравнению с микрочастицами ZnO (пункт 3.3) на основании концентрации первично выбитых атомов. Однако важно отметить, что стабильность этих наночастиц может эволюционировать вследствие формирования вторичных дефектов. Кроме того, способность материала к релаксации не должна игнорироваться, поскольку она может существенно влиять на характеристики материала при его эксплуатации под радиационным воздействием.

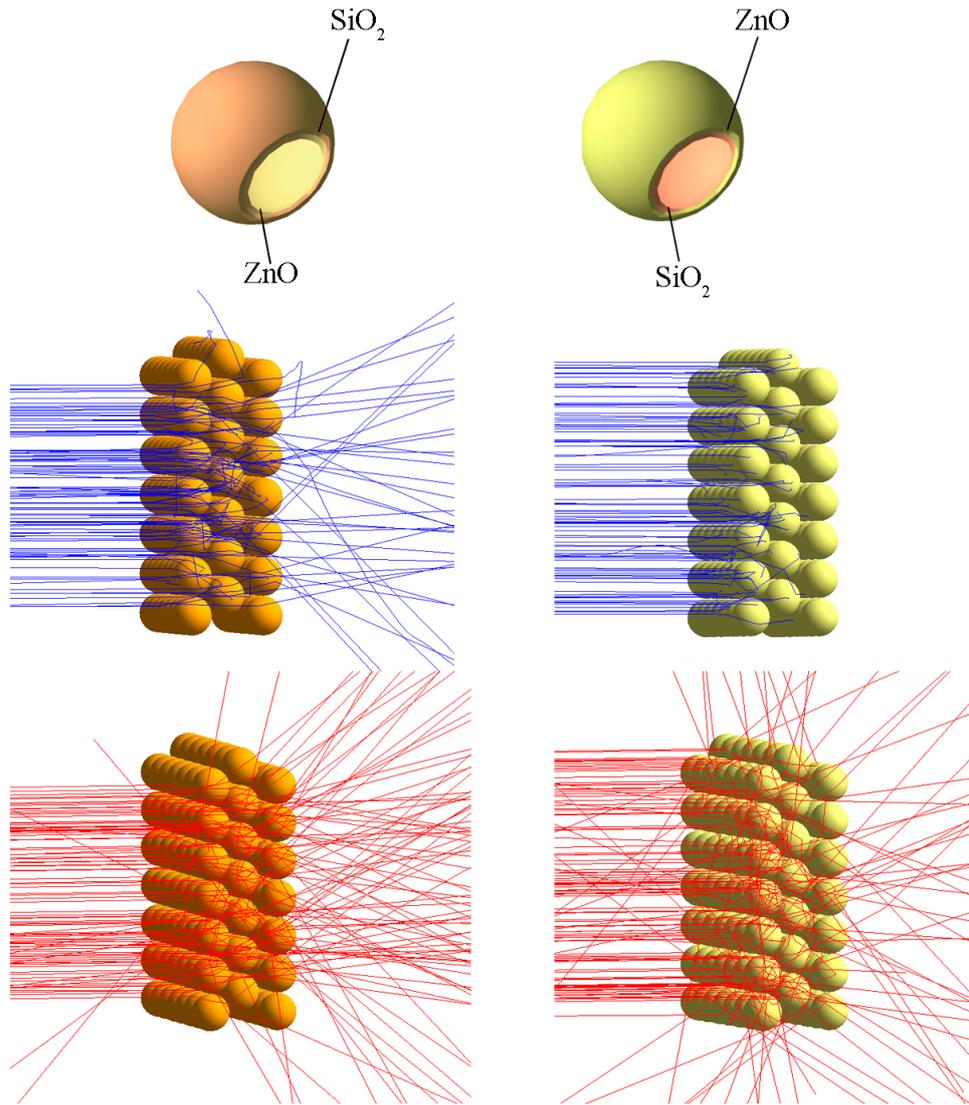


Рисунок 4.13 – Моделирование прохождения пучка протонов (В, Г) и электронов (Д, Е) через полые двухслойные частицы ZnO/SiO₂ (А) и SiO₂/ZnO (Б) размером 1 мкм и 1,6 мкм соответственно.

Таблица 4.1 – Результаты моделирования в GEANT4 воздействия протонов с энергией 100 кэВ и электронов с энергией 30 кэВ на ансамбли из полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO и ZnO/SiO₂

$\begin{matrix} p^+ \\ e^- \end{matrix}$	X_0 , (нм)	N_S	λ , (нм)	σ , (бар)	$\langle \varphi \rangle$, (рад)	$\frac{dE_{total}}{dx}$, (МэВ см ² г ⁻¹)	$\frac{dE_{nucl}}{dx}$, (МэВ см ² г ⁻¹)	ПВА	$\langle E \rangle_{ПВА}$, (эВ)	C , (см ⁻³)
SiO ₂ /ZnO	6,044	37,78	0,16	7,529e+08	1,442	702,3	431,5	59227191	1,235	7,506e+19
	9,32	0,7772	11,99	1,004e+07	1,151	9,549	–	–	–	–
ZnO/SiO ₂	0,93	2,451	0,38	3,167e+08	0,974	2042	1739	35806537	1,27	3,012e+20
	0,95	0,08256	11,51	1,047e+07	0,634	23,08	–	–	–	–

4.6 Выводы по четвертой главе

1. Установлено, что отражательная способность в видимой области спектра синтезированных полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/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 %

2. Радиационная стойкость полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO к воздействию протонов выше 46% и 33 % соответственно, по сравнению с радиационной стойкостью сплошных микрочастиц ZnO .

3. Полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO характеризуются большой устойчивостью к радиационному воздействию электронов на 69% и 58% соответственно, по сравнению с сплошными микрочастицами ZnO .

4. Моделирование воздействия протонами с энергией 100 кэВ на ансамбли из полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO показало, что по сравнению со сплошными микрочастицами ZnO , значения концентрации первично выбитых атомов при воздействии протонами меньше на 49 % и 15 %, соответственно.

ГЛАВА 5. ДЕГРАДАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

5.1 Радиационная стойкость покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ к воздействию электронов

Из спектров диффузного отражения (рисунок 5.1) следует, что отражательная способность покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ достигает 95 % в видимом диапазоне спектра и уменьшается в области длин волн от 1000 до 2500 нм, где достигает 65 %. В случае покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO снижение более выражено, изменение отражательной способности составляет от 94 % при 470 нм и 35 % при 2500 нм. Для всех типов покрытий регистрируются характерные пики поглощения при 1182, 1452, 1715, 1934, 2294 нм, которые типичны для исходного кремнийорганического лака без добавления порошков-пигментов. Отражательная способность ρ образцов с лаком существенно меньше по сравнению с покрытиями, значение ρ достигает 55 % при длине волны 1280 нм. В видимой области отражательная способность едва достигает 50 %. Расчет интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения показал, что в случае покрытий с полыми двухслойными частицами ZnO/SiO₂ $\alpha_S = 0,146$, тогда как в случае покрытий со сплошными микрочастицами ZnO $\alpha_S = 0,174$.

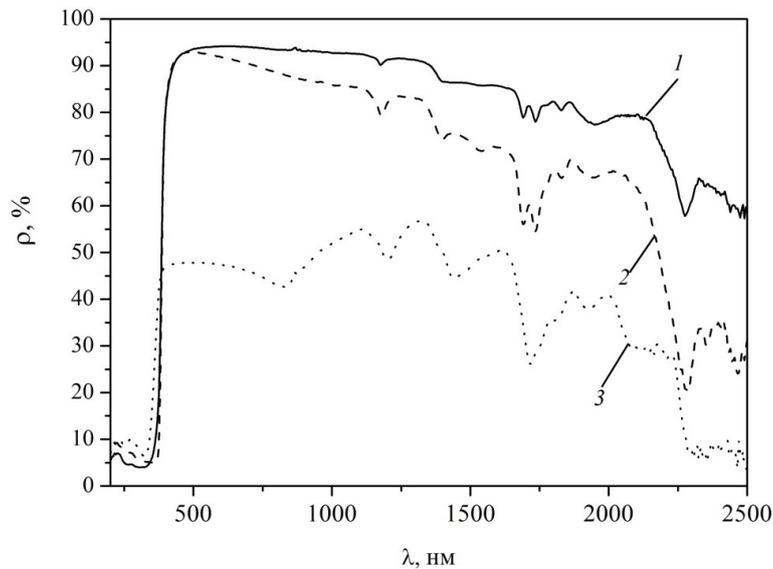


Рисунок 5.1 – Спектры диффузного отражения покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1), объемных микрочастиц ZnO (2), без пигментов (3)

На рисунке 5.2 показаны разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и объемных микрочастиц ZnO. По спектру можно определить вклад, который вносят пигменты в отражательную способность покрытий. Из спектров видно, что радикалы, характерные для полиметилфенилсилоксановой смолы и поглощающие в БИК-области, эффективно сшиваются развитой поверхностью полых частиц, в случае объемных микрочастиц ZnO это происходит менее интенсивно.

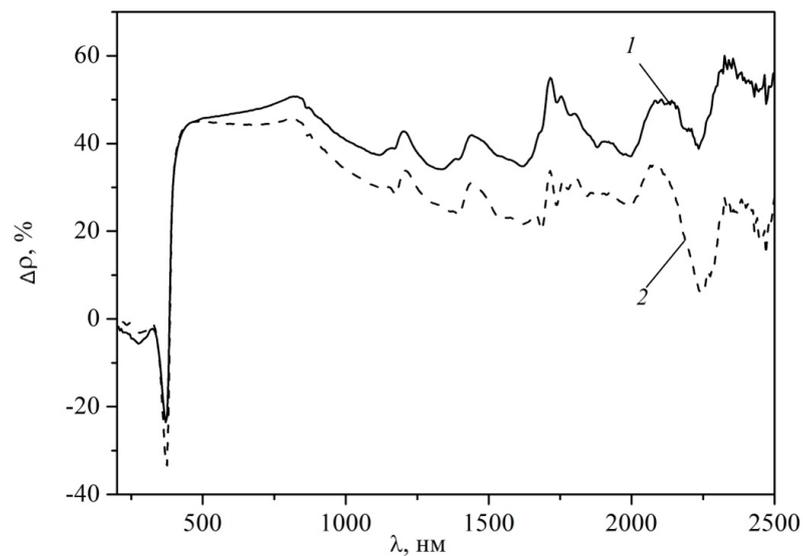


Рисунок 5.2 – Разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

Из спектров наведенного поглощения после облучения электронами ($\Delta r_{\lambda} = r_{\lambda 0} - r_{\lambda f}$, где $r_{\lambda 0}$ и $r_{\lambda f}$ соответствуют спектрам диффузного отражения до и после облучения) с энергией 30 кэВ флюенсом от 5×10^{15} до 7×10^{16} см⁻² (рисунок 5.3) покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO следует, что воздействие ионизирующего излучения создает радиационные дефекты, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях.

Максимум интенсивности поглощения соответствует 446 нм, регистрируются другие пики поглощения вблизи 850, 1000, 1363 нм. Также выделяется широкая полоса поглощения, затянута в БИК-область, с максимумом вблизи 1680 нм. значения Δr_{λ} в видимом диапазоне в зависимости от флюенса изменяются в ряду: 2,4 % → 3,33 % → 4,47 % → 5,11 % → 5,68 % → 6,04 %, в БИК-области изменения менее заметны, такой ряд при длине волны 1000 нм будет иметь вид: 0,28 % → 0,51 % → 0,67 % → 0,8 % → 0,88 % → 0,92 %. Если обратиться к изменениям в покрытиях на основе полых двухслойных частиц (рисунок 5.4), то видно, что общий вид

спектров наведенного поглощения для этих двух типов покрытий один и тот же: существенное поглощение в видимой области спектра и малая интенсивность в БИК-области. В видимом диапазоне спектра максимум поглощения приходится на длину волны 410 нм. В зависимости от флюенса для покрытий на основе полых частиц изменения следующие: 1,3 % → 1,62 % → 2,23 % → 2,52 % → 3,13 % → 3,5 %. Пик поглощения при 1000 нм исчезающе мал по сравнению с покрытиями на основе порошков с микрочастицами.

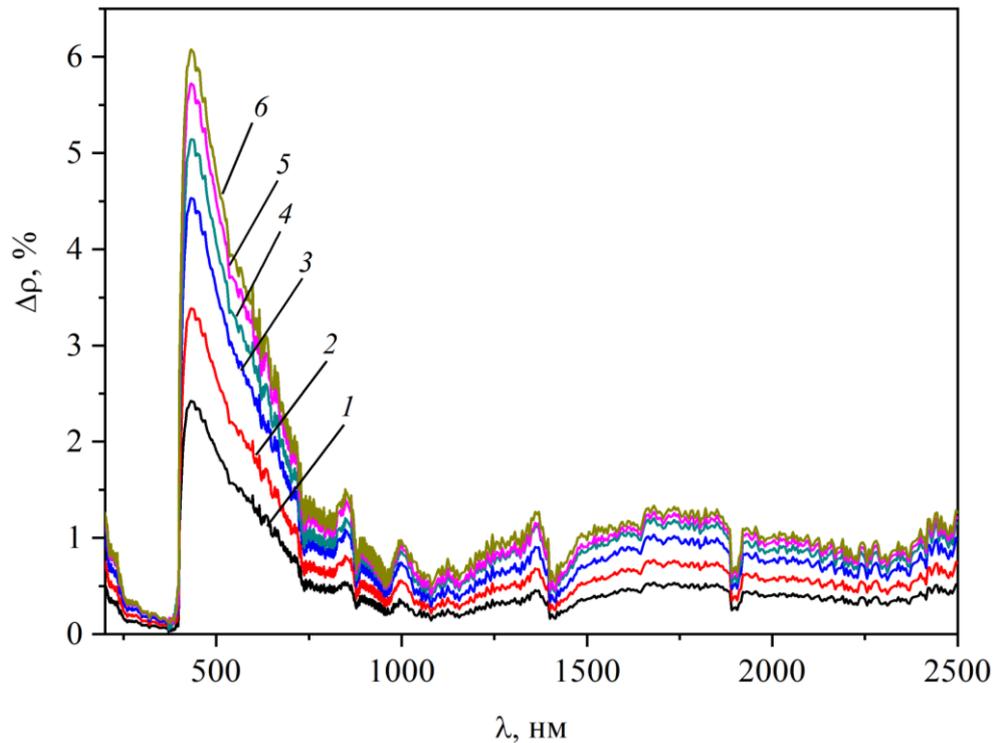


Рисунок 5.3 – Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); 7×10^{16} см⁻² (6)

Из зависимости изменения интегрального коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ от флюенса электронов следует (рисунок 5.5), что наибольшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе полых частиц: так, при наибольшем флюенсе 7×10^{16} см⁻² $\Delta\alpha_s$ составляет 0,012, в случае покрытий на основе порошков с микрочастицами $\Delta\alpha_s = 0,021$. Анализ зависимости $\Delta\alpha_s(\Phi)$ показывает, что в случае покрытий на основе порошков с микрочастицами наибольшие изменения $\Delta\alpha_s$ происходят до флюенса 2×10^{16} см⁻², после чего кривая выходит на насыщение. В случае покрытий на основе полых частиц кривая $\Delta\alpha_s(\Phi)$ выходит на насыщения при флюенсе 3×10^{16} см⁻².

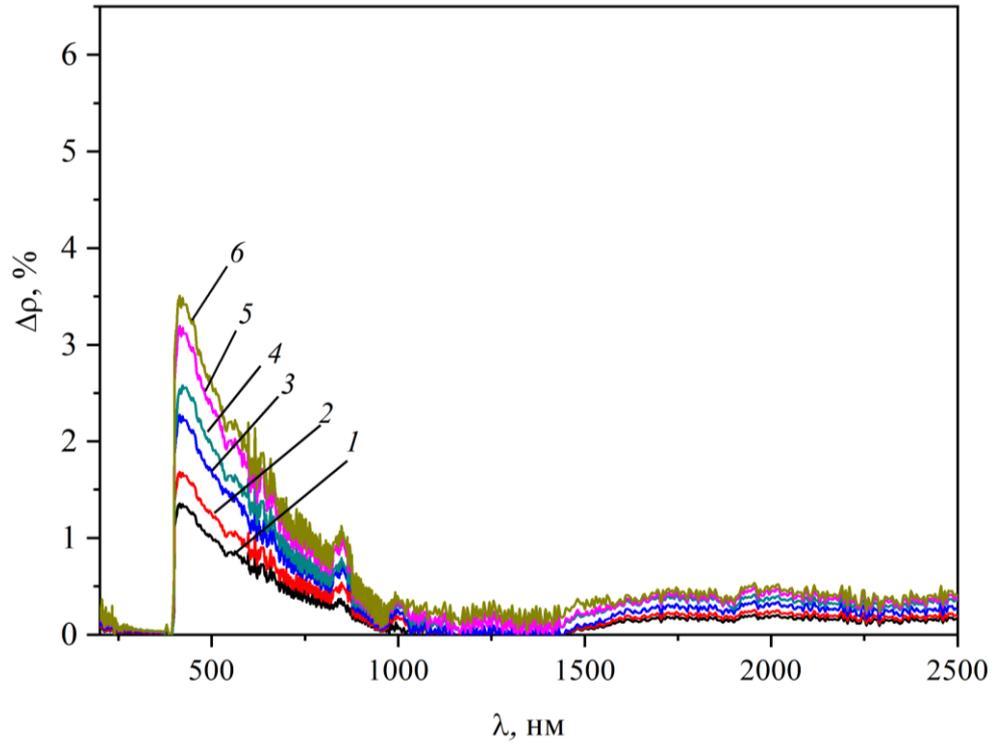


Рисунок 5.4 – Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе порых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); 7×10^{16} см⁻² (6)

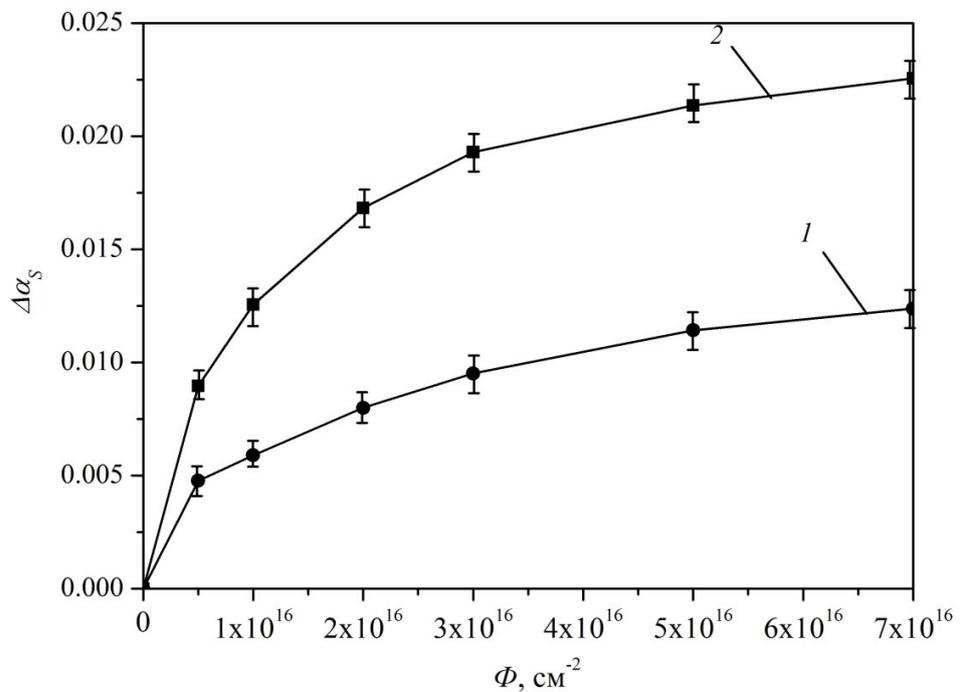


Рисунок 5.5 – Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ (флюенс до 7×10^{16} см⁻²) покрытий на основе кремнийорганического лака и порых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

Такой характер изменений, вероятно, определяется различной природой накопления дефектов: у объемных микрочастиц радиационные дефекты могут накапливаться внутри зерна, у полых частиц накопление дефектов может происходить только в пределах тонкой оболочки сферы.

При взаимодействии потока электронов с покрытием вероятны столкновения электронов с молекулами смолы и оксидных поликристаллов, вследствие которых происходит ионизация, приводящая к образованию ионов и свободных радикалов. Электроны могут столкнуться с ионами или молекулами композита и отклониться от своей исходной траектории, также могут образоваться вторичные электроны. Они могут привести к ионизации или возбуждению частиц в среде. Образование радиационных дефектов в объемных микрочастицах ZnO и полых микрочастицах ZnO/SiO₂ рассмотрено ранее в главах 3 и 4. Поскольку в исследуемых покрытиях в качестве связующего используется полиметилфенилсилоксановая смола, следует описать процессы, происходящие в ней. Во-первых, электроны могут взаимодействовать с молекулой смолы ($R[M_2SiO]_nSiO[M\Phi SiO]_mSiR$, где $R = (CH_3)_3$ или $CH_3(C_6H_5)_2$, $M = CH_3$, $\Phi = C_6H_5$), выбивая электроны из внешних оболочек атомов. Это может привести к образованию ионов и свободных радикалов в смоле или к образованию меньших фрагментов молекул, которые могут сшиваться с другими молекулами смолы или с поверхностью оксидных порошков в процессе или после облучения. Возможные радикалы, которые могут образоваться при таком взаимодействии, включают в себя такие группы, как метил-, фенил-группы и силоксановые.

В целом, взаимодействие потока электронов с энергией 30 кэВ с композитом из полиметилфенилсилоксановой смолы с включениями полых двухслойных частиц, прежде всего, будет определяться радиационными дефектами и центрами окраски в порошках-пигментах.

Результаты проведенных исследований показали, что отражательная способность покрытий на основе полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ выше, чем покрытий на основе поликристаллов ZnO. Установлено, что деградация оптических свойств покрытий на основе полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ преимущественно происходит в видимой части спектра. При флюенсе электронов $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наибольшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе полых частиц, для которых $\Delta\alpha_S$ составляет 0,012, тогда как для покрытий на основе микропорошков $\Delta\alpha_S = 0,021$.

5.2 Радиационная стойкость покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO к воздействию электронов

Согласно данным диффузного отражательного спектра (рисунок 5.6), отражательная способность покрытий, сформированных из кремнийорганического лака с полыми

двухслойными частицами SiO_2/ZnO , достигает пика в 95 % в видимой области, однако понижается до 65 % в диапазоне волн от 1000 до 2500 нм. Для покрытий, созданных на основе объемных микрочастиц ZnO , этот спад еще более заметен, с показателями отражательной способности падающими с 94 % на длине волны 470 нм до 35 % на длине волны 2500 нм. Во всех описанных покрытиях наблюдаются пики на длинах волн 1182, 1452, 1715, 1934, 2294 нм, характерные для чистого кремнийорганического лака без добавок порошка.

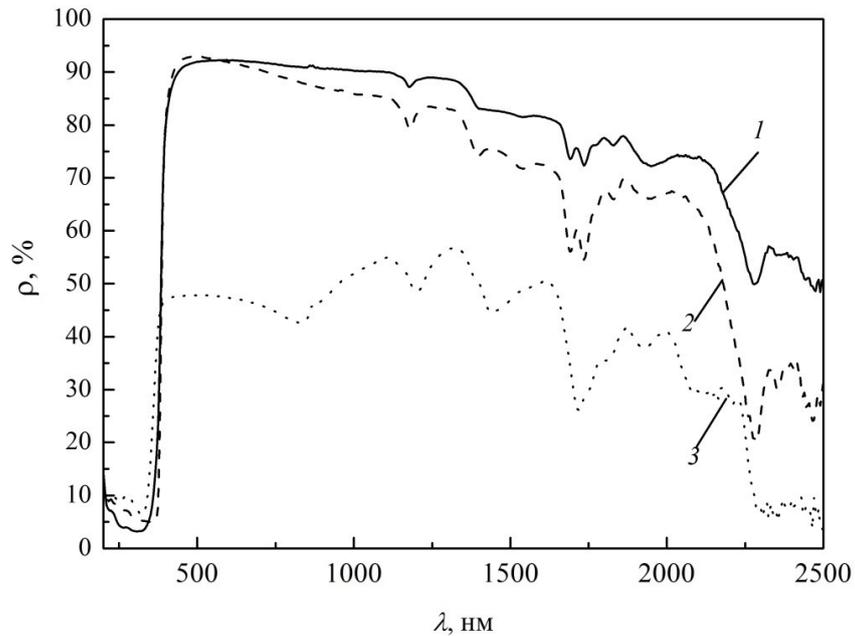


Рисунок 5.6 – Спектры диффузного отражения покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO (1), объемных микрочастиц ZnO (2), без пигментов (3)

Образцы с лаком показывают значительно меньшую отражательную способность в сравнении с покрытыми образцами, при этом ρ достигает только 55 % на длине волны 1280 нм и лишь около 50 % в видимом диапазоне. Вычисления интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения выявили, что для покрытий с полыми частицами SiO_2/ZnO он составляет $\alpha_s = 0,169$, в то время как для покрытий с микрочастицами коэффициент составляет $\alpha_s = 0,174$.

На рисунке 5.7 показаны разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO и объемных микрочастиц ZnO . Эти данные позволяют оценить влияние пигментов на отражательную способность покрытий. Исходя из анализа спектров, становится очевидно, что радикалы из полиметилфенилсилоксановой смолы, активно поглощающие кванты света в ближнем инфракрасном диапазоне, более эффективно стабилизируются и связываются сложной

поверхностью полых частиц. В отличие от этого, при использовании объемных микрочастиц ZnO данный процесс протекает менее интенсивно.

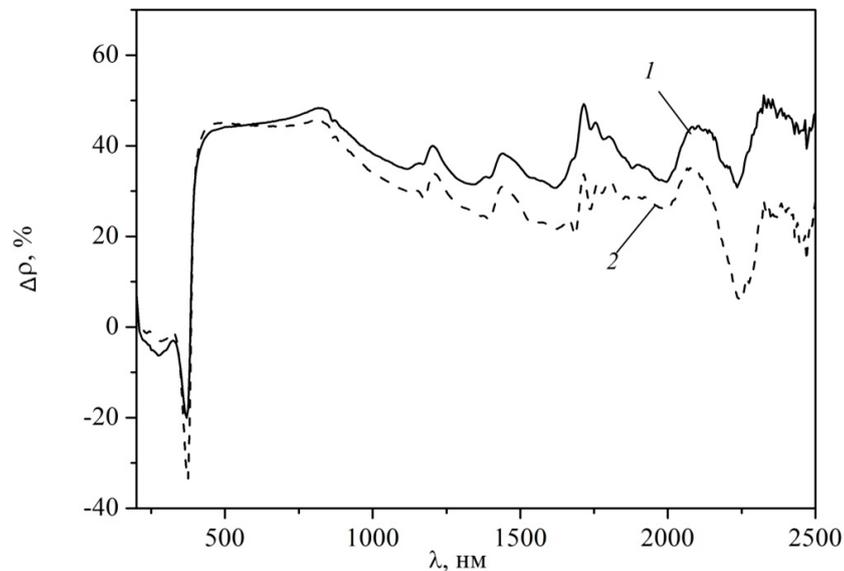


Рисунок 5.7 – Разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

Рассматривая изменения в спектрах наведенного поглощения для покрытий с использованием полых двухслойных частиц (согласно рисунку 5.8), можно заметить, что они имеют одинаковую характеристику для обоих типов покрытий: выраженное поглощение в видимой области и низкую интенсивность в ближнем инфракрасном диапазоне. Наибольшее поглощение в видимой части спектра наблюдается на длине волны 410 нм. Относительно изменений в спектрах для покрытий на основе полых частиц в зависимости от флюенса, характерна следующая последовательность: сначала 2,41 %, затем возрастают до 3,34 %, далее до 5,09 %, затем до 5,7 % и, наконец, до 5,96 %. Кроме того, регистрируются пики вблизи 845, 1005, 1356 нм.

Согласно рисунку 5.9, показывающему зависимость коэффициента интегрального поглощения от плотности потока электронов, покрытия с полыми частицами SiO_2/ZnO выделяются наибольшей устойчивостью к радиационному воздействию. При высшем измеренном флюенсе в $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ рост коэффициента интегрального поглощения $\Delta\alpha_S$ достигает 0,018. Для покрытий, в состав которых входят порошки с микрочастицами, этот показатель немного выше и равен $\Delta\alpha_S = 0,021$. При анализе графика $\Delta\alpha_S$ в зависимости от флюенса заметно, что для покрытий на основе порошков с микрочастицами наибольшее изменение $\Delta\alpha_S$ наблюдается при флюенсе до $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, после чего кривая достигает насыщения. В то же время,

у покрытий на основе полых частиц насыщение кривой $\Delta\alpha_S(\Phi)$ наступает при более высоком флюенсе в $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

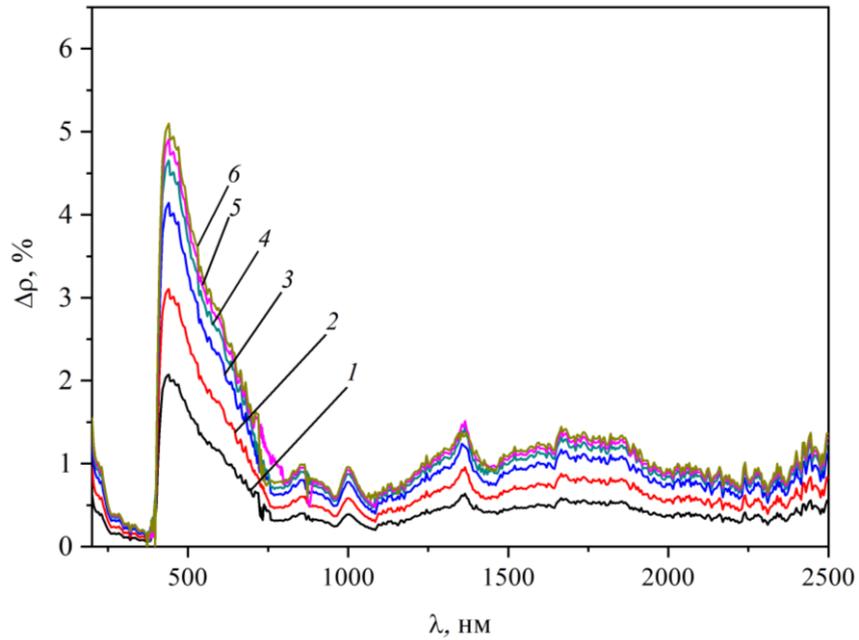


Рисунок 5.8 – Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флюенс: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (6)

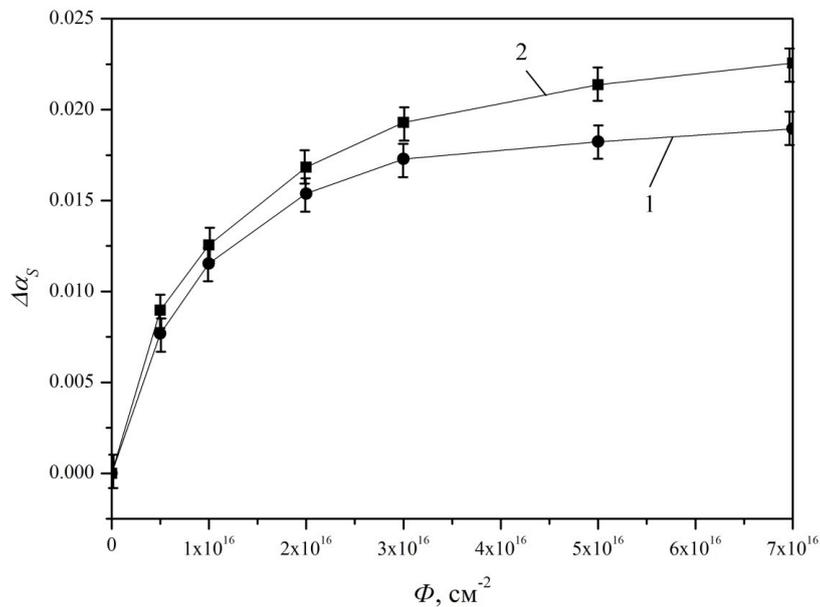


Рисунок 5.9 – Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_S$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ (флюенс до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO (1) и объемных микрочастиц ZnO (2)

Под воздействием электронного пучка на покрытие возможны столкновения электронов с молекулами смолы и окисных поликристаллов, что может привести к ионизационным процессам с формированием ионов и свободных радикалов. Электроны, взаимодействуя с ионами или молекулами композита, могут изменять свою траекторию и генерировать вторичные электроны, которые также способны ионизировать или экситировать соседние частицы в материале. Радиационные повреждения в объемных микрочастицах ZnO и полых микрочастицах SiO₂/ZnO рассмотрены ранее в главах 3 и 4. В используемых покрытиях в роли связующего выступает полиметилфенилсилоксановая смола, и поэтому важно рассмотреть процессы, которые могут происходить с ней под действием электронного излучения. Взаимодействие электронов с молекулой смолы, может вызвать выбивание электронов из их орбиталей, что приведет к образованию новых ионов и свободных радикалов. Это, в свою очередь, может привести к генерации меньших фрагментов молекул, которые могут вступать в реакции с другими молекулами смолы или взаимодействовать с поверхностью окисных порошков во время или после радиационного воздействия. К потенциально образующимся радикалам относят метильные и фенильные группы, а также силоксановые цепи.

В основном, когда поток электронов с энергией 30 кэВ взаимодействует с композитом, состоящим из полиметилфенилсилоксановой смолы с добавлением полых двухслойных частиц, определяющими факторами становятся радиационно-индуцированные дефекты и центры окраски, формирующиеся в пигментных порошках.

Исходя из результатов проведенного исследования, покрытия, созданные с использованием полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO, обладают более высокой отражательной способностью по сравнению с покрытиями из поликристаллического ZnO. Обнаружено, что основное ухудшение оптических характеристик покрытий с двухслойными полыми частицами SiO₂/ZnO наблюдается в видимом диапазоне спектра. При наивысшем флюенсе электронов равном $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наилучшую устойчивость к радиации показывают покрытия на базе полых частиц, с приростом коэффициента интегрального поглощения $\Delta\alpha_s$ в 0,018, в то время как у покрытий, изготовленных из микропорошков, $\Delta\alpha_s$ равен 0,021.

5.3 Моделирование воздействия электронного излучения на покрытия на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц SiO₂/ZnO и ZnO/SiO₂

Моделирование детектора представляло собой прямоугольную структуру кремнийорганического лака (полиметилсилоксан (PMS), общая формула мономерной единицы метилсилоксана [-SiO(CH₃)₂-]) с размером $5 \times 5 \times 2,5$ мкм и частиц SiO₂/ZnO и ZnO/SiO₂, сферической геометрической формы, построенных путем вложения одной сферы в другую, для

создания двухслойной полой геометрии. Размеры образованных полых двухслойных частиц, следующие: SiO_2/ZnO – внешний радиус $R = 800$ нм, внутренний радиус $r = 520$ нм; ZnO/SiO_2 – внешний радиус $R = 500$ нм, внутренний радиус $r = 460$ нм. А также кубические частицы ZnO размером в 1000 нм. Созданные частицы помещались в прямоугольную структуру PMS произвольным образом, с использованием рандомизированного значения координат и ориентации. Образованные композитные структуры представлены на рисунке 5.10.

В процессе моделирования использовались следующие физические модели: `G4EmStandartPhysics_options3`, `G4HadronElasticPhysics` и `G4HadronPhysicsINCLXX`. В качестве источников излучения использовались 50 тысяч электронов с энергетическим параметром в 30 кэВ (рисунок 5.11). Интенсивность данных частиц следовала гауссовому распределению.

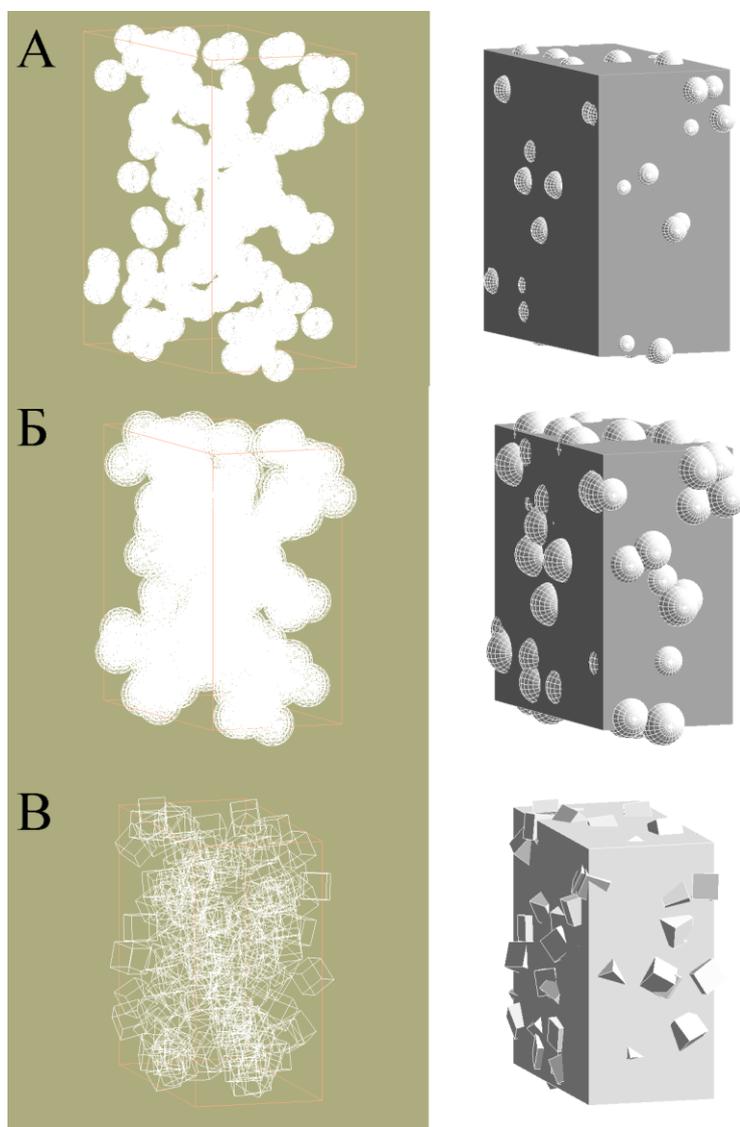


Рисунок 5.10 – Скелетная и сплошная геометрия детектора композитных структур из полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 (А), полых двухслойных частиц SiO_2/ZnO (Б) и микрочастиц ZnO (В)

Возвращаемые физические значения, рассчитанные как среднее число падающих частиц, имели значения аналогично представленным в главе 3, пункте 3.5. Результаты расчетов моделирования представлены в таблице 5.1

Таблица 5.1 – Результаты моделирования в GEANT4 воздействия электронов с энергией 30 кэВ на композитные структуры PMS+SiO₂/ZnO, PMS+ZnO/SiO₂ и PMS+ZnO

e^-	X_0 , (нм)	N_S	λ , (нм)	σ , (бар)	$\langle\varphi\rangle$, (рад)	$\frac{dE_{total}}{dx}$, (МэВ см ² г ⁻¹)	$\frac{dE_{nucl}}{dx}$, (МэВ см ² г ⁻¹)	ПВА	$\langle E \rangle_{ПВА}$, (эВ)	C , (см ⁻³)
PMS+ SiO ₂ /ZnO	4,939	60.14	82,13	1,466e+06	1,083	2,374	0,6929	130025	0,0027	2,706e+11
PMS+ ZnO/SiO ₂	5.314	59,05	89,99	1,338e+06	0,874	1,993	0,4571	91515	0,4264	1,991e+11
PMS+ZnO	4,36	59.24	73,6	1,636e+06	1,328	2,936	1,09	177395	0,3248	3,697e+11

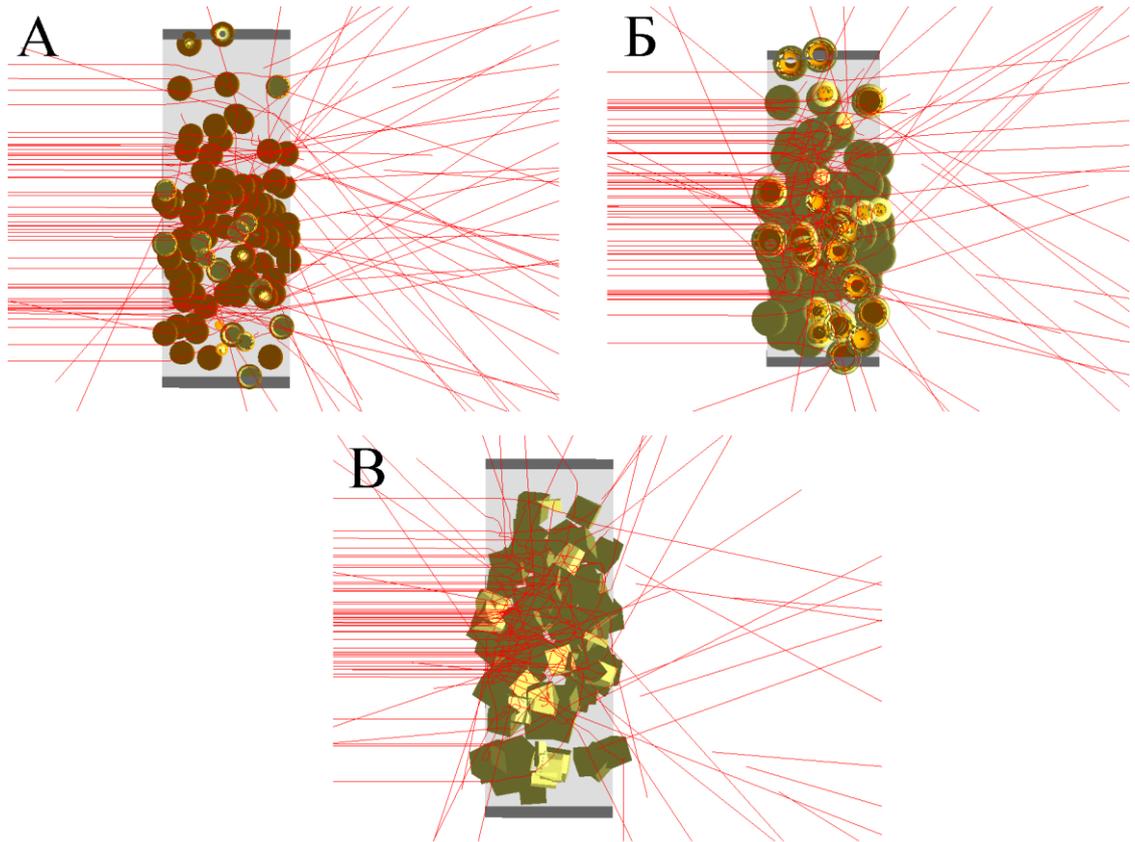


Рисунок 5.11 – Моделирование прохождения пучка электронов через композитные структуры PMS+ZnO/SiO₂ (А), PMS+SiO₂/ZnO (Б) и PMS+ZnO (В)

Проведенные расчеты в GEANT4 дают основания предполагать повышенную радиационную устойчивость к воздействию электронов на комплексные соединения из кремнийорганического лака (PMS) и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO по сравнению с $\text{PMS}+\text{ZnO}$ характеризующимися сопоставимыми показателями. Данное заключение находит свое подтверждение в анализе количества образующихся первичных дефектов структуры, в частности пар Френкеля. Несмотря на данные выводы, крайне важно учитывать, что стойкость рассматриваемых структур к радиационным воздействиям может изменяться за счет формирования вторичных дефектов. Не менее важно обращать внимание и на способность материала к релаксации, то есть к возвращению в исходное состояние после прекращения воздействия внешних факторов. Эта способность является ключевым параметром, который может существенно повлиять на поведение и долговечность материала под влиянием радиационного облучения. Таким образом, не только начальная устойчивость, но и динамика изменения свойств материала при его взаимодействии с радиацией требуют детального анализа и понимания для оценки его реальной эффективности и применимости в условиях радиационного воздействия.

5.4 Выводы по пятой главе

1. Установлено, что покрытия, созданные с использованием полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO , обладают более высокой отражательной способностью по сравнению с покрытиями на основе сплошных микропорошков ZnO .

2. Установлено, что деградация оптических свойств покрытий на основе полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO обусловлена изменениями в видимой части спектра.

3. При воздействии электронов с энергией 30 кэВ флюенсом $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, наилучшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе полых частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO , при этом изменение интегрального коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ составляет 0,012 и 0,018, соответственно, в то время как у покрытий, изготовленных из микропорошков ZnO , $\Delta\alpha_s$ равно 0,021.

4. Расчет концентрации радиационных дефектов в покрытиях на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 , SiO_2/ZnO показал 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе определены условия синтеза, осуществлен синтез и получены порошки полых частиц оксида цинка и полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO с высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра. Исследованы оптические свойства и радиационная стойкость полых, микро- и наночастиц, частиц типа звезда, шар и цветок оксида цинка, а также полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/ZnO . Установлена высокая стабильность оптических свойств к действию протонов и электронов синтезированных частиц и покрытий, изготовленных на их основе.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие общие выводы.

1. Разработана технология получения порошков полых частиц ZnO , а также двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 и SiO_2/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/SiO_2 и SiO_2/ZnO . Предложены механизмы взаимодействия протонов с полыми частицами ZnO , двухслойными полыми частицами ZnO/SiO_2 и SiO_2/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: микро, «шар», полые, «цветок», «звезда», 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 $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ 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 $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 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 сравнению со сплошными микрочастицами ZnO, значения концентрации первично выбитых атомов 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 $\Delta\alpha_S$ составляет 0,012 и 0,018, соответственно, в то время как у покрытий, изготовленных из микропорошков ZnO, $\Delta\alpha_S$ 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.

В заключение автор выражает глубокую благодарность доктору физико-математических наук, доценту В.В. Нешименко, под руководством которого выполнялась данная работа. Особая благодарность автора – научному консультанту, заслуженному деятелю науки РФ, доктору физико-математических наук, профессору М.М. Михайлову за поддержку в организации

экспериментальных исследований и консультации по интерпретации полученных экспериментальных данных.

Автор выражает искреннюю признательность коллективам лаборатории радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, лаборатории оценки воздействия факторов космического пространства на материалы Харбинского политехнического университета, а также лаборатории космического материаловедения Амурского государственного университета, в которых выполнялись на протяжении нескольких лет диссертационные исследования.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Публикации, опубликованные в журналах:

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. Neshchimenko // 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. Нецименко, 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. Нецименко, 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. Нецименко ; 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. Нецименко, 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. Нецименко ; 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., Нецименко В.В. Патент на изобретение RU 2831134, 02.12.2024. Заявка № 2023135360 от 27.12.2023.

Список докладов с участием автора по теме диссертации:

1. Дудин, А. Н. Влияние облучения электронами на оптические свойства порошков-пигментов ZnO, SiO₂, Zn₂SiO₄ / А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина // Перспективы развития фундаментальных наук : Сборник научных трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25–28 апреля 2023 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – С. 156-158. – EDN ХРКQСУ.

2. Дудин, А. Н. Радиационные дефекты в наноструктурированных частицах оксида цинка / А. Н. Дудин, В. В. Нешиченко // Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии : Тезисы докладов Международной конференции, Томск, 11–14 сентября 2023 года. – Томск: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 431-432. – EDN KYPWFO.

3. Дудин А.Н., Нешиченко В.В., Юрина В.Ю. Радиационные дефекты в полых частицах ZnO, индуцированные воздействием низкоэнергетических протонов // Тезисы докладов XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. М.И. Панасюка, Н.Г. Чеченина, Ю.А. Ермакова. – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2019. – С. 62.

4. Dudin, A.N., Neshchimenko, V.V., Radiation Induced Defects in Hollow Particles of Zinc Oxide / A.N. Dudin, V.V. Neshchimenko // Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia, July 30 – August 03, 2020: Proceedings. – Vladivostok : Dalnauka Publishing, 2020. – P. 89.

5. Дудин, А.Н., Нешиченко, В.В., Чундун, Ли., Деградации оптических свойств двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ при облучении протонами. / А.Н. Дудин, В.В. Нешиченко, Ли Чундун // В сборнике: Тезисы докладов 50-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. проф. Н.Г. Чеченина. – 2021. – С. 151.

6. Юрина В.Ю., Дудин А.Н., Нешиченко В.В., Михайлов М.М. Влияние флюенса электронов на концентрацию центров окраски в полых частицах оксида алюминия // В сборнике: Тезисы докладов 51-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. проф. Н.Г. Чеченина. – 2022. – С. 170.

7. Дудин А.Н., Нешиченко, В.В., Чундун, Ли. Радиационная стойкость двухслойных полых частиц SiO₂/ZnO при облучении протонами // В сборнике: Тезисы докладов 51-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. проф. Н.Г. Чеченина. – 2022. – С. 180.

8. Dudin, A.N., Iurina, V.I., Neshchimenko, V.V., Li, C. Radiation Induced Defects of Zinc Oxide particles star and flower shapes / A.N. Dudin, V.I. Iurina, V.V. Neshchimenko, C. Li // Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia, April 25 – 29, 2022: Proceedings. – Vladivostok : Dalnauka Publishing, 2022. – P. 219-220.

9. Дудин А. Н., Юрина В. Ю., Нецименко В. В., Михайлов М. М., Юрьев С. А., Лапин А. Н. Изменение оптических свойств покрытий на основе полых частиц ZnO/SiO₂ при облучении электронами // В сборнике: Тезисы докладов 52-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. проф. Н.Г. Чеченина. – 2023. – С. 118.

10. Михайлов М. М., Нецименко В. В., Юрьев С. А., Лапин А. Н., Горончко В. А., Дудин А. Н., Юрина В. Ю. Влияние облучения электронами на оптические свойства порошка оксида цинка модифицированного наночастицами оксида магния // В сборнике: Тезисы докладов 52-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Под ред. проф. Н.Г. Чеченина. – 2023. – С. 195.

11. Дудин, А. Н. Моделирование воздействия протонов на оксид цинка в программном комплексе Geant4 / А. Н. Дудин, В. В. Нецименко // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XVI региональной научной конференции, Хабаровск, 01–04 сентября 2018 года / Под редакцией А. И. Мазура. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2018. – С. 102-105. – EDN YLPUUP.

12. Дудин, А. Н. Моделирование воздействия низкоэнергетического излучения на частицы оксида цинка в программном комплексе Geant4 / А. Н. Дудин // Молодежь XXI века: шаг в будущее : Материалы XX региональной научно-практической конференции: в 3 томах, Благовещенск, 23 мая 2019 года. Том 3. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2019. – С. 156-158. – EDN SLTVMP.

13. Дудин, А. Н. Моделирования воздействия ионизирующего излучения на частицы оксида цинка / А. Н. Дудин, В. В. Нецименко // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований. : материалы II Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Комсомольск-на-Амуре, 08–12 апреля 2019 года. Том Часть 2. – Комсомольский-на-Амуре государственный университет: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2019. – С. 280-282. – EDN KQCWZY.

14. Дудин, А. Н. Радиационные дефекты в полых частицах оксида цинка, индуцированные воздействием низкоэнергетических протонов / А. Н. Дудин, В. В. Нецименко // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : XVII региональная научная конференция, посвященная 150-летию открытия периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, Благовещенск, 15–21 сентября 2019 года. – Благовещенск: Амурский

государственный университет, 2019. – С. 82-86. – DOI 10.2250/PFARE.2019.82-86. – EDN VHCKKI.

15. Дудин, А. Н. Расчет концентрации дефектов в ZnO при воздействии электронов 100 кэВ по модели Кинчина-Пиза / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований : Материалы III Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в 3 ч., Комсомольск-на-Амуре, 06–10 апреля 2020 года. Том Часть 3. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2020. – С. 22-24. – EDN TPNNII.

16. Дудин, А. Н. Моделирование радиационного воздействия на частицу двухслойной сферы ZnO/SiO₂ в программном комплексе GEANT4 / А. Н. Дудин // Молодежь XXI века: шаг в будущее : материалы XXI региональной научно-практической конференции : в 4 т., Благовещенск, 20 мая 2020 года. Том 4. – Благовещенск: Дальневосточный государственный аграрный университет, 2020. – С. 62-63. – EDN QGRBKU.

17. Дудин, А. Н. Компьютерное моделирование радиационного воздействия низкоэнергетических протонов на полые частицы ZnO и ZnO/SiO₂ / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XVIII региональной научной конференции, Хабаровск, 10–12 ноября 2020 года / Под редакцией А.И. Мазура, К.А. Драчева. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2020. – С. 113-116. – EDN TDMYNK.

18. Дудин, А. Н. Моделирование низкоэнергетического воздействия протонных столкновений с частицами ZnO и SiO₂ / А. Н. Дудин // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований : Материалы IV Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 4-х частях, Комсомольск-на-Амуре, 12–16 апреля 2021 года / Редколлегия: Э.А. Дмитриев (отв. ред.), А.В. Космынин (зам. отв. ред.). Том Часть 3. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2021. – С. 191-192. – EDN MFIANM.

19. Дудин, А. Н. Молекулярно-динамический расчет энергии образования структурных дефектов в Цинке / А. Н. Дудин // Молодёжь XXI века: шаг в будущее : Материалы XXII региональной научно-практической конференции, Благовещенск, 20 мая 2021 года. – Благовещенск: Благовещенский государственный педагогический университет, 2021. – С. 666-667. – EDN UTTNKM.

20. Дудин, А. Н. Моделирование каскадов протонных столкновений с частицами ZnO модифицированными SiO₂ / А. Н. Дудин // Актуальные проблемы информационно-телекоммуникационных технологий и математического моделирования в современной науке и промышленности : Материалы I Международной научно-практической конференции молодых

учёных, Комсомольск-на-Амуре, 20–25 марта 2021 года. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2021. – С. 15-17. – EDN UPWRUJ.

21. Дудин, А. Н. Образование пар Френкеля в ZnO, SiO₂ и Al₂O₃ под действием протонного облучения / А. Н. Дудин, В. В. Нецименко // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований : Материалы V Всероссийской национальной научной конференции молодых учёных, Комсомольск-на-Амуре, 11–15 апреля 2022 года. Том Часть 2. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2022. – С. 114-116. – EDN UTAXJC.

22. Дудин, А. Н. Образование пар Френкеля в ZnO, SiO₂ и Al₂O₃ под действием электронного облучения / А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина, В. В. Нецименко // Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению : Материалы Международной научно-практической конференции, Комсомольск-на-Амуре, 07–11 февраля 2022 года. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2022. – С. 305-308. – DOI 10.17084/978-5-7765-1502-6-2022-306. – EDN EIKROL.

23. Дудин, А. Н. Расчет концентраций первичных дефектов в ансамблях двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂, SiO₂/ZnO средствами GEANT4 / А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина, В. В. Нецименко // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований : Материалы VI Всероссийской национальной научной конференции молодых учёных, Комсомольск-на-Амуре, 10–14 апреля 2023 года. Том Часть 2. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2023. – С. 459-461. – EDN IENZMK.

24. Дудин, А. Н. Воздействия протонных пучков на частицы оксида цинка с различной морфологией в Geant4 / А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки : сборник материалов II Всероссийской молодежной конференции, Саратов, 23–24 мая 2023 года. – Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2023. – С. 64-67. – EDN AEVOXI.

25. Дудин, А. Н. Оптические свойства и теплопроводность покрытий на основе микросфер диоксида кремния и натриевого жидкого стекла / А. Н. Дудин, В. В. Сердакова, А. С. Неретина // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XXI региональной научной конференции, Благовещенск, 25–28 сентября 2023 года. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2023. – С. 50-53. – DOI 10.22250/9785934934195_50. – EDN EOROVA.

26. Дудин, А. Н. Расчет концентраций первичных дефектов при электронном облучении порошков-пигментов ZnO, SiO₂, Zn₂SiO₄ средствами GEANT4 / А. Н. Дудин // XXVI Туполевские чтения (школа молодых ученых) : Материалы Международной молодёжной

научной конференции. Сборник докладов, Казань, 09–10 ноября 2023 года. – Казань: ИП Сагиев А.Р., 2023. – С. 1209-1211. – EDN UZTSPJ.

27. Дудин, А. Н. Оптические свойства и теплопроводность покрытий на основе микросфер диоксида кремния и эпоксидной смолы / А. Н. Дудин, Р. А. Бузиков, А. Е. Воронков // Техника и технология современных производств : Сборник статей IV Всероссийской научно-практической конференции, Пенза, 12–13 мая 2023 года / Под научной редакцией В.А. Скрыбина, А.Е. Зверовщикова. – Пенза: Пензенский государственный аграрный университет, 2023. – С. 108-112. – EDN CTJQDG.

28. Дудин, А. Н. Молекулярно-динамический расчет энергий образования структурных дефектов в оксиде цинка / А. Н. Дудин, В. В. Нещименко // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XIX региональной научной конференции, Благовещенск, 27–30 сентября 2021 года. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2021. – С. 9-12. – DOI 10.2250/PFARE.2021.9-12. – EDN LRLWIA.

29. Дудин, А. Н. Моделирование влияния морфологии слоя на глубину осажденной энергии протонов в микронных частицах оксида цинка / А. Н. Дудин, Н. Г. Морев, В. В. Нещименко // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований : Материалы VII Всероссийской национальной научной конференции молодых учёных, Комсомольск-на-Амуре, 08–12 апреля 2024 года. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2024. – С. 467-470. – EDN QOIXIC.

СПИСОК 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. Панин, В. Е. Поверхностные слои и внутренние границы раздела как самостоятельные подсистемы в деформируемом твердом теле / В. Е. Панин, В. М. Чернов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т. 2, № 4. – С. 5-12. – EDN КТОХУЈ.
4. Разработка конструкционных материалов на основе нанокompозитных порошков. Часть I / Н. З. Ляхов, В. Е. Панин, Д. В. Дудина [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 6, № 2. – С. 63-76. – EDN НХНУТУ.
5. The structure and properties of composites Al₂O₃-ZrO₂-TiC for use in extreme conditions / M. V. Grigoriev, S. P. Buyakova, S. N. Kulkov, N. L. Kotelnikov // AIP Conference Proceedings, Tomsk, 21–25 сентября 2015 года. – Tomsk, 2015. – P. 020061. – DOI 10.1063/1.4932751. – EDN WVYTTJ.
6. Нано- и гетероструктуры магнитных полупроводников для спинтроники / А. И. Дмитриев, А. Д. Таланцев, С. В. Зайцев [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 6. – С. 1027. – EDN ТОЕРОХ.
7. Кульков, С. Н. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония / С. Н. Кульков, С. П. Буякова // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1-2. – С. 119-132. – EDN HVZQZP.
8. Аввакумов, Е. Г. Механохимический синтез как метод получения нанодисперсных частиц оксидных материалов / Е. Г. Аввакумов, Л. Г. Каракчиев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 287-292. – EDN OXOVRZ.
9. Батюня, Л. П. Разработка технологии синтеза многокомпонентных оксидных порошковых материалов и сегнетокерамики на их основе / Л. П. Батюня, Е. Б. Соколов // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 9. – С. 392-395. – EDN IBFOQF.
10. Аввакумов, Т. В. Синтез в волне горения оксидных материалов на основе фаз системы оксид кальция - диоксид кремния - диоксид циркония / Т. В. Аввакумов, А. И. Вереницин, С. А. Кириллова // Наука настоящего и будущего. – 2023. – Т. 1. – С. 16-20. – EDN BUZEFZ.

11. Синтез и свойства композиционного материала в оксидной системе Al-V-O / Н. П. Шабельская, В. В. Семченко, В. А. Таранушич [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 3-2. – С. 176-181. – EDN NHONZC.
12. Управление синтезом оксидного порошка в неравновесной низкотемпературной плазме с уменьшением издержек производства материалов из порошковых деталей / Р. Р. Саубанов, И. И. Хайбуллин, Ф. М. Гайсин [и др.] // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. – 2014. – Т. 1, № 5. – С. 64-66. – EDN UIUTHR.
13. Носков, А. С. Синтез и применение неорганических оксидных материалов в катализаторах гидропереработки нефти / А. С. Носков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72, № 2. – С. 367-378. – EDN CLHQSV.
14. Основы разработки технологий синтеза оксидных материалов в Большой солнечной печи (Паркент) / Д. Д. Гуламова, Х. Н. Бахронов, С. Х. Бобокулов [и др.] // Химия и химическая технология. – 2020. – № 1(67). – С. 12-15. – EDN JVGEEL.
15. Синтез полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики / М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, А. В. Беспалов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – № 6. – С. 3-8. – EDN YHQJEL.
16. Ульянова, Т. М. Синтез и исследование керамических материалов на основе тугоплавких оксидных волокон / Т. М. Ульянова, Н. П. Крутько, П. А. Витязь // Наука - производству. – 2007. – № 2. – С. 53-57. – EDN KAZDDX.
17. Храменкова, А. В. Синтез композиционных оксидных материалов методом нестационарного электролиза и исследование их физико-химических свойств / А. В. Храменкова, Д. Н. Арискина, А. И. Изварин // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2019. – № 4(204). – С. 112-116. – DOI 10.17213/0321-2653-2019-4-112-116. – EDN QMMGCB.
18. Синтез оксидных материалов в системе Mg-Sn-O для применения в композиционных твердых электролитах / А. В. Логинов, С. К. Багавиева, А. И. Апарнев, Н. Ф. Уваров // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 3. – С. 390-392. – EDN YKUWAD.
19. Демчук, В. А. Компьютерное моделирование напряженного состояния оксидных керамических материалов / В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Б. Б. Калиниченко // Естественные и технические науки. – 2015. – № 4(82). – С. 32-34. – EDN TXUREL.
20. Моделирование локально-функциональных свойств материала, поврежденного полями дефектов / Е. В. Ломакин, С. А. Лурье, П. А. Белов, Л. Н. Рабинский // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 472, № 3. – С. 282-285. – DOI 10.7868/S0869565217030100. – EDN XRBWWT.

21. Dushanov, E. Molecular Dynamics Studies of the Interaction between Water and Oxide Surfaces / E. Dushanov, Kh. Kholmurodov, K. Yasuoka // Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2012. – Vol. 9, No. 6-7(176-177). – P. 876-891. – EDN JFKZNL.

22. Моделирование процесса волочения порошковой проволоки на основе определяющих соотношений пластического деформирования пористых материалов с плоскими дефектами / М. Б. Штерн, Л. Н. Ткаченко, Е. Г. Киркова [и др.] // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. – 2011. – № 1(12). – С. 164-172. – EDN ZOFYUL.

23. Матвеева, Н. А. Моделирование нейронных сетей для определения дефектов в композитных материалах / Н. А. Матвеева, Л. Я. Мартынович // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2015. – № 3(54). – С. 279-283. – EDN UZBBKH.

24. Чибисов, А. Н. Компьютерное моделирование образования точечных дефектов в керамических материалах $MgSiO_3$ / А. Н. Чибисов // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56, № 3. – С. 484-486. – DOI 10.15372/JSC20150307. – EDN TYJSMR.

25. Саенко, А. В. Моделирование оксидного солнечного элемента на основе гетероперехода ZnO/Cu_2O / А. В. Саенко, Г. Е. Билык, С. П. Малюков // Прикладная физика. – 2023. – № 4. – С. 66-77. – DOI 10.51368/1996-0948-2023-4-66-77. – EDN TSOEUG.

26. Алмаева, К. В. Влияние термомеханической обработки на особенности деформированной микроструктуры ферритно-мартенситной стали ЭК-181 / К. В. Алмаева, И. Ю. Литовченко, Н. А. Полехина // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – № 2(52). – С. 15-22. – DOI 10.18323/2073-5073-2020-2-15-22. – EDN LYFPIA.

27. Effect of Al_2O_3 on phase separation and microstructure of $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ glass system ($R = Li, Na$) / T. I. Kwindu, S. Koppka, S. A. H. Sander [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 531. – P. 119849. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119849. – EDN FPMWUD.

28. Synthesis of multiphase binary eutectic Al–Mg alloy-nanoparticles by electrical wire explosion technique for high-energy applications, its characterisation and size-dependent thermodynamic and kinetic study / L. S. Kumar, S. R. Chakravarthy, R. Verma [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 838. – P. 155630. – DOI 10.1016/j.jallcom.2020.155630. – EDN AMHWVS.

29. Влияние длительности термического воздействия на микроструктуру и механические свойства ультрамелкозернистых биоинертных сплавов Zr - 1 мас. % Nb и Ti - 45 мас. % Nb / А. Ю. Ерошенко, Ю. П. Шаркеев, М. А. Химич [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2020. – Т. 63, № 11(755). – С. 9-16. – DOI 10.17223/00213411/63/11/9. – EDN AQRFFC.

30. Орузбаева, Г. Т. Исследование микроструктуры древней иссык-кульской керамики методом растровой электронной микроскопии / Г. Т. Орузбаева // Стекло и керамика. – 2020. – № 7. – С. 47-50. – EDN WLKZJT.
31. Microstructure and performances of Gd₂O₃-added corundum–mullite ceramic composites for concentrated solar power applications / J. Wu, C. Ding, X. Xu [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, No. 12. – P. 17177-17185. – DOI 10.1016/j.ceramint.2021.03.028. – EDN AERFCS.
32. О влиянии термической обработки сплава Ti-45Nb в ультрамелкозернистом состоянии на его структурные характеристики и теплоемкость / Е. В. Легостаева, М. А. Химич, Ю. П. Шаркеев [и др.] // *Известия вузов. Физика*. – 2021. – Т. 64, № 9(766). – С. 84-91. – DOI 10.17223/00213411/64/9/84. – EDN MSKRAN.
33. Влияние ультрамелкозернистого состояния на эволюцию микроструктуры на различных стадиях пластической деформации и теплофизические свойства титана VT1-0 / Е. В. Легостаева, А. Ю. Ерошенко, И. А. Глухов [и др.] // *Известия вузов. Физика*. – 2021. – Т. 64, № 10(767). – С. 141-148. – DOI 10.17223/00213411/64/10/141. – EDN MEZKJP.
34. Interaction of plasma with beryllium / I. A. Sokolov, A. Z. Miniyazov, T. R. Tulenbergenov [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series* : 15, Ekaterinburg, 05–10 сентября 2021 года. – Ekaterinburg, 2021. – P. 012070. – DOI 10.1088/1742-6596/2064/1/012070. – EDN VZTTBH.
35. Сидикова, Т. Д. Исследование кристаллизационных свойств и структуры стекол строительного назначения на основе отходов производства / Т. Д. Сидикова // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2020. – № 2-1(92). – С. 153-156. – DOI 10.23670/IRJ.2020.92.2.029. – EDN CFIABH.
36. Королев, С. А. Математическое моделирование распределения высокотемпературных деформаций металла сварного шва, находящегося в твердо-жидком состоянии, в зависимости от схемы кристаллизации / С. А. Королев, А. Е. Зимаков // *Сварка и диагностика*. – 2020. – № 1. – С. 30-33. – EDN LQVXVB.
37. Shkol'nikov, E. V. Effect of Overcooling and Stoichiometry Deviations on Kinetics and Mechanism of Crystallization of As₂Se₃ Glass / E. V. Shkol'nikov // *Glass Physics and Chemistry*. – 2020. – Vol. 46, No. 2. – P. 127-137. – DOI 10.1134/S1087659620020108. – EDN DHNXSO.
38. Structural and electrical characterization of semiconducting xCuO-(100-x)TeO₂ glasses / N. Kaur, A. Khanna, S. Dutt, M. Fábíán // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 534. – P. 119884. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2020.119884. – EDN PNNNLU.
39. Optical and devitrification kinetic studies of chloro-antimonate glasses / M. Iezid, F. Goumeidane, A. Abidi [et al.] // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 105. – P. 109934. – DOI 10.1016/j.optmat.2020.109934. – EDN BLQPYJ.

40. Везуб, Н. А. Гидромеханическая неустойчивость в процессе выращивания кристаллов методом Чохральского / Н. А. Везуб, А. И. Простомолотов // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2020. – № 2(44). – С. 37-48. – DOI 10.37972/chgpu.2020.44.2.004. – EDN JLEUJP.
41. Ефременко, Ю. В. Фото-термо-рефрактивные стёкла: применение и свойства / Ю. В. Ефременко, В. Г. Ефременко, А. В. Суй // Бюллетень научных сообщений. – 2020. – № 25. – С. 18-25. – EDN OLMCKZ.
42. Симонов, В. А. Физико-химические условия кристаллизации минералов-вкрапленников в базальтовых комплексах, вмещающих колчеданные месторождения Урала и Сибири / В. А. Симонов, В. В. Масленников // Минералогия. – 2020. – Т. 6, № 4. – С. 82-102. – DOI 10.35597/2313-545X-2020-6-4-6. – EDN MZHDBR.
43. Субмикронные пленки железиттриевого граната на подложках ниобата лития, полученные методом ионно-лучевого напыления / А. И. Серокурова, С. А. Шарко, Е. Н. Галенко [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 8. – С. 32-40. – DOI 10.31857/S1028096021070165. – EDN HCPUNH.
44. Структурные характеристики нанопористого стекла с интерфейсом, модифицированным углеродом / С. А. Удовенко, А. А. Набережнов, С. А. Борисов [и др.] // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2021. – Т. 14, № 4. – С. 114-125. – DOI 10.18721/JPM.14408. – EDN QARQAZ.
45. To the question on the use of multivariate analysis and 2D visualisation of synchrotron ATR-FTIR chemical imaging spectral data in the diagnostics of biomimetic sound dentin/dental composite interface / P. Seredin, D. Goloshchapov, V. Kashkarov [et al.] // Diagnostics. – 2021. – Vol. 11, No. 7. – DOI 10.3390/diagnostics11071294. – EDN IISLVP.
46. Nazarenko, L. Effective properties of particulate nano-composites including Steigmann–Ogden model of material surface / L. Nazarenko, H. Altenbach, H. Stolarski // Computational Mechanics. – 2021. – Vol. 68, No. 6/n. – P. 651-665. – DOI 10.1007/s00466-021-01985-8. – EDN CGAYFZ.
47. Анализ фононных мод и электрон-фононного взаимодействия в квантово-каскадных лазерных гетероструктурах / А. А. Афоненко, А. А. Афоненко, Д. В. Ушаков, А. А. Дубинов // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 8. – С. 780-784. – DOI 10.21883/FTP.2020.08.49625.01. – EDN LHSUMG.
48. Совершенствование технологии послойного формирования наноструктурных топокомпозиций методами ионно-вакуумной обработки на основе структурно-термодинамического подхода / Д. Н. Коротаев, Е. Е. Тарасов, К. Н. Полещенко [и др.] // Вестник

Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2022. – Т. 20, № 2. – С. 107-119. – DOI 10.18503/1995-2732-2022-20-2-107-119. – EDN KGNTLC.

49. Применение барьерных слоев диоксида титана для формирования мультиферроиков ферромагнетик/сегнетоэлектрик / А. И. Стогний, С. А. Шарко, А. И. Серокурова [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 145-152. – DOI 10.29235/1561-8358-2020-65-2-145-152. – EDN VIXJHO.

50. Oxidation and oxidation products of encapsulated aluminum nanopowders / A. S. Lozhkomoev, N. G. Rodkevich, M. I. Lerner, A. B. Vorozhtsov // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – Vol. 22, No. 1. – P. 19. – DOI 10.1007/s11051-019-4748-2. – EDN JAXXBX.

51. Carbon matrix nanostructured composites as a new type of supercapacitor electrode materials / Yu. A. Zakharov, G. Yu. Simenyuk, T. O. Sergina [et al.] // Letters on Materials. – 2023. – Vol. 13, No. 1(49). – P. 20-27. – DOI 10.22226/2410-3535-2023-1-20-27. – EDN GWAVOR.

52. Синтез и магнитные свойства наночастиц Fe₃O₄/CoFe₂O₄ со структурой ядро/оболочка / Д. А. Балаев, С. В. Семенов, А. А. Дубровский [и др.] // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 235-240. – DOI 10.21883/FTT.2020.02.48874.581. – EDN ZMZPWV.

53. Сформированные наночастицами сплавы V-Cd: получение, фазовый состав и структура / В. Н. Володин, Ю. Ж. Тулеушев, А. К. Калиева [и др.] // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2023. – Т. 29, № 1. – С. 66-74. – DOI 10.17073/0021-3438-2023-1-66-74. – EDN GUZMCW.

54. Effects of copper metallic nanoparticles on structural and optical properties of antimony phosphate glasses co-doped with samarium ions / P. Pascuta, L. C. Bolundut, E. Culea [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, No. 21. – P. 1-11. – DOI 10.3390/ma13215040. – EDN VKAMDS.

55. Калискаров, В. Ю. Электромагнитная активизация салициловой кислоты в комплексе с оксидированной цинк-графеновой структурой / В. Ю. Калискаров, Е. А. Зелковский, Д. В. Радюк // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2023. – Т. 21, № 1. – С. 26-34. – DOI 10.35596/1729-7648-2023-21-1-26-34. – EDN ONCWLG.

56. Formation of a pore as stress relaxation mechanism in decahedral small particles / S. A. Krasnitskii, M. Yu. Gutkin, A. L. Kolesnikova, A. E. Romanov // Letters on Materials. – 2022. – Vol. 12, No. 2(46). – P. 137-141. – DOI 10.22226/2410-3535-2022-2-137-141. – EDN AMGELQ.

57. Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, С. Н. Николаева [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2021. – Т. 11, № 2. – С. 104-118. – EDN BMLSHO.

58. Effects of electron irradiation energy on optical properties of Kapton/Al thermal control coatings / C. D. Li, D. Z. Yang, S. Y. He, M. M. Mikhailov // *Qiangjiguang Yu Lizishu*. – 2003. – Vol. 15, No. 8. – P. 741-745. – EDN RNRCZF.
59. Михайлов, М. М. Модель модифицирования порошков защитными слоями для повышения их стойкости к действию излучений / М. М. Михайлов, В. М. Владимиров // *Материаловедение*. – 2013. – № 1. – С. 27-31. – EDN QABHQJ.
60. Михайлов, М. М. О размерном эффекте при радиационном воздействии на материалы / М. М. Михайлов, В. М. Владимиров, В. А. Власов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2000. – Т. 303, № 2. – С. 191-225. – EDN WDZYZZ.
61. Нещименко, В. В. Радиационная стойкость наноструктурированных материалов на основе ZnO, SiO₂, TiO₂ / В. В. Нещименко // *Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки*. – 2017. – № 79. – С. 182-185. – EDN YLPXAN.
62. Фотостойкость кремнийорганического лака, модифицированного наночастицами / М. М. Михайлов, В. В. Нещименко, А. В. Григорьевский [и др.] // *Известия вузов. Физика*. – 2018. – Т. 61, № 8(728). – С. 146-151. – EDN XWOYHB.
63. Нещименко, В. В. Деградация оптических свойств микро- и нанопорошков оксида цинка при облучении протонами и электронами / В. В. Нещименко, Л. Чундун, М. М. Михайлов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2019. – № 1. – С. 88-91. – DOI 10.1134/S0207352819010165. – EDN PNTEZX.
64. Михайлов, М. М. Оптические свойства и радиационная стойкость порошка SiO₂·nH₂O, модифицированного наночастицами ZrO₂ / М. М. Михайлов, С. А. Юрьев, А. Н. Лапин // *Известия вузов. Физика*. – 2019. – Т. 62, № 9(741). – С. 187-188. – DOI 10.17223/00213411/62/9/187. – EDN QDCXPN.
65. Нещименко, В. В. Особенности деградации оптических свойств полых частиц TiO₂, ZnO, SiO₂ при воздействии ионизирующих излучений / В. В. Нещименко, М. М. Михайлов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2019. – № 12. – С. 36-43. – DOI 10.1134/S1028096019120239. – EDN DAXDJH.
66. Васильев, В. Ю. Атомно-слоевое осаждение тонких плёнок диоксида кремния для микро- и наноэлектроники. Часть 3. Процессы с азотсодержащими предшественниками / В. Ю. Васильев // *Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника*. – 2020. – № 1(177). – С. 19-30. – DOI 10.7868/S2410993220010030. – EDN MСAPBT.
67. Спектротомические исследования пористого оксида кремния на кремнии с использованием синхротронного излучения / Е. В. Парина, Д. Марченко, А. К. Федотов [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2020. – Т. 22, № 1. – С. 89-96. – DOI 10.17308/kcmf.2020.22/2532. – EDN OYJIYV.

68. New optical oxygen-deficient centers in 80 keV Re-implanted amorphous silica / A. F. Zatsepin, Y. A. Kuznetsova, T. V. Shtang [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 529. – P. 119775. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119775. – EDN QGQQLJ.
69. Neshchimenko, V. V. Features of Degradation of the Optical Properties of Hollow Particles TiO₂, ZnO, and SiO₂ under the Influence of Ionizing Radiations / V. V. Neshchimenko, M. M. Mikhailov // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2019. – Vol. 13, No. 6. – P. 1192-1198. – DOI 10.1134/S1027451019060442. – EDN UMVBLA.
70. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на свойства лакокрасочного покрытия из перхлорвинилового эмали / В. Ц. Лыгденов, В. В. Сызранцев, С. П. Бардаханов [и др.] // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2020. – Т. 61, № 5(363). – С. 246-254. – DOI 10.15372/PMTF20200525. – EDN UKEOEC.
71. Синтез и свойства наночастиц карбида кремния, полученных методом лазерного пиролиза / И. А. Ершов, В. И. Пустовой, В. И. Красовский [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 2021. – № 1. – С. 51-57. – DOI 10.30791/0015-3214-2021-1-51-57. – EDN ICGDZF.
72. Effect of hydrogenation of carbon atom on its deposition on graphene / Kh. I. U. Jabborov, A. N. Ulukmuradov, I. D. Yadgarov, N. I. Ibrokhimov // *Letters on Materials*. – 2022. – Vol. 12, No. 1(45). – P. 27-31. – DOI 10.22226/2410-3535-2022-1-27-31. – EDN MLAWQT.
73. Эволюция вакансионных комплексов в синтетическом алмазе под действием облучения высокоэнергетическими электронами и отжига / С. Ю. Трощев, С. В. Большедворский, С. Д. Трофимов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2020. – Т. 63, № 12. – С. 16-21. – DOI 10.6060/ivkkt.20206312.12y. – EDN QPRVWX.
74. Углов, В. В. Деформационные процессы в материалах при радиационном воздействии / В. В. Углов, Н. Т. Квасов, И. В. Сафронов // *Известия вузов. Физика*. – 2020. – Т. 63, № 12(756). – С. 152-157. – DOI 10.17223/00213411/63/12/152. – EDN STGOJN.
75. Influence of edge defects on Raman spectra of graphene / G. N. Ten, A. Yu. Gerasimenko, M. S. Savelyev [et al.] // *Letters on Materials*. – 2020. – Vol. 10, No. 1(37). – P. 89-93. – DOI 10.22226/2410-3535-2020-1-89-93. – EDN XPAMRG.
76. Multiscale modeling strategy to solve fullerene formation mystery / A. M. Popov, I. V. Lebedeva, S. A. Vyrko, N. A. Poklonski // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2021. – Vol. 29, No. 10. – P. 755-766. – DOI 10.1080/1536383X.2021.1900124. – EDN LQXXWG.
77. Накопление дефектов при пластической деформации поликристаллических сплавов на основе меди / Л. И. Тришкина, Т. В. Черкасова, А. Н. Соловьев, Н. В. Черкасов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2021. – Т. 18, № 3. – С. 289-296. – DOI 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.03.005. – EDN SESGMN.

78. Feng, X. A resnet50-based method for classifying surface defects in hot-rolled strip steel / X. Feng, X. Gao, L. Luo // *Mathematics*. – 2021. – Vol. 9, No. 19. – DOI 10.3390/math9192359. – EDN IODUYI.

79. Ge-codoping effect on X-ray-induced photodarkening in Al-doped and Dy-Al-doped silica glass / T. Okazaki, C. Otsuka, T. Mori [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2022. – Vol. 61, No. 3. – P. 032002. – DOI 10.35848/1347-4065/ac4d02. – EDN OQONUY.

80. Synthesis and characterization of K₂O-ZnO-GeO₂-SiO₂ optical glasses / Y. Luo, C. Qu, A. Bhadu, J. C. Mauro // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 503-504. – P. 308-312. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.012. – EDN WECOB D.

81. Дудин, А. Н. Радиационные дефекты, индуцированные воздействием протонов в полых частицах оксида цинка / А. Н. Дудин, В. В. Нешименко, В. Ю. Юрина // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2020. – № 8. – С. 78-85. – DOI 10.31857/S1028096020080063. – EDN AWP FVM.

82. Структурные и оптические свойства оксида кремния, имплантированного ионами цинка: влияние степени пересыщения и термообработки / М. А. Моховиков, О. В. Мильчанин, И. Н. Пархоменко [и др.] // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. – 2020. – Т. 64, № 3. – С. 273-281. – DOI 10.29235/1561-8323-2020-64-3-273-281. – EDN O OOCWW.

83. Формирование наночастиц в кварце, имплантированном цинком и отожженном в кислороде при повышенных температурах / В. В. Привезенцев, А. Н. Палагушкин, В. С. Куликаускас [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2020. – № 10. – С. 92-100. – DOI 10.31857/S1028096020100167. – EDN WSXABX.

84. Оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка, легированных скандием и полученных методом лазерного осаждения / Н. А. Босак, А. Н. Чумаков, А. А. Шевченко [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2020. – Т. 87, № 5. – С. 763-769. – EDN YMZLNK.

85. Воздействие ультразвука на нестероидные противовоспалительные лекарства в комплексных соединениях нанокмполитов на основе оксидов меди, железа, цинка и графена / Л. А. Михновец, А. Н. Ткач, В. С. Федосенко, Д. В. Радюк // *Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники*. – 2020. – Т. 18, № 8. – С. 69-76. – DOI 10.35596/1729-7648-2020-18-8-69-76. – EDN SXGAQE.

86. Оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом марганца и полученных методом лазерного осаждения / Н. А. Босак, А. Н. Чумаков, А. А. Шевченко [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2021. – Т. 88, № 2. – С. 221-226. – EDN CDQQED.

87. Optical and Electrophysical Properties of Thin Zinc Oxide Films Doped with Scandium and Obtained by Laser Deposition / N. A. Bosak, A. N. Chumakov, A. G. Karoza [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2020. – Vol. 87, No. 5. – P. 840-845. – DOI 10.1007/s10812-020-01079-y. – EDN YMZZMS.

88. Неустроев, Е. П. Оптоэлектронные свойства углеродных пленок, полученных методом осаждения в плазме CH₄ и последующей термообработкой / Е. П. Неустроев, А. Р. Прокопьев // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2021. – № 1(81). – С. 34-42. – DOI 10.25587/k1396-1824-9367-e. – EDN DEIDZX.

89. Центробежная СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn, упрочняемых структурными выделениями на основе боридов и силицидов Мо и Nb / В. Н. Санин, Д. М. Икорников, О. А. Голосова [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2021. – Т. 24, № 4. – С. 73-82. – DOI 10.24412/1683-805X-2021-4-73-82. – EDN WGRJRV.

90. Разработка нанокompозитов на основе катионообменных каркасных алюмосиликатов для решения актуальных задач катализа, биомедицины и экологии / М. Г. Шеляпина, В. П. Петрановский, И. А. Зверева, А. А. Цыганенко // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. – 2021. – № 3(111). – С. 66-71. – DOI 10.22204/2410-4639-2021-111-03-66-71. – EDN ANSZJH.

91. Абдуллозода, С. И. Синтез и свойства ряда производных холановых кислот и метиловых эфиров / С. И. Абдуллозода, А. А. Нурмадзода, Г. З. Пиров // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2021. – № 21. – С. 42-47. – DOI 10.17223/24135542/21/4. – EDN AQCCEI.

92. Влияние температурных градиентов на рост кристаллов ВРO₄ / М. Н. Артюшенко, Н. А. Хохлов, А. П. Садовский, И. Х. Аветисов // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 4(227). – С. 11-13. – EDN HBIXFJ.

93. Абдуллозода, С. И. Синтез гидразидов на основе метиловых эфиров холановых кислот / С. И. Абдуллозода, З. Д. Назарова, Р. О. Рахмонов // Энигма. – 2021. – № 35. – С. 63-67. – EDN YBJGWR.

94. Моделирование самоорганизующегося синтеза гибридных наноструктур при химическом парофазном осаждении углеводородов на переходных металлах / С. И. Футько, Б. Г. Шулицкий, В. А. Лабунов, Е. М. Ермолаева // Инженерно-физический журнал. – 2020. – Т. 93, № 1. – С. 100-113. – EDN EYKUSF.

95. Селективное стимулирование при лазероиндуцированном синтезе наночастиц серебра в нанопористом стекле / В. Г. Аракчеев, А. Н. Бекин, Н. В. Минаев [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2020. – № 5. – С. 79-84. – EDN YCDIHC.

96. Svoboda, R. Crystallization behavior of $(\text{GeTe}_4)_x(\text{GaTe}_3)_{100-x}$ glasses for far-infrared optics applications / R. Svoboda, D. Brandová // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 770. – P. 564-571. – DOI 10.1016/j.jallcom.2018.08.150. – EDN YJXOTJ.
97. Сандитов, Д. Д. С. Релаксационные аспекты перехода жидкость-стекло / Д. Д. С. Сандитов, М. И. Ожован // *Успехи физических наук*. – 2019. – Т. 189, № 2. – С. 113-133. – DOI 10.3367/UFNr.2018.04.038319. – EDN YWYRQT.
98. Koroleva, O. N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy / O. N. Koroleva, M. V. Shtenberg, T. N. Ivanova // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 510. – P. 143-150. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.017. – EDN IFGEWL.
99. Spectral properties of Nd $3+$ ions in the new fluoride glasses with small additives of the phosphates / E. Kolobkova, A. Alkhlef, B. M. Dinh [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 206. – P. 523-529. – DOI 10.1016/j.jlumin.2018.10.082. – EDN WUDYVR.
100. Investigation of optical and spectroscopic properties of neodymium doped oxyfluorotitania-phosphate glasses for laser applications / G. Neelima, K. Venkata Krishnaiah, N. Ravi [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2019. – Vol. 162. – P. 246-250. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2018.11.018. – EDN XAUGDA.
101. The influence of copper and silver in various oxidation states on the photoluminescence of Ho $3+$ / Yb $3+$ doped zinc-silicate glasses / P. Vařák, S. Vytykáčová, P. Nekvindová [et al.] // *Optical Materials*. – 2019. – Vol. 91. – P. 253-260. DOI 10.1016/j.optmat.2019.03.029. EDN UMAZRS.
102. Padlyak, B. V. Spectroscopic properties of the V-doped borate glasses / B. V. Padlyak, T. B. Padlyak // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 528. – P. 119741. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119741. – EDN LDAQSL.
103. Structural features of $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses: Experiment and molecular dynamics simulation / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 545. – P. 120253. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120253. – EDN DCCAGC.
104. Моделирование процесса формирования фрактальных металлических пленок / Д. В. Иванов, С. А. Васильев, Н. Ю. Сдобняков [и др.] // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – № 12. – С. 424-437. – DOI 10.26456/pcascnn/2020.12.424. – EDN YXIVBR.
105. Arbe, A. Insight into the structure and dynamics of polymers by neutron scattering combined with atomistic molecular dynamics simulations / A. Arbe, F. Alvarez, J. Colmenero // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, No. 12. – P. 1-30. – DOI 10.3390/polym12123067. – EDN GMMMKE.
106. Kolesnikova, A. L. On Fracture of Pseudo-Graphenes / A. L. Kolesnikova, M. A. Rozhkov, A. E. Romanov // *Mechanics of Solids*. – 2020. – Vol. 55, No. 1. – P. 69-76. – DOI 10.3103/S0025654420010124. – EDN SFUAAL.

107. Disentangling self-atomic motions in polyisobutylene by molecular dynamics simulations / Y. Khairy, F. Alvarez, A. Arbe, J. Colmenero // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 1-23. – DOI 10.3390/polym13040670. – EDN XNESPM.

108. Гостевская, А. Н. Применение молекулярно-динамического моделирования для исследования процессов в области контакта свариваемых металлов / А. Н. Гостевская, А. В. Маркидонов // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. – 2021. – № 2(36). – С. 11-14. – EDN VRTKOQ.

109. Моделирование послойного роста фрактальных металлических пленок Pt-Rh / Д. В. Иванов, В. А. Анофриев, В. А. Кошелев [и др.] // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – № 13. – С. 682-692. – DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.682. – EDN NZZYWK.

110. Kaur, R. Photoluminescence and thermal properties of trivalent ion-doped lanthanum tellurite anti-glass and glass composite samples / R. Kaur, A. Khanna // *Journal of Luminescence*. – 2020. – Vol. 225. – P. 117375. – DOI 10.1016/j.jlumin.2020.117375. – EDN ZMFLSF.

111. Зенькевич, Э. И. Релаксационные процессы и экситон-фононные взаимодействия в нанокompозитах на основе полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS и молекул порфиринов / Э. И. Зенькевич, Б. К. Фон, Д. Цан // *Известия вузов. Физика*. – 2020. – Т. 63, № 8(752). – С. 49-58. – DOI 10.17223/00213411/63/8/49. – EDN FWVNEG.

112. Влияние pH и полиэлектролитов на спектрально-кинетические свойства полупроводниковых квантовых точек AIS/ZnS в водных растворах / И. Г. Мотевич, Э. И. Зенькевич, А. Л. Строук [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2020. – Т. 87, № 6. – С. 926-935. – EDN XCZZMW.

113. Investigation of gamma-ray induced optical property changes in non-doped and Ce-doped lithium-rich oxide glass / Y. Lai, H. Yu, T. Ishimoto [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2021. – Vol. 179. – P. 109272. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2020.109272. – EDN FRYDRC.

114. Concentration dependent photoluminescence studies of Dy³⁺ doped Bismuth Boro-Tellurite glasses for lasers and wLEDs / Y. Anantha Lakshmi, K. Swapna, K. S. R. Krishna Reddy [et al.] // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 109. – P. 110328. – DOI 10.1016/j.optmat.2020.110328. – EDN QRABRL.

115. Optical properties of Nd³⁺-doped phosphate glasses / M. M. Ismail, I. K. Batisha, L. Zur [et al.] // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 99, No. 1. – P. 1-6. – DOI 10.1016/j.optmat.2019.109591. – EDN AIOLEX.

116. Hirdesh. Optical and thermal properties of luminescent Er³⁺-doped lithium tellurite glasses / Hirdesh, A. Khanna // *Phase Transitions*. – 2021. – DOI 10.1080/01411594.2021.1979548. – EDN BDEHUC.

117. Wang, Z. Hollow Micro/Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthetic Strategies and Versatile Applications / Z. Wang, R. Yu // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31, No. 38. – P. 1800592. – DOI 10.1002/adma.201800592. – EDN WRDFYD.
118. Caruso, F. Nanoengineering of particle surfaces / F. Caruso // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol. 13, No. 1. – P. 11-22. – DOI 10.1002/1521-4095(200101)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N. – EDN LSIENZ.
119. Engineered Particle Surfaces / Davies R., Schurr G.A., Meenan P. [et al.] // *Advanced Materials*. – 1998. – Vol. 10. – P.1264-1270. – DOI 10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:15<1264::AID-ADMA1264>3.3.CO;2-O
120. Fuji, M. Synthesis and applications of hollow particles / M. Fuji, C. Takai, Y. S. Han // *Kona Powder and Particle Journal*. – 2012. – Vol. 30. – P. 47-68. – DOI 10.14356/kona.2013009. – EDN RRBLLJ.
121. Caruso, F. Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles / F. Carus. – Weinheim: Wiley–VCH, 2004. – 761 p. – DOI 10.1002/3527602100.ch8
122. Ramli, R. A. Hollow polymer particles: A review / R. A. Ramli // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7, No. 83. – P. 52632-52650. – DOI 10.1039/c7ra10358a. – EDN YIERGR.
123. Wang, X. Hollow particles templated from Pickering emulsion with high thermal stability and solvent resistance: Young investigator perspective / X. Wang, L. Chen, G. Sun, R. Liu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 542. – P. 144-150. – DOI 10.1016/j.jcis.2019.01.080.
124. Yan, Y. Assembly of layer-by-layer particles and their interactions with biological systems / Y. Yan, M. Björnalm, F. Caruso // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Vol. 26, No. 1. – P. 452-460. – DOI 10.1021/cm402126n. – EDN SRICBN.
125. Oliveira D.M., New hard-template strategy for the synthesis of α -Fe₂O₃ hollow-spheres / D.M. Oliveira, S. Castro-Lopes, R. Milani [et al.] // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2023. – Vol. 35. – P. 100985. – DOI 10.1016/j.nanoso.2023.100985.
126. Precise Synthesis of Hollow Mesoporous Palladium–Sulfur Alloy Nanoparticles for Selective Catalytic Hydrogenation / H. Lv, L. Sun, D. Xu [et al.] // *CCS Chemistry*. – 2022. – Vol. 4, No. 8. – P. 2854-2863. – DOI 10.31635/ccschem.021.202101343. – EDN VRDYBF.
127. Li, H. New routes for the fabrication of TiO₂ inverse opal films and their application in photocatalysis and intelligent devices/ H. Li, J. Robichaud, Y. Djaoued // *Biocompatible Hybrid Oxide Nanoparticles for Human Health*. – 2019. – P. 209-231. – DOI 10.1016/B978-0-12-815875-3.00011-4.
128. Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах оксидирования полупроводников АПВ / И. Я. Миттова, Е. В. Томина, А. А. Лапенко, Б. В. Сладкопечев // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 116-138. – EDN PBHSMV.

129. Fabrication of NO_x gas sensors using In₂O₃-ZnO composite films / C. Y. Lin, K. C. Ho, Y. Y. Fang [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – Vol. 146, No. 1. – P. 28-34. – DOI 10.1016/j.snb.2010.02.040. – EDN NWVHZL.

130. Photo- and electroluminescence features of films and field effect transistors based on inorganic perovskite nanocrystals embedded in a polymer matrix / A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov, O. P. Chikalova-Luzina [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2020. – Vol. 260. – P. 116291. – DOI 10.1016/j.synthmet.2020.116291. – EDN VEOBUW.

131. Performance and long-term stability of Pd/PSS and Pd/Al₂O₃ membranes for hydrogen separation / S. Liguori, A. Iulianelli, F. Dalena [et al.] // *Membranes (Basel)*. – 2014. – No. 4(1). – P. 143-62. – DOI 10.3390/membranes4010143.

132. Feasibility of Ge CMOS for beyond Si-CMOS / A. Toriumi, C. H. Lee, T. Nishimura [et al.] // *SiGe, Ge, and Related Compounds 4: Materials, Processing, and Devices*, Las Vegas, NV, 10–15 октября 2010 года. – Las Vegas, NV, 2010. – P. 33-46. – DOI 10.1149/1.3487532. – EDN OEGTID.

133. Chang, Ch. Yu. Effect of Surface Plasmon Resonance and the Heterojunction on Photoelectrochemical Activity of Metal-Loaded TiO₂ Electrodes under Visible Light Irradiation / Ch. Yu. Chang, A. Yamakata, W. J. Tseng // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126, No. 30. – P. 12450-12459. – DOI 10.1021/acs.jpcc.2c02649. – EDN SXJDDK.

134. Structural and optical properties of upconversion CuInS/ZnS quantum dots / M. Ali, S. Ebrahim, M. Soliman, J. El Nady // *Optical Materials*. – 2018. – Vol. 86. – P. 545-549. – DOI 10.1016/j.optmat.2018.10.058. – EDN NHKSUP.

135. Овидько, И. А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах / И. А. Овидько // *Физика и механика материалов*. – 2009. – Т. 8, № 2. – С. 174–199.

136. Growth and optical properties of ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO quantum well on ZnO microrod / A. Pieniążek, H. Teisseyre, D. Jarosz [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. No. 11(5). – P. 2275-2281. – DOI 10.1039/C8NR07065B

137. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98, No. 4. – P. 1-103. – DOI 10.1063/1.1992666. – EDN MKOLDT.

138. Morkoç, H. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoç, U. Özgür // *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, 2009. – P. 1-477. – DOI 10.1002/9783527623945. – EDN SQKSAH.

139. Кузьмина, И.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. – М.: Наука, 1984. – С.168.

140. Ellmer, K. ZnO and its applications / K. Ellmer, A. Klein // Springer Series in Materials Science. – 2008. – Vol. 104. – P. 1-33. – DOI 10.1007/978-3-540-73612-7_1. – EDN LZLMGC.
141. Mohanty, G.P. Electron density distribution in ZnO crystals / G.P. Mohanty, L.V. Azaroff // J. Chem Phys. – 1961. – V. 35, No 4. – P.1268-1270.
142. Heiland, C. Electronic processes in Zinc oxide / C. Heiland, E. Mollwo, F. Stockman // Sol. State Physics. – 1959. – V. 8 – P.191-223.
143. Morkoç, H. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoç, U. Özgür // Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, 2009. – P. 1-477. – DOI 10.1002/9783527623945. – EDN SQKSAH.
144. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова, Т. Н. Знаткова. – М.: Металлургия, 1978. – С.472.
145. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. 84th Edition, CRC Press. – New York, 2004. – P.2475.
146. Kilb, E. D. Properties of lithium – doped hydro – thermally grown single crystals of zinc oxide / E. D. Kilb, R. A. Laudise // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – V.48, No.7. – P.342-345.
147. Thomas, D. G. Hydrogen as a donor in zinc oxide / D. G. Thomas, J. J. Gander // J. Chem. Phys. – 1956. – V.25, No.6. – P.1136-1142.
148. Dimova-Aliakova, D. T. Hall effects studies of zinc oxide monocrystalline films / D. T. Dimova-Aliakova // Thin Solid Films. – 1976. – V.36, No.1. – P.179-182.
149. Aranovich, J. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolytic for solar cell application / J. Aranovich // J. Vacuum Sci. and Technol. – 1979. – V.16, No.4. – P.994- 1003.
150. Schröer, P. First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS / P. Schröer, P. Krüger, J. Pollmann // Phys. Rev. B. – 1993, No. 47. – P.6971-6979. – DOI 10.1103/PhysRevB.47.6971
151. Wei, S. H. Role of metal d states in II-VI semiconductors / S. H. Wei, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1988, No. 37. – P. 8958-8981. – DOI 10.1103/PhysRevB.37.8958.
152. Martins, J. L. Pseudopotential plane-wave calculations for ZnS / J. L. Martins, N. Troullier, S. Wei // Phys. Rev. B. – 1991, No. 43. – P. 2213-2217. – DOI 10.1103/PhysRevB.43.2213.
153. Xu, Y. -N. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals / Y. -N. Xu, W. Y. Ching // Phys. Rev. B. – 1993, No. 48. – P. 4335-4351. – DOI 10.1103/PhysRevB.48.4335.
154. Munro, J. M. An improved symmetry-based approach to reciprocal space path selection in band structure calculations / J. M. Munro, K. Latimer, M. K. Horton [et al.] // Npj Computational Materials. – 2020. – V.6, No.1. – P.112-117. – DOI 10.1038/s41524-020-00383-7.
155. Metal Oxides. Chemistry and Applications. (Ed. J.L.G. Fierro). Boca Raton: CRC Taylor & Francis Group, 2006, 783 p. – DOI 10.1201/9781420028126.

156. The Materials Project. Materials Data on ZnO by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web. – DOI 10.17188/1196748.

157. Михайлов, М.М. Оптические свойства порошков оксидов металлов при облучении / М.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 3. – С.415-417. – EDN WEMMEZ.

158. Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO / K. Lorenz, E. Alves, E. Wendler [et al.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87, No. 19. – P. 1-3. – DOI 10.1063/1.2126137. – EDN MHLASL.

159. Meese, J.M. Oxygen displacement energy in ZnO / J.M. Meese, D.R. Locker // Sol. St. Comm. – 1972. – V.11, No.11. – P.1547-1550. – DOI 10.1016/0038-1098(72)90517-0.

160. Locker, D.R. Displacement thresholds in ZnO / D.R. Locker, J.M. Meese // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1972. – V.19, No.6. – P.238-242. – DOI 10.1109/TNS.1972.4326839

161. Малов, М.М. Свойства монокристаллов окиси цинка, облученных быстрыми нейтронами / М.М. Малов, В.Д. Черный // Химия твердого тела. – Свердловск, 1977. – С.127-133.

162. Малов, М.М. Влияние ионизирующего излучения на оптические свойства и ЭПР характеристики монокристалла окиси цинка / М.М. Малов, В.Д. Черный // Радиационная стимуляция явления в кислородосодержащих кристаллах и стеклах. – Ташкент, 1978. – С. 93-99.

163. Агафонцев В.Ф. Деградация оптических свойств пигментов оксида и ортотитаната цинка и изготовление на их основе терморегулирующих покрытий космических аппаратов при облучении протонами. Автореф. дис. ... к. ф.-м. н. – М., 1984. – 27 с.

164. Kohan, A. F. First-principles study of native point defects in ZnO / A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61. – P.15019-15027. – DOI 10.1103/PhysRevB.61.15019.

165. Egelhaaf, H. J. Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO / H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug // Journal of Crystal Growth. – 1996. – Vol. 161, No. 1-4. – P. 190-194. – DOI 10.1016/0022-0248(95)00634-6. – EDN YAMFEH.

166. Guo, B. Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon / B. Guo, Z. R. Qiu, K. S. Wong // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 82, No. 14. – P. 2290-2292. – DOI 10.1063/1.1566482. – EDN LTNONT.

167. 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.

168. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals / N. O. Korsunskaya, L. V. Borkovskaya, B. M. Bulakh [et al.] // Journal of Luminescence. – 2003. – Vol. 102-103. – P. 733-736. – DOI 10.1016/S0022-2313(02)00634-8. – EDN XYIXFB.

169. Evolution of visible luminescence in ZnO by thermal oxidation of zinc films / Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 375, No. 1-2. – P. 113-118. – DOI 10.1016/S0009-2614(03)00842-X. – EDN MEXRIZ.

170. Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement / P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, C. M. Wang // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2008. – Vol. 90, No. 2. – P. 317-321. – DOI 10.1007/s00339-007-4275-3. – EDN UMEUDC.

171. Влияние отжига в радикалах кислорода на люминесценцию и электропроводность пленок ZnO : N / А. Н. Георгобиани, А. Н. Грузинцев, В. Т. Волков, М. О. Воробьев // *Физика и техника полупроводников*. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 284-288. – EDN RYQHPP.

172. Structural and optical characteristics of ZnO films with oxygen content / E. S. Jung, J. Y. Lee, H. S. Kim, N. W. Jang // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2005. – Vol. 47, No. Suppl. 3. – EDN LTNPZV.

173. Investigation on the origin of green luminescence from laser-ablated ZnO thin film / J. S. Kang, H. S. Kang, S. S. Pang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 443, No. 1-2. – P. 5-8. – DOI 10.1016/S0040-6090(03)00975-1. – EDN ERUFER.

174. Kumar, P. M. R. On the origin of blue-green luminescence in spray pyrolysed ZnO thin films / P. M. R. Kumar, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42, No. 8. – P. 2598-2602. – DOI 10.1007/s10853-006-1339-2. – EDN LTNQYV.

175. Effect of doping on properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films / T. Kryshchak, J. A. Andraca-Adame, V. S. Khomchenko [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2007. – Vol. 18, No. 11. – P. 1115-1118. – DOI 10.1007/s10854-007-9256-y. – EDN XKGAAF.

176. Михайлов, М.М. Изменение параметров полос ультрафиолетовой люминесценции окиси цинка, облученной электронами / М.М. Михайлов, Б.И. Кузнецов // *Радиационностимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. научных трудов*. – Свердловск: Изд-во УПИ, 1983. – Вып. 5. – С. 68-75.

177. Михайлов, М. М. Влияние энергии возбуждающих электронов на интенсивность полос люминесценции поликристаллического оксида цинка / М. М. Михайлов // *Неорганические материалы*. – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 233-234. – EDN WENKNX.

178. Formation and evolution of oxygen vacancies in ZnO white paint during proton exposure / H. Xiao, C. Li, D. Yang [et al.] // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2008. – Vol. 266, No. 14. – P. 3275-3280. – DOI 10.1016/j.nimb.2008.04.001. – EDN XVQUVA.

179. 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.

180. Janotti, A. New insights into the role of native point defects in ZnO / A. Janotti, C. G. Van De Walle // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 287, No. 1. – P. 58-65. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043. – EDN XSGJIS.

181. Point defects in ZnO / A. A. Sokol, S. A. French, C. R. A. Catlow [et al.] // *Faraday Discussions*. – 2007. – Vol. 134. – P. 267-282. – DOI 10.1039/b607406e. – EDN MJSDQV.

182. 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.

183. 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.

184. 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.

185. 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.

186. 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.

187. 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.

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

189. 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.

190. Thomas D.G. Interstitial zinc in zinc oxide / D.G. Thomas // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1957. – V.3. – P.229-237. – DOI 10.1016/0022-3697(57)90027-6.

191. Черный, В.Д. Фоточувствительный ЭПР радиационных дефектов в окиси цинка / В.Д. Черный, М.М. Малов // *Труды Моск. энерг. ин-та*, 1977. – В.315. – С.18-21.

192. Soriano, V. Photosensitivity of the EPR spectrum of the F⁺ center in ZnO / V. Soriano, D. Galland // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1976. – V.77. – P.739-741. – DOI 10.1002/PSSB.2220770239.

193. Galland, D. ESR spectra of the zinc vacancy in ZnO / D. Galland, A. Herve // *Phys.Letters.* – 1970. – V.33, No.1. – P.1-2. – DOI 10.1016/0375-9601(70)90614-6.

194. Barnoussi, M. Study of ideal vacancy in ZnS and ZnO (Wurtzite) / M. Barnoussi, A. Bouhelal, J. Albert, C. Gout // *Solid St. Comm.* – 1983. – V.45, No.9. – P.845-847.252. – DOI 10.1016/0038-1098(83)90813-X.

195. 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.

196. 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.

197. 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.

198. 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.

199. Janotti, A. Native point defects in ZnO / A. Janotti, C. G. V. De. Walle // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics.* – 2007. – Vol. 76, No. 16. – P. 165202. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.165202. – EDN MKYIHX.

200. Xu, Y. N. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide / Y. N. Xu, W. Y. Ching // *Physical Review B: Condensed Matter.* – 1991. – Vol. 44, No. 20. – P. 11048-11059. – DOI: 10.1103/PhysRevB.44.11048. – EDN XUEOPH.

201. Griscom, D. L. *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* / R. A. B. Devine. – New York: Plenum Press, – 1988.

202. Holleman A. F. *Inorganic Chemistry* / A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg // Academic Press. San Diego. – 2001. – P. 1924.

203. Jutzi, P., Schubert, U. *Silicon chemistry: from the atom to extended systems* // Wiley-VCH. – 2003. – P.506.

204. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г.В. Самсонов, Ал. Борисова, Т.Г. Жидкова, Т.Н. Знаткова. – М.: Металлургия, 1978. – С.472.

205. Atomistic simulations of threshold displacement energies in SiO₂ / F. Mota, M. J. Caturla, J. M. Perlado [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – Vol. 329-333, No. 1-3 Part B. – P. 1190-1193. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2004.04.264. – EDN KGDNMP.

206. Mota, F. Threshold energy of formation of an oxygen vacancy defect in SiO₂ by atomic displacements using molecular dynamics / F. Mota, M.-J. Caturlab, J.M. Perlado, E. Dominguez, A. Kubota // *Fusion Engineering and Design*. – 2005. – V.75. – P.1027-1030. – DOI: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.215.

207. The Materials Project. Materials Data on SiO₂ by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web. – DOI:10.17188/1272685.

208. Li, C. Radiation stability of SiO₂ micro- and nanopowders under electron and proton exposure / C. Li, M.M. Mikhailov, V.V. Neshchimenko // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*. – 2014. – V. 319.– P.123–127. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.155

209. 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.

210. Experimental evidence for the Si-Si bond model of the 7.6-eV band in SiO₂ glass / H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 44. – P.12043-12045. – DOI: 10.1103/PhysRevB.44.12043.

211. 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.

212. 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.

213. 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.

214. 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.

215. 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.
216. 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.jnoncrsol.2007.08.080. – EDN: KFZXUV.
217. 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.
218. 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.
219. Radtsig, V. A. Hydrogenation of the silanone groups ($\equiv\text{Si-O}$)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.
220. 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.
221. 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.
222. Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Ge-doped 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.
223. 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.
224. 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.1, No.12. – P.1085-1115. – DOI: 10.1080/14786435608238193.
225. O'Brien, M.C.M. The structure of the colour centres in smoky quartz / M.C.M. O'Brien // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1955. – V.231. – P.404-414. – DOI: 10.1098/rspa.1955.0183.
226. Gritsenko, V.A. Two fold coordinated silicon atom: a hole trap in SiO₂ / V.A. Gritsenko, A.V. Shaposhnikov, G.M. Zhidomirov, M. Roger // *Solid State Commun.* – 2002. – V.121. – P. 301-304. – DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00022-4.

227. Roma, G. Density functional theory investigation of native defects in SiO₂: Self-doping and contribution to ionic conductivity / G. Roma, Y. Limoge // *Physical review B*. – 2004. – V. 70. – P.174101. – DOI: 10.1103/PhysRevB.70.174101.
228. Martin-Samos, L. Defects in amorphous SiO₂: Valence alternation pair model / L. Martin-Samos, Y. Limoge, G. Roma // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V. 76. – P.104203. – DOI: 10.1103/PhysRevB.76.104203
229. Oxygen neutral defects in silica: Origin of the distribution of the formation energies / L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard [et al.] // *Europhys. Lett.* – 2004. – V. 66. – P.680-686. – DOI: 10.1209/epl/i2003-10247-3.
230. Bonding in alpha-quartz (SiO₂): A view of the unoccupied states / L. A. J. Garvie, P. Rez, J. R. Alvarez [et al.] // *American Mineralogist*. – 2000. – V.85. – P. 732-738. – DOI: 10.2138/am-2000-5-611.
231. Roma, G. Aspects of point defects energetics and diffusion in SiO₂ from first principles simulations / G. Roma, Y. Limoge, L. Martin-Samos // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – Vol. 250, No. 1-2 SPEC. ISS. – P. 54-56. – DOI: 10.1016/j.nimb.2006.04.159. – EDN: KITEHB.
232. He, H. Photoluminescence property of ZnO-SiO₂ composites synthesized by sol-gel method / H. He, Y. Wang, Y. Zou // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol. 36, No. 23. – P. 2972-2975. – DOI: 10.1088/0022-3727/36/23/017. – EDN: MFMCVR.
233. Formation mechanism of Zn₂SiO₄ crystal and amorphous SiO₂ in ZnO/Si system / X. Xu, P. Wang, Z. Qi [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15, No. 40. – P. L607-L613. – EDN: EVAAVL.
234. Evolution of roughness and photo-crystallization effect in ZnS-SiO₂ nanocomposite films / N. Taghavinia, H. Y. Lee, H. Makino, T. Yao // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16, No. 6. – P. 944-948. – DOI: 10.1088/0957-4484/16/6/054. – EDN: XOYPGR.
235. Chandrappa, G. T. Synthesis and Properties of Willemite, Zn₂SiO₄, and M²⁺:Zn₂SiO₄ (M = Co and Ni) / G. T. Chandrappa, S. Ghosh, K. C. Patil // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1999. – Vol. 7, No. 5. – P. 273-279. – DOI:10.1023/A:1021816803246. – EDN: BCDQPR.
236. Bragg, W.L. The Structure of Phenacite, Be₂SiO₄ / W.L. Bragg // *Roy. Soc. Proc. A* – 1925. – V. 109 – P. 642–657. – DOI: 10.1098/rspa.1927.0013
237. Симонов, М.А. Кристаллическая структура виллемита Zn₂[SiO₄] / М.А. Симонов, П.А. Сандомирский, Ю.К. Егоров-Тисменко, Н.В. Белов // *Доклады Академии наук СССР* – 1977. – Т. 237 – № 3 – С. 581–584.

238. Klaska, K.H. New investigation of willemite / K.H. Klaska, J.C. Eck, D. Pohl// *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. –1978. – V. 34 – P. 3324–3325. – DOI: 10.1107/S0567740878010778

239. Takesue, M. Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review / M. Takesue, R. L. Smith, H. Hayashi // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2009. – Vol. 55, No. 3-4. – P. 98-124. – DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2009.09.001. – EDN: MYWOMP.

240. Phase stability and pressure-induced structural transitions at zero temperature in ZnSiO₃ and Zn₂SiO₄ / S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21, No. 48. – P. 485801. – DOI: 10.1088/0953-8984/21/48/485801. – EDN: PAHTTT.

241. Concentration growth of luminescence intensity of phosphor Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO₄ ($x \leq 0.13$): Crystal-chemical and quantum-mechanical justification / T. A. Onufrieva, T. I. Krasnenko, N. A. Zaitseva [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 97. – P. 182-188. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.09.008. – EDN: XODFOL.

242. Electronic structure and optical properties of ZnSiO₃ and Zn₂SiO₄ / S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvg, B. G. Svensson // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106, No. 12. – P. 123701. – DOI: 10.1063/1.3268445. – EDN: YAWWND.

243. Basalaeв, Y. M. Role of sublattices in the formation of the electronic structure and chemical bonding in a Zn₂SiO₄ crystal with a defect chalcopyrite lattice / Y. M. Basalaeв, S. A. Marinova // *Journal of Structural Chemistry*. – 2012. – Vol. 53, No. 1. – P. 35-38. – DOI: 10.1134/S0022476612010040. – EDN: PDMRJX.

244. The Materials Project. Materials Data on Zn₂SiO₄ by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web. – DOI: 10.17188/1207432.

245. Tunnel-structured willemite Zn₂SiO₄: Electronic structure, elastic, and thermal properties / R. Dai, R. Cheng, J. Wang [et al.] // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – Vol. 11, No. 8. – P. 1249-1262. – DOI: 10.1007/s40145-022-0607-1. – EDN: LSAEUZ.

246. Henkelman, G. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson // *Computational Materials Science*. – 2006. – Vol. 36, No. 3. – P. 354-360. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010. – EDN: KMJNFF.

247. Adachi, S. *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors* // New York: Springer Science+Business Media. – 1999. – 714 p.

248. The ZnSiO₃ clinopyroxene-ilmenite transition: Heat capacity, enthalpy of transition, and phase equilibria / M. Akaogi, H. Yusa, E. Ito [et al.] // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1990. – Vol. 17, No. 1. – P. 17-23. – DOI: 10.1007/bf00209220. – EDN: JOOMGE.
249. Arlt, T. Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: spodumene, LiScSi₂O₆ and ZnSiO₃ / T. Arlt, R. J. Angel // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2000. – Vol. 27, No. 10. – P. 0719-0731. – DOI:10.1007/s002690000116. – EDN: AVKSOB.
250. Transition enthalpies and entropies of high pressure zinc metasilicates and zinc metagermanates / K. Leinenweber, A. Navrotsky, P. Mcmillan, E. Ito // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1989. – Vol. 16, No. 8. – P. 799-808. – DOI: 10.1007/bf00209704. – EDN: NRDYDN.
251. Crystal structure of pyroxene-type ZnSiO₃ and ZnMgSi₂O₆ / N. Morimoto, Y. Nakajima, S. Syono [et al.] // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1975. – V. 31 – P. 1041-1049. – DOI: 10.1107/s0567740875004463.
252. Sato, Y. Hydrostatic compression of ilmenite phase of ZnSiO₃ and MgGeO₃/ Y. Sato, E. Ito, S. I. Akimoto // *Phys. Chem. Miner.* – 1977. – V. 2 – P. 171-176. – DOI: 10.1007/BF00307530.
253. Ito, E. High-pressure synthesis of ZnSiO₃ ilmenite / E. Ito, Y. Matsui // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 1975. – V. 9 – P. 344-352. – DOI: 10.1016/0031-9201(74)90062-4.
254. Syono, Y. High pressure transformations in zinc silicates / Y. Syono, S. I. Akimoto, Y. Matsui // *J. Solid State Chem.* – 1971. – V. 3 – P. 369-380. – DOI: 10.1016/0022-4596(71)90073-9.
255. The Materials Project. Materials Data on ZnSiO₃ by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web. – DOI: 10.17188/1351520.
256. Sundaram, K. B. Work function determination of zinc oxide films / K. B. Sundaram, A. J. Khan, // *Vac. Sci. Technol. A*. – 1997. – V. 15 – P. 428–430. – DOI: 10.1116/1.580502.
257. Room temperature electroluminescence from ZnO/Si heterojunction devices grown by metal-organic chemical vapor deposition / X. Li, B. Zhang, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2009. – Vol. 129, No. 1. – P. 86-89. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.08.012. – EDN: MEWFAB.
258. Михайлов, М. М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов / М. М. Михайлов. – Новосибирск: «Наука» Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 192 с. – ISBN 5-02-032269-5. – EDN: YMZJTT.
259. Horalek, J. New directions in UV stabilization of protective paints and substrates / J. Horalek, M. Schovanec, L. Kubacc, J. Akrman // *Chemicke Listy*. – 2007. – Vol. 101, No. 1. – P. 157-164.
260. The effect of nanoparticles on the loss of UV stabilizers in polyethylene films / O. Weizman, J. Mead, H. Dodiuk [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2022. – Vol. 195. – P. 109811. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109811. – EDN: EGHCYL.

261. Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid biodegradable polymer / L. C. Mohr, A. P. Capelezzo, C. R. D. M. Baretta [et al.] // *Polymer Testing*. – 2019. – Vol. 76. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.04.014. – EDN: FYONID.

262. Wetting of Hydrophobic and Hydrophilic Coatings / Y. A. Kuzma-Kichta, N. S. Ivanov, D. V. Chugunkov, A. V. Lavrikov // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2021. – Vol. 94, No. 6. – P. 1549-1556. – DOI: 10.1007/s10891-021-02435-1. – EDN: QVFYLB.

263. Towards a passive limitation of particle surface contamination in the Columbus module (ISS) during the MATISS experiment of the Proxima Mission / L. Lemelle, E. Mottin, L. Campagnolo [et al.] // *npj Microgravity*. – 2020. – Vol. 6, No. 1. – P. 29. – DOI: 10.1038/s41526-020-00120-w. – EDN: WGZZXB.

264. Reduced thermal expansion by surface-mounted nanoparticles in a pillared-layered metal-organic framework / Ja. Berger, A. S. Dönmez, A. Ullrich [et al.] // *Communications Chemistry*. – 2022. – Vol. 5, No. 1. – P. 1-7. – DOI: 10.1038/s42004-022-00793-2. – EDN: EYLSNQ.

265. Pathak, S. Size dependence of thermal expansion of nanostructures / S. Pathak, V. B. Shenoy // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72. – P. 113404. – DOI: 10.1103/PhysRevB.72.113404.

266. Kharaji, S. Self-Healing Coatings // *Introduction to Corrosion - Basics and Advances*. – 2023. – 22 p. – DOI:10.5772/intechopen.109500

267. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review / F. Zhang, M. Pan, D. Zhang [et al.] // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 144. – P. 74-88. – DOI: 10.1016/j.corsci.2018.08.005. – EDN: WWNOEW.

268. Yan, C. Polyhedral construction of hollow ZnO microspheres by CO₂ bubble templates / C. Yan, D. Xue // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 431, No. 1-2. – P. 241-245. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.064. – EDN: KMDAUT.

269. Light scattering with oxide nanocrystallite aggregates for dye-sensitized solar cell application / Q. F. Zhang, C. S. Dandeneau, K. Park [et al.] // *Journal of Nanophotonics*. – 2010. – Vol. 4. – P. 1-23. – DOI: 10.1117/1.3436678.

270. Synthesis and photoluminescence of hollow microspheres constructed with ZnO nanorods by H₂ bubble templates / L. Li, H. Yang, G. Qi [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – Vol. 455, No. 1-3. – P. 93-97. – DOI: 10.1016/j.cplett.2008.02.071. – EDN: KEHFHB.

271. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer; P. H. Emmett,; E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* –1938. – Vol. 60 (2). – P. 309–319. – DOI: 10.1021/ja01269a023.

272. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method / M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid [et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2015. – Vol. 85. – P. 7-23. – DOI: 10.1016/j.spmi.2015.05.007.

273. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме / Л. Г. Косицын, М. М. Михайлов, Б. И. Кузнецов, М. И. Дворецкий // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – Т. 28, № 4. – С. 176-180. – EDN: WYMDZN.

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

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

276. Мурзина, Е.А. Взаимодействие излучения высокой энергии с веществом: учебное пособие / Е.А. Мурзина. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007.– 97 с. – ISBN: 978-5-98227-461-8.

277. Leroy, C. Principles of radiation interaction in matter and detection, third edition / C. Leroy, P. G. Rancoita // Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection, 4th Edition, 2016. – P. 1-1344. – DOI: 10.1142/9167.

278. Agostinelli, S. GEANT4 – A simulation toolkit / S. Agostinelli, J. Allison, A. Forti [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2003.– V. 506.– No 3.– P. 250-303. – DOI:10.1016/S0168-9002(03)01368-8

279. Brun, R. GEANT. Detector description and simulation tool. User Guide / R. Burn et al.– CERN. Geneva. Switzerland. – 1993.– 465 p. – DOI: 10.17181/CERN.MUHF.DMJ1

280. Geant4 developments and applications / J. Allison, Geant4 Collab., V. Ivanchenko // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2006. – Vol. 53, Is. 1, Pt. 2. – P. 270-278. – DOI: 10.1109/TNS.2006.869826

281. Официальный сайт Comsol [Электронный ресурс]. URL: <http://www.comsol.com>. (Дата обращения: 20.02.2024 г.).

282. Официальный сайт Comsol модуль «Волновая оптика» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.comsol.ru/wave-optics-module>. (Дата обращения: 20.02.2024 г.).

283. COMSOL Simulation of Heat Distribution in InGaN Solar Cells: Coupled Optical-Electrical-Thermal 3-D Analysis / S. Ammar, R. Belghouthi, N. Aoun [et al.] // Defect and Diffusion Forum. – 2022. – Vol. 417. – P. 273-284. – DOI: 10.4028/p-7yh2i9. – EDN: IQMAKU.

284. Нецименко, В. В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе : специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Нецименко Виталий Владимирович. – Томск, 2017. – 22 с. – EDN ZQDEIN.

285. López, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study / R. López, R. Gómez // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2012. – Vol. 61, No. 1. – P. 1-7. – DOI: 10.1007/s10971-011-2582-9. – EDN: XZSUQC.
286. Identification of Zn-vacancy-hydrogen complexes in ZnO single crystals: A challenge to positron annihilation spectroscopy / G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole [et al.] // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2009. – Vol. 79, No. 11. – P. 115212. – DOI: 10.1103/PhysRevB.79.115212. – EDN: MLLUJL.
287. Varley, J.H.O. A mechanism for the displacement of ions in an ionic lattice / J. H. O. Varley // *Nature*. – 1954. – Vol. 174. – P. 886–887.
288. Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment / N. Kiomarsipour, R. S. Razavi, K. Ghani, M. Kioumarsipour // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 270. – P. 33-38. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.167
289. Takagahara, T. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials / T. Takagahara, K. Takeda // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 46. – P.15578–15581. – DOI: 10.1103/PhysRevB.46.15578.
290. Surface and quantum confinement effects in ZnO nanocrystals / A. L. Schoenhalz, G. M. Dalpian, J. T. Arantes, A. Fazzio // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, No. 43. – P. 18293-18297. – DOI: 10.1021/jp103768v. – EDN: OBOWZX.
291. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles / S. S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. R. Rao, G. N. Rao // *International Nano Letters*. – 2013. – Vol. 3, No. 1. – P. 1-6. – DOI: 10.1186/2228-5326-3-30. – EDN: TUIBEL.
292. Kiomarsipour, N. Hydrothermal synthesis of ZnO nanopigments with high UV absorption and vis/NIR reflectance / N. Kiomarsipour, R. S. Razavi // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, No. 7. – P. 11261–11268. – DOI 10.1016/j.ceramint.2014.03.178.
293. Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films / D. Thapa, J. Huso, L. Bergman [et al.] // *Optical Materials*. – 2016. – Vol. 58. – P. 382-389. – DOI 10.1016/j.optmat.2016.05.008. – EDN WUPMGT.
294. Effect of heat treatment on the reflective spectrum of zinc oxide powders / M. M. Mikhailov, C. Li, S. He [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2009. – Vol. 24, No. 1. – P. 19-23. – DOI 10.1557/jmr.2009.0033. – EDN LLYGGL.
295. Lv, J. Defect evolution on the optical properties of H⁺-implanted ZnO whiskers / J. Lv, C. Li, J. J. Belbruno // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15. – P. 5620-5625. – DOI 10.1039/C3CE40655E.
296. First-principles characterization of native-defect-related optical transitions in ZnO / J. L. Lyons, J. B. Varley, D. Steiauf [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 122, No. 3. – P. 035704. – DOI 10.1063/1.4992128. – EDN YGFIBY.

297. Defect engineering in ZnO nanocones for visible photoconductivity and nonlinear absorption / M. K. Kavitha, K. B. Jinesh, R. Philip [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 25093-25100. – DOI 10.1039/C4CP03847A.

298. Liu, T.J. Morphology-dependent photo-catalysis of bare zinc oxide nanocrystals / T. J. Liu, Q. Wang, P. Jiang // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3. – P. 12662-12670. – DOI 10.1039/C3RA41399C.

299. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO // A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 195207-195217. – DOI 10.1103/PhysRevB.70.195207.

300. The simultaneous emergence of free exciton emission and d0 ferromagnetism for undoped ZnO nanoparticles / S. Ghose, D. Jana, N. Gogurla, R. Ranganathan // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 6, No. 87. – P. 83909-83915. – DOI 10.1039/c6ra17151f. – EDN XTHBPJ.

301. Lv, J. Photoluminescence study of interstitial oxygen defects in ZnO nanostructures / J. Lv, M. Fang // *Materials Letters.* – 2018. – Vol. 218. – P. 18-21. – DOI 10.1016/j.matlet.2018.01.137. – EDN VERVHB.

302. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: Defect origins and emission controls / H. Zeng, G. Duan, Y. Li [et al.] // *Advanced Functional Materials.* – 2010. – Vol. 20, No. 4. – P. 561-572. – DOI 10.1002/adfm.200901884. – EDN MYHTTX.

303. Gallino, F. Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach / F. Gallino, G. Pacchioni, C. Di Valentin // *Journal of Chemical Physics.* – 2010. – Vol. 133, No. 14. – P. 144512-10. – DOI 10.1063/1.3491271. – EDN OLLJTZ.

304. Vempati, S. One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore / S. Vempati, P. Dawson, J. Mitra // *Nanoscale Research Letters.* – 2012. – Vol. 7. – P. 470. – DOI 10.1186/1556-276X-7-470. – EDN RMXFVL.

305. Cao, B. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays / B. Cao, W. Cai, H. Zeng // *Applied Physics Letters.* – 2006. – Vol. 88, No. 16. – DOI 10.1063/1.2195694. – EDN LPEBSP.

306. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods / C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2009. – Vol. 105, No. 1. – P. 013502-5. – DOI 10.1063/1.3054175. – EDN PLFEHH.

307. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films / X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong // *Applied Physics Letters.* – 2001. – Vol. 78, No. 16. – P. 2285-2287. – DOI 10.1063/1.1361288.

308. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO / T. M. Børseth, P. Klason, Q. X. Zhao [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2006. – Vol. 89, No. 26. – P. 262112. – DOI 10.1063/1.2424641. – EDN MJGJHB.

309. Ton-That, C. Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO / C. Ton-That, L. Weston, M. R. Phillips // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – Vol. 86, No. 11. – P. 115205. – DOI 10.1103/PhysRevB.86.115205. – EDN RNWELR.

310. Influence of proton irradiation on the photoluminescence spectra of zinc oxide modified by ZrO₂ and ZrO₂·Y₂O₃ nanopowders / M. M. Mikhailov, V. V. Neshchimenko, C. Li, B. J. Ye // *Journal of Luminescence*. – 2010. – Vol. 130, No. 10. – P. 1671-1675. – DOI 10.1016/j.jlumin.2010.03.029. – EDN MXIDBR.

311. Lv, J. Evidences of VO, VZn, and Oi defects as the green luminescence origins in ZnO / J. Lv, C. Li // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103, No. 23. – P. 232114. – DOI 10.1063/1.4844735. – EDN SOVGHD.

312. Morphology-tunable synthesis of ZnO nanoforest and its photoelectrochemical performance / X. Sun, Q. Li, Y. Mao, J. Jiang // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6, No. 15. – P. 8769-8780. – DOI 10.1039/c4nr01146e. – EDN YENNUF.

313. Oxygen and zinc vacancies in as-grown ZnO single crystals / X. J. Wang, L. S. Vlasenko, W. M. Chen [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42, No. 17. – P. 175411. – DOI 10.1088/0022-3727/42/17/175411. – EDN MWVSPB.

314. Vlasenko, L. S. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K / L. S. Vlasenko, G. D. Watkins // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2005. – Vol. 72, No. 3. – P. 1-12. – DOI 10.1103/PhysRevB.72.035203. – EDN KFKOQQ.

315. Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation / K. E. Knutsen, A. Galeckas, B. G. Svensson [et al.] // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – Vol. 86, No. 12. – P. 121203. – DOI 10.1103/PhysRevB.86.121203. – EDN RNWENF.

316. EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals / H. Kaftelen, K. Ocakoglu, R. Thomann [et al.] // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – Vol. 86, No. 1. – P. 014113. – DOI 10.1103/PhysRevB.86.014113. – EDN YDFMTV.

317. Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment / C. Tonon, C. Duvignacq, M. Dinguirard, G. Teyssedre // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – Vol. 34, No. 1. – P. 124-130. – DOI 10.1088/0022-3727/34/1/319. – EDN LTNOBV.

318. XPS characterisation of plasma treated and zinc oxide coated PET / S. B. Amor, M. Jacquet, P. Fioux, M. Nardin // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, No. 9. – P. 5052-5061. – DOI 10.1016/j.apsusc.2008.12.067. – EDN KPFQML.

319. Xu, D. Catalyst-free direct vapor-phase growth of Zn_{1-x}Cu_xO micro-cross structures and their optical properties / D. Xu, W. Shen, D. Fan // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8, No. 1. – P. 1-9. – DOI 10.1186/1556-276X-8-46. – EDN YDDURR.

320. Correlation between the characteristic green emissions and specific defects of ZnO / Y. Y. Tay, T. T. Tan, S. Li [et al.] // *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, No. 10. – P. 2373-2379. – DOI 10.1039/b922372j. – EDN OBPLWV.

321. X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films / M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2000. – Vol. 158, No. 1-2. – P. 134-140. – DOI 10.1016/S0169-4332(99)00601-7. – EDN KJCNWD.

322. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides / S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K. L. Chopra // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 49. – P. 394-396. – DOI 10.1063/1.97598.

323. Investigation of hydrogen storage capabilities of ZnO-based nanostructures / M. Ahmad, C. Pan, J. Zhu, Rafi-Ud-din // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, No. 6. – P. 2560-2565. – DOI 10.1021/jp100037u. – EDN MQZYPC.

324. Modified weibull distribution for maximum and significant wave height simulation and prediction / G. Muraleedharan, A. D. Rao, P. G. Kurup, N. U. Nair // *Coastal Engineering*. – 2007. – 54, No. 8. – P. 630-638. – DOI 10.1016/j.coastaleng.2007.05.001.

325. GEANT4 – A simulation toolkit. Официальный сайт Европейской организации по ядерным исследованиям (CERN) [Электронный ресурс]. URL: <https://geant4.web.cern.ch/>. (Дата обращения: 20.02.2024 г.).

326. Fang, M. Zn₂SiO₄ as an ultralow solar absorptive pigment for thermal control coating / M. Fang, J. Lv // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 255. – P. 126–538. – DOI 10.1016/j.matlet.2019.126538.

327. Воробьева, Н. А. Нанокристаллический ZnO (M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов: специальность 02.00.01 «неорганическая химия»: диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / Воробьева Наталия Андреевна; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. – Москва, 2015. – 180 с.

328. Davydov, A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces / A. Davydov. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – P. 641. – ISBN 978-0-471-98731-4.

329. Yoshikawa, H. Optical constants of ZnO / H. Yoshikawa, S. Adachi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 36, No. 10. – P. 6237-6243. – DOI 10.1143/jjap.36.6237. – EDN XNZLBL.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2831134**Солнечный отражатель на основе двухслойных полых частиц SiO_2/ZnO**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Амурский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Юрина Виктория Юрьевна (RU), Дудин Андрей Николаевич (RU), Нецименко Виталий Владимирович (RU)*

Заявка № 2023135360

Приоритет изобретения 27 декабря 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 декабря 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 27 декабря 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 0692e701a6300b15442401670b5ca2026
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

Общество с ограниченной ответственностью
«ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ «ХУНЮАНЬ»

ИНН 2540263939

КПП 254001001

ОГРН 1212500022745

г. Благовещенск

15 ноября 2024 г.

АКТ

о внедрении (использовании) результатов диссертационной работы
Дудина Андрея Николаевича на тему «Оптические свойства и радиационная
стойкость полых двухслойных частиц оксида цинка и диоксида кремния»

Полученные в диссертационной работе результаты экспериментальных исследований оптических свойств и радиационной стойкости полых двухслойных частиц оксида цинка и диоксида кремния, позволяют оценить степень изменения данных свойств после облучения ионизирующими излучениями. Экспериментальные данные показали, что после облучения, покрытия на основе полых частиц демонстрируют меньшие значения деградации оптических свойств, низкую теплопроводность и высокую фото- и радиационную стойкость по сравнению со стандартными покрытиями.

Материалы диссертационной работы представляют интерес для нашего предприятия. Покрытия на основе полых частиц находят применение в качестве фотостойкого инфракрасного камуфляжа для БПЛА, предназначенного для снижения их тепловых сигнатур. Результаты диссертационной работы могут найти применения для создания адаптивных камуфляжных систем.

Инженер по качеству ООО «ТК «ХУНЮАНЬ»

Ян Синь _____ 杨欣

Директор ООО «ТК «ХУНЮАНЬ»

Марчук М.С. _____ МС



«15» ноября 2024 г.