

УДК 535.34

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ZnO/SiO_2 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2024 г. А. Н. Дудин^а, В. Ю. Юрина^{а,*}, В. В. Нещименко^а, М. М. Михайлов^{а, б},
С. А. Юрьев^{а, б}, А. Н. Лапин^б

^аАмурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

^бТомский государственный университет управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

*e-mail: viktoriay-09@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения и их изменений после облучения электронами с энергией 30 кэВ покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и порошков-пигментов двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 . Анализ проведен *in situ* в области 250–2500 нм. Облучение образцов осуществляли в установке-имитаторе условий космического пространства “Спектр”. Радиационную стойкость исследуемых покрытий на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 оценивали относительно покрытий на основе поликристаллов ZnO , анализируя разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров после облучения из спектров необлученных образцов. Установлено, что интенсивность полос наведенного поглощения в покрытиях на основе полых частицах ZnO/SiO_2 меньше, чем в покрытиях на основе микрочастиц ZnO , а радиационная стойкость при оценке изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ($\Delta\alpha_s$) в два раза больше. Увеличение радиационной стойкости, вероятно, определяется различной природой накопления дефектов: в случае объемных микрочастиц радиационные дефекты могут накапливаться внутри зерна, у полых частиц накопление дефектов может происходить только в пределах тонкой оболочки сферы.

Ключевые слова: оксид цинка, диоксид кремния, покрытия, полиметилфенилсилоксановая смола, полые частицы, спектры диффузного отражения, радиационная стойкость, облучение, электроны, флуенс.

DOI: 10.31857/S1028096024040068, **EDN:** GJKVHD

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач космического материаловедения является создание материалов, которые могут выдерживать экстремальные условия космоса, включая радиацию, экстремальную температуру и воздействие микрометеоритов. Двухслойные полые частицы [1, 2] на основе ZnO и SiO_2 могут быть оптимальным выбором для разработки терморегулирующих покрытий класса солнечных отражателей, поскольку порошки-пигменты ZnO и SiO_2 и покрытия на их основе характеризуются высокой радиационной

стойкостью к воздействию протонов и электронов [3–6]. Двухслойные полые частицы, вероятно, могут обладать преимуществами обоих материалов и найти широкое применение в космическом материаловедении.

Важнейшие факторы, влияющие на свойства наноструктурированных материалов, — концентрация, тип и локализация точечных дефектов. В полых частицах из-за наличия внутренней поверхности сферы проявляются отличные от объемных микрокристаллитов свойства. Обширные исследования показали, что дефекты на поверхности наночастиц могут вызвать ряд

нежелательных эффектов, таких как уменьшение фотокаталитической активности и дисторсию кристаллической решетки [7–12]. Однако в полых наноструктурированных частицах точечные дефекты локализуются на внутренних стенках, что приводит к снижению регистрируемых в спектрах отражения полос поглощения. В ряде работ показано, что радиационная стойкость полых частиц выше по сравнению со сплошными из-за высокой вероятности релаксации первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствия радиационных дефектов в объеме сферических частиц и большого пробега ионизирующего излучения [13–16].

Применение двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 актуально для создания космических материалов с оптимальными свойствами. Они смогут увеличить стойкость материалов в условиях космоса и сделать их более надежными при эксплуатации.

Целью настоящего исследования был сравнительный анализ спектров наведенного поглощения и изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения после облучения электронами покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий были использованы коммерческие порошки-пигменты ZnO квалификации ОСЧ 14-2 со средним размером от 1 до 3 мкм и синтезированные полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 со средним размером от 800 до 1200 нм, методика получения которых представлена в [17].

Покрытия были приготовлены при смешивании 65% объема порошка-пигмента и 35% объема кремнийорганического лака (полиметилфенилсилоксановая смола КО-921), которые были нанесены на алюминиевые подложки АМг6, предварительно покрытые грунтовкой из поливинилбутирала. Толщина слоя покрытия составляла примерно 200–250 нм.

Спектры диффузного отражения образцов в области 0.2–2.2 мкм измеряли в вакууме на месте облучения (*in situ*) в установке-имитаторе условий космического пространства “Спектр” [18]. Расчет интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (α_s) осуществляли по методике Джонсона [19] в соответствии с международными стандартами ASTM (E490-00a и E903-96) [20, 21]. Образцы облучали электронами с энергией 30 кэВ, флуенсом от 5×10^{15} до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Моделирование радиационного воздействия на композит из полиметилфенилсилоксановой смолы с включениями полых двухслойных частиц проводили с использованием программного пакета GEANT4 [22]. Смоделированные двухслойные полые частицы были сферической формы диаметром 900 нм, толщины наружного SiO_2 и внутреннего ZnO слоев составляли 50 нм. Построенные частицы собирались в ансамбль, произвольно располагаясь в пределах $5 \times 10 \times 10 \text{ мкм}$. Этот ансамбль помещали посредством булевого вычитания в матрицу из полиметилфенилсилоксановой смолы. Сплошные микрочастицы ZnO представляли собой куб размером 1000 нм, собранный произвольным образом в ансамбль. Аналогичным образом его помещали в матрицу из полиметилфенилсилоксановой смолы. Электроны с энергией 30 кэВ генерировал общий источник частиц. Профиль интенсивности пучка был описан гауссовым распределением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из спектров диффузного отражения (рис. 1) следует, что отражательная способность покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 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 покрытий всех типов зарегистрированы характерные пики поглощения при 1182, 1452, 1715,

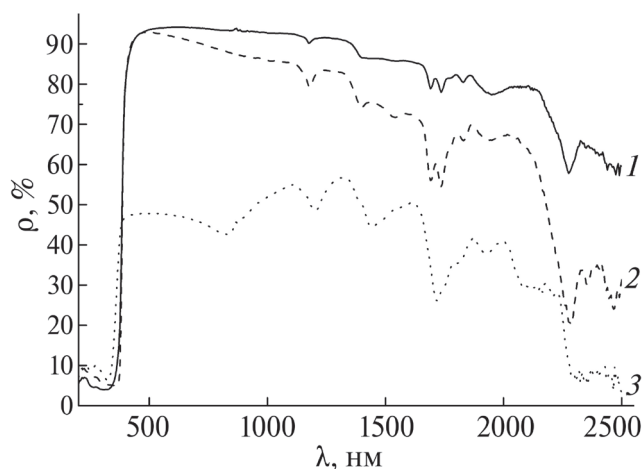


Рис. 1. Спектры диффузного отражения покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 (1), объемных микрочастиц ZnO (2), без пигментов (3).

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 $\alpha_s = 0.146$, тогда как в случае покрытий со сплошными микрочастицами $\alpha_s = 0.174$.

На рис. 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 полиметилфенил-силоксановой смолы и поглощающие в ближней ИК-области, эффективно сшиваются развитой поверхностью полых частиц, в случае объемных микрочастиц ZnO это происходит менее интенсивно.

Из спектров наведенного поглощения после облучения электронами ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ соответствуют спектрам диффузного отражения до и после облучения) с энергией 30 кэВ и флуенсом от 5×10^{15} до 7×10^{16} см⁻² (рис. 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 ближнюю ИК-область, с максимумом вблизи 1680 нм. Значения $\Delta\rho_\lambda$ в видимом диапазоне в зависимости от флуенса изменяются в ряду: 2.4% → 3.33% → 4.47% → 5.11% → 5.68% → 6.04%, в ближней ИК-области изменения менее заметные, 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 двухслойных полых частиц (рис. 4), то нетрудно заметить, 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 ближней ИК-области. В видимом диапазоне спектра максимум поглощения приходится на длину волны 410 нм. В зависимости от флуенса для покрытий на основе полых частиц

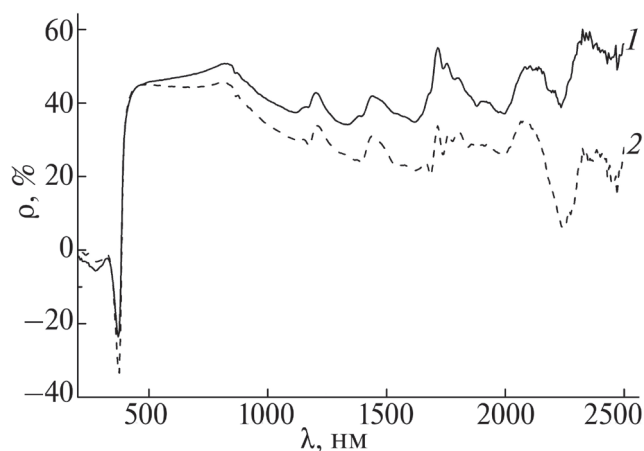


Рис. 2. Разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2).

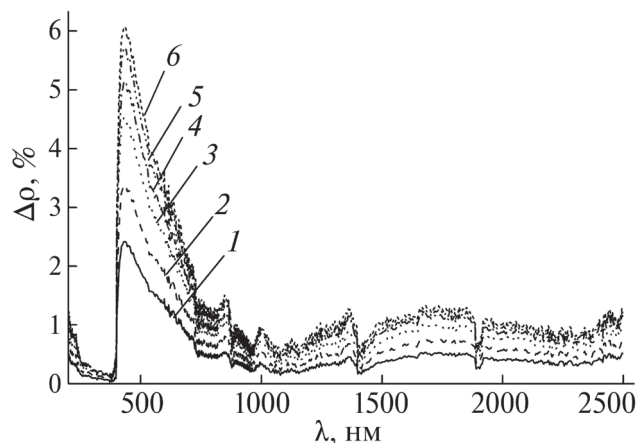


Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флуенс: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); 7×10^{16} см⁻² (6).

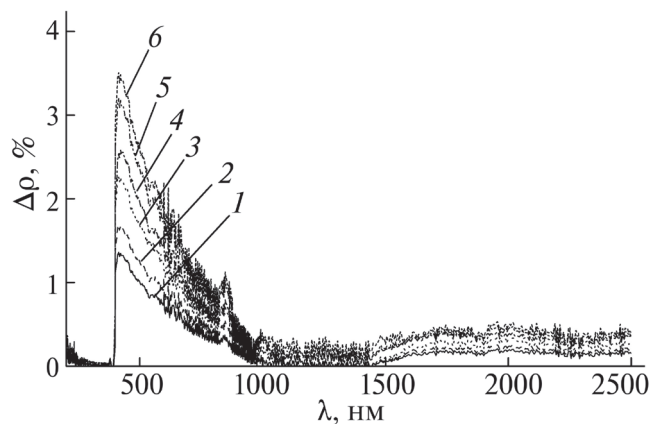


Рис. 4. Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флуенс: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); 7×10^{16} см⁻² (6).

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.

Из зависимости изменения интегрального коэффициента поглощения от флуенса электронов следует (рис. 5), что наибольшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе полых частиц: так, при наибольшем флуенсе $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ $\Delta\alpha_s$ 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 флуенса $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, после чего кривая выходит на насыщение. В случае покрытий на основе полых частиц кривая $\Delta\alpha_s(\Phi)$ выходит на насыщения при флуенсе $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. 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.

На рис. 6 показаны модели покрытий на основе матрицы из полиметилфенилсилоксановой смолы с включениями объемных частиц ZnO (рис. 6а) и двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ (рис. 6б) в условиях воздействия распределенного пучка электронов с энергией 30 кэВ. В покрытиях из микрочастиц ZnO отмечаются малые ионизационные потери по сравнению с полыми частицами ZnO/SiO₂. Частицы теряют свою энергию в глубине слоя мишени и не проходят на вылет в отличие от полых частиц ZnO/SiO₂, для которых ионизационные потери большие. Результаты численных расчетов воздействия электронов с энергией

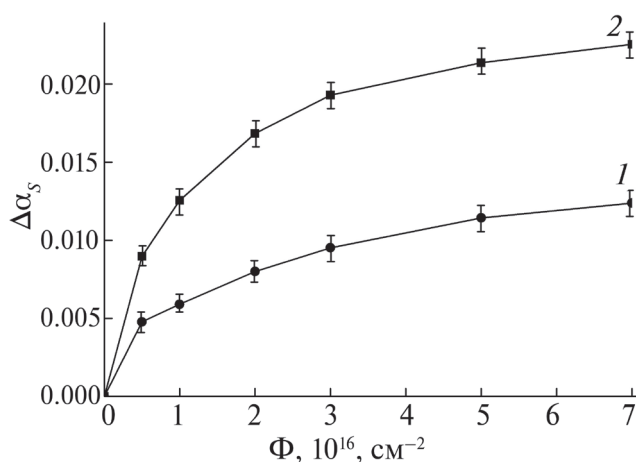


Рис. 5. Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ (флуенс до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2).

30 кэВ на композит, состоящий из объемных частиц ZnO и полых частиц ZnO/SiO₂, дают пробег электронов 11 и 237 мкм соответственно. Расчет пар Френкеля дает концентрацию 2.7×10^{10} и $1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

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

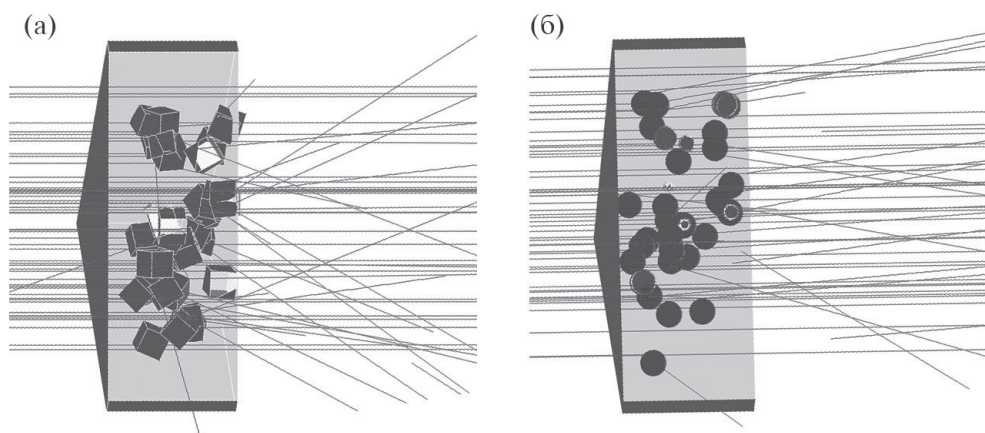


Рис. 6. Моделирование прохождения пучка электронов через композит на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и объемных микрочастиц ZnO (а) и полых микрочастиц ZnO/SiO₂ (б).

объемных микрочастицах ZnO и полых микро-
 частицах ZnO/SiO₂ рассмотрено в [17]. Поскольку
 в исследуемых покрытиях в качестве связующего
 используется полиметилфенилсилоксановая смо-
 ла, 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 сво-
 бодных радикалов в смоле или к образованию
 меньших фрагментов молекул, которые могут
 сшиваться с другими молекулами смолы или с по-
 верхностью оксидных порошков в процессе или
 после облучения. Возможные радикалы, которые
 могут образоваться при таком взаимодействии,
 включают в себя метил-, фенил- и силоксановые
 группы.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований пока-
 зали, что отражательная способность покрытий
 на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂
 выше, чем покрытий на основе поликристаллов
 ZnO. Установлено, что деградация оптических
 свойств покрытий на основе двухслойных полых
 частиц ZnO/SiO₂ преимущественно происходит в
 видимой части спектра. При флуенсе электронов
 $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наибольшей радиационной стойко-
 стью обладают покрытия на основе полых частиц,
 для которых $\Delta\alpha_s$ составляет 0.012, тогда как для
 покрытий на основе микропорошков $\Delta\alpha_s = 0.021$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке
 Министерства науки и высшего образования Рос-
 сийской Федерации (Госзадание № FZMU-2022-0007
 (122082600014-6)).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них
 нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Sunkara B., Zhan J., He J., Miao L.,
 McPherson G.L., John V.T., Spinu L. // *Langmuir*.
 2012. V. 28. P. 13783.
<https://www.doi.org/10.1021/la302841c>
2. Yan Y., Li A., Lu C., Zhai T., Lu S., Li W., Zhou W. //
Chem. Engin. J. 2020. V. 396. P. 125316.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125316>
3. Li C., Liang Z., Xiao H., Wu Y., Liu Y. // *Mater. Lett.*
 2010. V. 64. № 18. P. 1972.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.027>
4. Rasmidi R., Duinong M., Chee F.P. // *Radiat. Phys.*
Chem. 2021. V. 184. P. 109455.
<https://www.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109455>
5. Li C., Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V. // *Nucl.*
Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 319. P. 123.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.11.007>
6. Belov A., Mikhaylov A., Korolev D., Guseinov D.,
 Gryaznov E., Okulich E., Sergeev V., Antonov I.,
 Kasatkin A., Gorshkov O., Tetelbaum D., Kozlovski V. //
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 379. P. 13.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.02.054>
7. Bhatia S., Verma N. // *Mater. Res. Bull.* 2017. V. 95.
 P. 468.
<https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>
8. Singh V.P., Das D., Rath C. // *Mater. Res. Bull.* 2013.
 V. 48. № 2. P. 682.
<https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.026>
9. Wang Z.G., Zu X.T., Zhu S., Wang L.M. // *Physica E.*
 2006. V. 35. № 1. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1016/j.physe.2006.07.022>
10. Spallino L., Spera M., Vaccaro L., Agnello S., Gelar-
 di F.M., Zatsepin A.F., Cannas M. // *Appl. Surf. Sci.*
 2017. V. 420. P. 94.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.082>
11. Amosov A.V., Dzyuba V.P., Kulchin Yu.N., Storozhen-
 ko D.V. // *Phys. Procedia*. 2017. V. 86. P. 61.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2017.01.021>
12. Singh S.K., Kumar A., Singh S., Kumar A., Jain A. //
Silicon. 2021. V. 38. № 5. P. 2861.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.137>
13. Chen J., Yu Y., Xiu H., Feng A., Mi L., Yu Y. // *Ceram.*
Int. 2022. V. 48. № 19. P. 28006.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.155>
14. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M. // *Dyes and*
Pigments. 2017. V. 145. P. 354.
<https://www.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.058>
15. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M., Lv J. //
Nanoscale. 2018. V. 10. № 47. P. 22335.
<https://www.doi.org/10.1039/C8NR04455D>
16. Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N., Goronch-
 ko V.A. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 12. P. 20817.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.214>
17. Дудин А.Н., Нещименко В.В., Лу Ч. // *Поверхность.*
Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 4.
 С. 70.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096022040069>
18. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y.,
 Dvoretiskii M.I. // *Instrum. Exp. Tech.* 1985. V. 28. P. 929.
19. Johnson F.S. // *J. Meteorological*. 1954. V. 11. № 6.
 P. 431.
20. ASTM E490-00a Standard Solar Constant and Zero
 Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. 2019.
21. ASTM E903-96 Standard Test Method for Solar
 Absorptance, Reflectance, and Transmittance of
 Materials Using Integrating Spheres. 2005.

22. Agostinelli S., Allison J., Amako K., Apostolakis J., Araujo H., Arce P., Asai M., Axen D., Banerjee S., Barrand G., Behner F., Bellagamba L., Boudreau J., Broglia L., Brunengo A., Burkhardt H., Chauvie S., Chuma J., Chytrcek R., Cooperman G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 506. P. 250.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8)

Changes in the Optical Properties of Coatings Based on Hollow ZnO/SiO₂ Particles under Electron Irradiation

A. N. Dudin¹, V. Yu. Yurina^{1, *}, V. V. Neshchimenko¹, M. M. Mikhailov^{1, 2},
 S. A. Yuriev^{1, 2}, A. N. Lapin²

¹Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia

²Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 675027 Russia

*e-mail: viktoriay-09@mail.ru

A comparative analysis of the diffuse reflectance spectra and their changes after irradiation with electrons with an energy of 30 keV of coatings based on polymethylphenylsiloxane resin and pigment powders of two-layer hollow ZnO/SiO₂ particles was carried out. The analysis was carried out in situ in the range 250–2500 nm. The samples were irradiated in a “Spectrum” space simulator. The radiation resistance of the studied coatings based on two-layer hollow ZnO/SiO₂ particles was estimated relative to coatings based on ZnO polycrystals by analyzing the difference diffuse reflectance spectra obtained by subtracting the spectra after irradiation from the spectra of unirradiated samples. It has been found that the intensity of the induced absorption bands in coatings based on hollow ZnO/SiO₂ particles is less than in coatings based on ZnO microparticles, and the radiation resistance when estimating changes in the integral absorption coefficient of solar radiation ($\Delta\alpha_s$) is twice as high. The increase in radiation resistance is probably determined by the different nature of defect accumulation: in the case of solid microparticles, defects can accumulate inside grains; in hollow particles, the accumulation of defects can occur only within the thin shell of the sphere.

Keywords: zinc oxide, silicon dioxide, coatings, polymethylphenylsiloxane resin, hollow particles, diffuse reflectance spectra, radiation resistance, irradiation, electrons, fluence.