


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.04.01 – Прикладные математика и физика
Направленность (профиль) образовательной программы Физика твердого тела

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
«06» 07 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Синергетические эффекты в пигментах оксида цинка при воздействии
ионизирующих излучений

Исполнитель

студент группы 814-ом

 15.06.2020 И.В. Верхотурова
(подпись, дата)

Руководитель

проф., д-р физ.-мат. наук

 15.06.2020 В.В. Нещименко
(подпись, дата)

Руководитель научного
содержания программы
магистратуры

 17.06.2020 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль

 18.06.2020 О.В. Зотова
(подпись, дата)

Рецензент

 29.06.2020 Т.А. Мерделина
(подпись, дата)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В.Стукова
«21» 05 2020 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Верхотуровой Ирины Владимировны

1. Тема выпускной квалификационной работы: Синергетические эффекты в пигментах оксида цинка при воздействии ионизирующих излучений (утверждено приказом от 30.04.2020 № 810 – уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15.06.2020 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: спектры диффузного отражения необлученных и облученных при разных режимах микропорошков ZnO

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих к разработке вопросов): 1) исследование изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta\alpha$ оксида цинка после раздельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов; 2) проведение разложения на индивидуальные полосы разностных спектров диффузного отражения необлученных и облученных при разных режимах микропорошков ZnO, расчет концентрации наведенных центров поглощения; 3) исследование методом компьютерного моделирования с применением программных комплексов SRIM и CA-SINO процесса взаимодействия протонов и электронов с оксидом цинка; 4) анализ полученных результаты исследования и определение синергетического эффекта в пигментах оксида цинка после комбинированного воздействия потоков электронов и протонов.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.) нет

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов) нет

7. Дата выдачи задания 21.05.2020 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, профессор, д-р. физ. мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению(дата): 21.05.2020 г.



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 63 с., 14 рисунков, 4 таблицы, 44 источника.

ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ, ОКСИД ЦИНКА, ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ЦЕНТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Интерпретация синергетических эффектов, возникающих в пигментах эмалевых терморегулирующих покрытий на основе микропорошков ZnO, при комбинированном воздействии ионизирующих излучений представляет значительный интерес для области космического материаловедения. Методами спектроскопии диффузного отражения и моделирования с применением программных комплексов проведено исследование изменения оптических свойств микропорошков ZnO после отдельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов.

Цель работы – исследование синергетических эффектов в пигментах оксида цинка после отдельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов.

По результатам проделанной работы показано, что наименьшее изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta\alpha_s$ оксида цинка происходит после комплексного облучения сначала протонами затем электронами. Разложение на индивидуальные полосы разностных спектров диффузного отражения, облученного при разных режимах ZnO показало, что с наибольшей концентрацией образуются дефекты в катионной подрешетке. С применением программных комплексов SRIM и CASINO получены распределения ионизационных потерь энергии протонов и ионизированных атомов по глубине мишени из ZnO, установлены глубина проникновения электронов в глубь мишени.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Терморегулирующие покрытия космических аппаратов	8
1.2 Факторы космического пространства, воздействующие на материалы космических аппаратов и возникающие при этом эффекты	10
1.3 Синергетические эффекты воздействия ионизирующих излучений на материалы КА	12
1.4 Собственные и наведенные дефекты в оксиде цинка	16
1.5 Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами	21
2 Объекты и методы исследования	28
2.1 Структура и оптические свойства пигментов на основе оксида цинка	28
2.2 Имитация факторов космического пространства и измерение спектров диффузного отражения	30
2.3 Построение спектров наведенного поглощения и их обработка	34
2.4 Пакеты прикладных программ SRIM и CASINO для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом	38
3 Синергетический эффект при комбинированном воздействии излучений на микропорошки оксида цинка	40
3.1 Моделирование взаимодействия ионизирующего излучения с микропорошками оксида цинка	40
3.2 Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения микропорошков оксида цинка при комбинированном воздействии ионизирующего излучения	43
3.3 Радиационные центры окраски в оксиде цинка при комбинированном облучении	50
Заключение	56
Библиографический список	57

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

АК – атомарный кислород;

ВУФ – вакуумный ультрафиолет;

ИК – инфракрасная область спектра;

КА – космический аппарат;

ТРП – терморегулирующие покрытия;

УФ – ультрафиолетовая область спектра;

ФКП – факторы космического пространства;

ЦП – центры поглощения;

ЭМИ – электромагнитное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения надежного функционирования космического аппарата, при наличии тепловых нагрузок от излучения космического пространства, на его поверхность наносят терморегулирующие покрытия (ТРП). Оптические свойства эмалевых ТРП класса «солнечные отражатели» существенно деградируют под действием факторов космического пространства. Радиационное воздействие на материалы эмалевых ТРП может приводить к возникновению синергетических эффектов (или эффект неаддитивности), которые связаны с воздействием излучений многокомпонентных по составу и по энергиям, комбинацией их воздействия на материалы и в разной временной последовательности [1 – 5].

Соотношение пигмента ТРП к связующему для каждого покрытия отличается, но в среднем по массе пигменты преобладают над связующим, поэтому можно считать, что деградация оптических свойств ТРП обусловлена изменениями, происходящими именно в пигментах [4, 6, 7]. Среди пигментов для ТРП наиболее стабильными к действию ионизирующего излучения космического пространства считаются пигменты на основе микропорошков ZnO [6 – 8].

Изменения свойств пигментов обусловлены в основном за счет образования наведенных центров поглощения при воздействии ионизирующих излучений. Как правило, при исследовании процессов дефектообразования в данных материалах, рассматриваются только первичные процессы, происходящие при воздействии ионизирующих излучений. Синергетические эффекты или эффекты неаддитивности применительно к воздействию комбинированного воздействия ионизирующего излучения космического пространства на материалы ТРП, также и вторичные эффекты, происходящие при воздействии ионизирующих излучений на материалы, изучены пока недостаточно [2, 5 – 7]. Поэтому исследование проявления этих двух эффектов в пигментах оксида цинка при воздействии ионизирующих излучений актуально.

Цель работы – исследование синергетических эффектов в пигментах оксида цинка после отдельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов.

Для достижения цели необходимо выполнение следующих задач:

- 1) провести моделирование с применением программных комплексов SRIM и CASINO процессов взаимодействия протонов и электронов с мишенями из оксида цинка;
- 2) исследовать изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta\alpha_s$ оксида цинка после отдельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов;
- 3) выполнить разложение разностных спектров диффузного отражения оксида цинка, облученного при разных режимах и определить концентрацию наведенных центров поглощения;
- 4) проанализировать результаты исследования и определить синергетический эффект в пигментах оксида цинка после комбинированного воздействия потоков электронов и протонов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Терморегулирующие покрытия космических аппаратов

В отрасли космического материаловедения в связи с ростом количества разрабатываемых изделий космической техники и жесткими условиями их функционирования возрастают требования к применяемым материалам. При эксплуатации космического аппарата (КА) должна быть обеспечена стабильность его теплового режима работы, определяющая надежность полета КА. Для обеспечения стабильности работы КА при наличии внешних тепловых нагрузок от излучения космического пространства применяются терморегулирующие покрытия [1 – 6, 9 – 11].

Выделяют следующие системы терморегулирования:

1) активная система – основана на использовании циркулирующих теплоносителей и имеет значительные габаритные размеры, дорогостояща и сложна в конструктивном исполнении и управлении;

2) пассивная система – основана на поддержании температуры в заданном диапазоне и осуществляется за счет выбора материалов с определенными термическими и оптическими характеристиками;

3) комбинированная – основана на комбинации первых двух систем терморегулирования [4, 6, 11].

К пассивным системам относятся тепловые экраны, теплопроводники, термосопротивления и терморегулирующие покрытия, наносимые на соответствующие поверхности. Среди разнообразных пассивных ТРП (лакокрасочных, полимерных, керамических или металлокерамических) широкое применение имеют лакокрасочные ТРП. Данные покрытия являются наиболее технологичными, ремонтпригодными и не дорогими [1, 4, 9].

Основными характеристиками ТРП, определяющими температуру внешней поверхности КА, являются излучательная способность ϵ и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s [5 – 8]. Выделяют четыре класса пассивных терморегулирующих покрытий:

– «солнечные отражатели», имеющие терморadiационные характеристики $\alpha_s \leq 0,2$, $\varepsilon \geq 0,9$;

– «солнечные поглотители», имеющие терморadiационные характеристики $\alpha_s \geq 0,9$, $\varepsilon \leq 0,1$;

– «истинные отражатели», имеющие терморadiационные характеристики $\alpha_s \leq 0,2$, $\varepsilon \leq 0,2$;

– «истинные поглотители», имеющие терморadiационные характеристики $\alpha_s \geq 0,9$, $\varepsilon \geq 0,9$ [5 – 8].

Терморегулирующие покрытия класса «солнечные отражатели» покрывают достаточно большие площади внешней поверхности КА, обеспечивающей теплоотвод в условиях облучения этих поверхностей ионизирующим излучением [1, 6, 9, 11]. Из четырех классов ТРП покрытия именно данного класса наиболее чувствительны к радиационным воздействиям и значительно деградируют под действием факторов космического пространства, поэтому к ним предъявляются повышенные требования по сохранению оптических свойств в период всего срока эксплуатации [1, 5, 6, 9].

В зависимости от условий эксплуатации и требуемых характеристик структура ТРП класса «солнечные отражатели» варьируется за счет использования для их изготовления различных материалов. Рабочая толщина слоя для белых терморегулирующих покрытий, которая определяет величины α_s и ε , составляет 100 – 250 мкм. Состав терморегулирующих покрытий вида белые эмали представлен полимерным или керамическим связующим и пигментом – окислы металлов (ZnO , TiO_2 , ZrO_2 и др.), вводимые в связующее в виде порошков с размерами частиц $\sim 0,1 - 1$ мкм. Для каждого вида покрытия соотношение между его двумя составляющими отличается, но в среднем оно равно 0,75:0,25 по массе, поэтому деградация оптических свойств ТРП в основном обусловлена происходящими изменениями именно в пигментах [4, 6, 12].

1.2 Факторы космического пространства, воздействующие на материалы космических аппаратов и возникающие при этом эффекты

Материалы и элементы оборудования КА при движении по орбите подвержены влиянию обширного комплекса факторов космического пространства (ФКП). Широта воздействия факторов космического пространства на КА зависит от назначения КА, траектории его полета, от условий его эксплуатации и других требований [2, 3]. На рабочие характеристики материалов внешней поверхности космических аппаратов наиболее существенно влияют следующие факторы [2, 3]:

- 1) различные виды ионизирующих излучений, исходящих от Солнца и из Галактики;
- 2) вакуум космического пространства;
- 3) тепловое воздействие, создаваемые солнечным излучением и работой тепловыделяющих систем КА.

Сочетание этих факторов может изменяться за счёт перемещения КА из одной области околоземного космического пространства в другую. При этом воздействие последующих факторов может происходить на фоне предшествующих, в результате чего может происходить как усиление, так и ослабление повреждения материалов, но эти эффекты пока еще недостаточно изучены [2, 3, 5]. Из выше перечисленных основным фактором, неблагоприятно воздействующим на структуру и свойства материалов внешней поверхности КА, является радиационное воздействие [2, 5, 6]. По изменению свойств материалов в результате радиационного воздействия выделяют следующие эффекты [2, 5].

1. Обратимые изменения, происходящие за счет радиационной электропроводности, радиолюминесценции, радиационного окрашивания диэлектриков и накопления объёмных зарядов [2, 5].
2. Необратимые изменения, обусловленные образованием радиационных дефектов и химических превращений [2, 5].
3. Синергетические эффекты, обусловленные комплексным воздействием на материалы нескольких факторов, конечный эффект которого не равен сумме

раздельного воздействия этих факторов [2, 5].

Сложность характера радиационных эффектов, возникающих в материалах КА, обусловлены: многокомпонентностью по составу и энергии ионизирующего излучения космического пространства и воздействием его на материалы в различных сочетаниях и в разной временной последовательности; интенсивностью воздействующего излучения; температурой материала; сложностью состава и структуры самих материалов и ряда других факторов [2, 5]. Видов комбинаций действия ионизирующих излучений на материалы КА на орбитах может быть множество. Например, на геостационарной орбите комбинация воздействий излучений различна даже на освещенной и неосвещенной сторонах, а на высокоэллиптической орбите комбинации действий излучений еще более сложная [5].

Исследование комбинированного или раздельного влияния потока каждого вида ионизирующих излучений или его отсутствия на структуру и свойства материалов проводят на имитаторе факторов космического пространства. Один из методов, направленных на определение работоспособности материалов космических аппаратов, основывается на проведении ускоренных испытаний и прогнозировании изменения эксплуатационных параметров материалов. Определение влияния ускоренности по всем видам излучений в случае комбинированного действия нескольких видов ионизирующих излучений достаточно сложно, поскольку комбинированное воздействие может как усиливать, так и ослаблять повреждение материалов [5]. Это вызвано тем, что дефекты, образованные различными видами излучений, взаимодействуют как между собой, так и с исходными дефектами облучаемой структуры [5, 6]. Такие возникающие эффекты при комбинированном действии различных факторов называются эффектами неаддитивности или синергетическими эффектами, которые применительно к воздействию факторов космического пространства на материалы изучены пока недостаточно. При проведении ускоренных испытаний материалов космической техники, когда имеют дело с совместным действием двух или более ФКП важным и необходимым является понятие аддитивности [5].

1.3 Синергетические эффекты воздействия ионизирующих излучений на материалы КА

При воздействии на материалы внешней поверхности космического аппарата различных ионизирующих излучений в материалах возникают радиационные эффекты разных видов [2, 4 – 7]. Действие ионизирующих излучений на вещество проявляется в изменении его оптических и других свойств. В ряде работ проведены исследования проявления синергетических эффектов при воздействии ионизирующих излучений на материалы КА.

На высотах 200 – 800 км высокоскоростные потоки атомарного кислорода (АК), термоциклирование в вакууме и электромагнитное излучение Солнца, в частности вакуумный ультрафиолет (ВУФ) агрессивны по отношению к материалам наружных поверхностей КА, особенно к полиимидным пленкам kapton-H, ПМ-А, ПМ-1Э и определяют деградацию химических, термооптических и механических свойств полимеров [13]. В работе [13] В. А. Шуваловым, Н. А. Токамаковым и др. представлена интерпретация синергетического эффекта, возникающего при воздействии потоков атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолета на полиимидные пленки космических аппаратов. Синергетический эффект заключается в том, что наличие определенной плотности потока ВУФ излучения в значительной степени усиливает воздействие высокоскоростного потока атомарного кислорода на потерю массы полиимидных пленок. В качестве параметра количественного описания синергетического эффекта при воздействии потоков атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолета (АК+ВУФ) на высотах более 500 км авторами работы [13] использовалось отношение плотности потоков ВУФ/АК. В ходе исследования показано, что в условиях годовой эксплуатации на высотах $h \leq 350$ км синергетический эффект воздействия (АК+ВУФ) на полиимидные пленки отсутствует; на высоте $h \approx 800$ км синергетический эффект воздействия (АК+ВУФ) может увеличивать коэффициенты эрозии полиимидных пленок в несколько раз [13].

Напротив, в работе [14] авторами Eiji Miyazaki, Hiroyuki Shimamura and Yugo Kimoto при исследовании одновременного воздействия на полиимидные

пленки kapтон-Н потоков атомарного кислорода, электронов и вакуумного УФ излучения показано, что потеря массы пленки не превышает потерю массы только при облучении атомарным кислородом. То есть дополнительные виды излучений не усиливают воздействие основного излучения и синергетический эффект не наблюдается. Авторы работы [14] говорят о том, что экспериментальный результат не согласовался с ожидаемым и поэтому необходимо провести дополнительное исследование, особенно качественное анализ, чтобы выяснить причину этого [14].

При воздействии в различных сочетаниях потоков электронов, протонов, солнечного УФ излучения и атомарного кислорода верхней атмосферы на ТРП может наблюдаться неаддитивность воздействия [5, 15, 16]. В работе [15] уделено внимание изучению и интерпретации синергетических эффектов, возникающих при раздельном и совместном воздействии электронов (e), протонов (p) и электромагнитного излучения (ЭМИ) (UV) на эмали ЭКОМ-1, представляющей собой композицию из акрилового сополимера и порошка оксида цинка ZnO. Авторы работы [15] провели три серии экспериментов, в результате которых получили зависимости потери массы образцов от времени облучения при раздельном облучении конкретным видом излучения ($M_e(t)$, $M_p(t)$ и $M_{UV}(t)$) и при одновременном ($M_{e+p}(t)$) и комплексном воздействии ($M_{comb}(t)$) нескольких видов излучений. Р.Х. Хасаншиным и Л.С. Новиковым установлено, что при комбинированном облучении возникают синергетические эффекты, имеющие явно выраженную зависимость от времени облучения. Для удобства количественной оценки наблюдаемых синергетических эффектов авторами были введены безразмерные параметры $a_1(t)$ и $a_2(t)$, представляющие собой отношения [15]:

$$a_1(t) = \frac{M_{e+p}(t)}{M_{sum1}(t)}, \quad (1)$$

$$a_2(t) = \frac{M_{comb}(t)}{M_{sum2}(t)}, \quad (2)$$

где $M_{e+p}(t)$ – потери массы образца от времени облучения при одновременном воздействии электронов и протонов;

$M_{sum1}(t) = M_e(t) + M_p(t)$ – суммарные потери массы образцов при раздельном облучении электронами и протонами;

$M_{comb}(t)$ – потери массы образцов при комплексном воздействии электронов, протонов и ЭМИ;

$M_{sum2}(t) = M_e(t) + M_p(t) + M_{UV}(t)$ – суммарные потери массы образцов при раздельном облучении электронами, протонами и ЭМИ [15].

Авторами работы [15] показано, что при облучении полимерного композита ЭКОМ-1 синергетический эффект выражается в большей степени потери массы материала при комбинированном облучении по сравнению с суммарной потерей массы, происходящей при раздельном воздействии каждого из факторов. Наблюдаемые синергетические эффекты объяснены спецификой протекания процессов образования и переноса продуктов радиолиза в слоях композита ЭКОМ-1 [15].

Результаты лабораторных исследований, представленные в работах [5, 6, 16] показали, что для эмалевых ТРП, в которых в качестве пигментов применяются окислы металлов, наблюдается эффект неаддитивности. Данный эффект выражается в том, что изменение коэффициента поглощения a_s покрытий, происходящее при комбинированном (одновременном (e + p) и комплексном (e, p) и (p, e)) воздействии электронов и протонов, может быть меньше суммы изменения, вызываемого раздельным облучением данными видами излучений. Этот эффект было предложено характеризовать коэффициентом аддитивности [5]:

$$K_{add} = \frac{\Delta\alpha_{si}(x_i)}{\sum_i \Delta\alpha_{si}(x_i)}, \quad (3)$$

где $\Delta\alpha_{si}(x_i)$ – изменение коэффициента поглощения a_s ТРП, вызванное одним из видов комбинированного воздействия;

$\sum_i \Delta\alpha_{si}(x_i)$ – суммарное изменение коэффициента поглощения a_s ТРП, при раздельном облучении электронами и протонами [5].

В работе [6] приведены результаты исследований раздельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов на микропорошки оксида цинка, входящих в состав эмалевых ТРП в качестве пигментов. В данной работе показано, что неаддитивность проявляется в разностных спектрах диффузного отражения облученных микропорошков. Для количественной оценки наблюдаемых синергетических эффектов не вводится ни каких параметров, но приведено обоснование данного эффекта, связанное с изменением концентрации наведенных дефектов без конкретизации каких именно типов дефектов. Возникновение эффекта неаддитивности в спектрах наведенного поглощения оксида цинка наблюдалось не только при совместном действии на данный материал одинаковых по энергии, но разных по типу заряженных частиц, но и при облучении протонами предварительно прогретых при различной температуре порошков оксида цинка [6]. Установлено, что изменение спектров диффузного отражения микропорошков в результате раздельного действия лишь температуры или облучения протонами не дают такого значительного эффекта, который наблюдается при последовательном действии температуры и потока протонов. Было показано, что к неаддитивному изменению коэффициента поглощения в предварительно прогретых и облученных протонами порошках оксида цинка причастны, образующиеся малые коллоидные центры [6].

В диссертационной работе В.М. Владимирова вещество, на которое воздействует ионизирующее излучение, рассматривается как открытая неравновесная система, подвергающейся притоку энергии или вещества извне [7]. Автор работы [7], используя понятие «диссипативная структура», описывает деградацию исследуемых материалов и на макро-, мезо- и микроскопических уровнях показывает её влияние на радиационную стойкость материалов. В качестве критериев радиационной стойкости выбраны отношение поглощенной и

рассеянной энергии на различных структурных уровнях и равновесие между скоростью накопления и релаксации наведенных при облучении дефектов. Образованию дефектов и центров поглощения способствуют энергетические потоки, поглощенные атомами кристаллической решетки, а потоки рассеянной энергии при наличии диссипативных структур приводят к формированию каналов диссипации, способствующим релаксации наведенных дефектов и механических напряжений в материале [7]. Выдвинутые идеи обоснованы автором путем экспериментального исследования дефектной структуры порошков при помощи спектров диффузного отражения, количественной оценки концентрации вводимого модификатора с использованием разработанной модели описания состояния порошковой системы [7].

1.4 Собственные и наведенные дефекты в оксиде цинка

Многие важные свойства оксида цинка достаточно сильно зависят от концентрации и природы собственных дефектов, на которые связаны с достаточным количеством свободных октаэдрических полостей в структуре [17]. Согласно данным, приведенным в работе [17], отклонение от стехиометрии приводит к избытку катионов (либо недостатка анионов) в оксиде цинка. Энергия образования вакансий цинка значительно больше энергии образования вакансий кислорода, именно этим обусловлено наличие собственных дефектов типа междоузельных атомов цинка или вакансий кислорода [17].

В работах [18 – 23] рассматриваются результаты как теоретических расчетов, так и экспериментальных исследований природы образования собственных дефектов в ZnO.

Одними из косвенных экспериментальных методов исследования природы дефектов в оксиде цинка являются низкотемпературная фотолюминесценция и электронный парамагнитный резонанс. В работе [18] приведены результаты этих двух экспериментальных методов исследования природы собственных дефектов в оксиде цинка. Автором работы [18] на основании данных, полученных из спектров люминесценции, показано, что пик интенсивности излучения, приходящийся на ~ 500 нм, связан с вакансиями кислорода (V_o^\times), а пик

интенсивности на ~ 600 нм связан с междоузлиями цинка Zn_i^x . Фиолетово-голубая и голубая линии спектра определяются вакансиями и междоузлиями цинка (V_{Zn}^x и Zn_i^x) [18]. Из результатов, полученных методом электронного парамагнитного резонанса, авторы работы [18] приходят к выводам о том, что к собственным дефектам ZnO, помимо выше перечисленных, относят также: ионизованные вакансии кислорода V_O^{2+} , V_O^{1+} ; междоузельный цинк Zn_i^{1+} , Zn_i^{2+} ; междоузельные ионы кислорода O_i^x , O_i^{1-} , O_i^{2-} ; комплексы дефектов на основе междоузельного цинка и вакансий кислорода [18].

Процесс образования ионизованных дефектов в структуре ZnO увеличивает концентрацию электронов в материале. Что позволяет получить дополнительную информацию о наличии дефектов в структуре ZnO методом измерения эффекта Холла. Однако, этот метод не позволяет сделать однозначный вывод о природе дефектов [18].

В работе [18] рассматривается наиболее простой расчетный метод определения природы собственных дефектов – анализ радиусов элементов, составляющих кристаллическую структуру. Данный метод позволяет определить возможности образования дефектов Френкеля в структуре ZnO, нельзя сделать вывод о преимущественном типе дефектов в ZnO. В случае учета эффективных ионных радиусов Zn^{2+} и O^{2-} в тетраэдрическом окружении преимущественно образуются дефекты Френкеля в подрешетке цинка, а при учете ковалентных радиусов преимущественно образуются дефекты Френкеля в подрешетке кислорода [18].

Другой расчетный метод определения природы собственных дефектов в оксиде цинка рассматривается в работах [19 – 23] и основывается на расчёте энергии образования собственных точечных дефектов с использованием первых принципов и псевдопотенциала плоской волны. На рисунке 1 представлены энергетические уровни ряда собственных дефектов в ZnO [17, 20]. Согласно расчетным данным работ [19 – 23] энергия образования вакансии кислорода

меньше энергии образования междоузельных атомов цинка, поэтому они распространены в условиях избытка цинка.

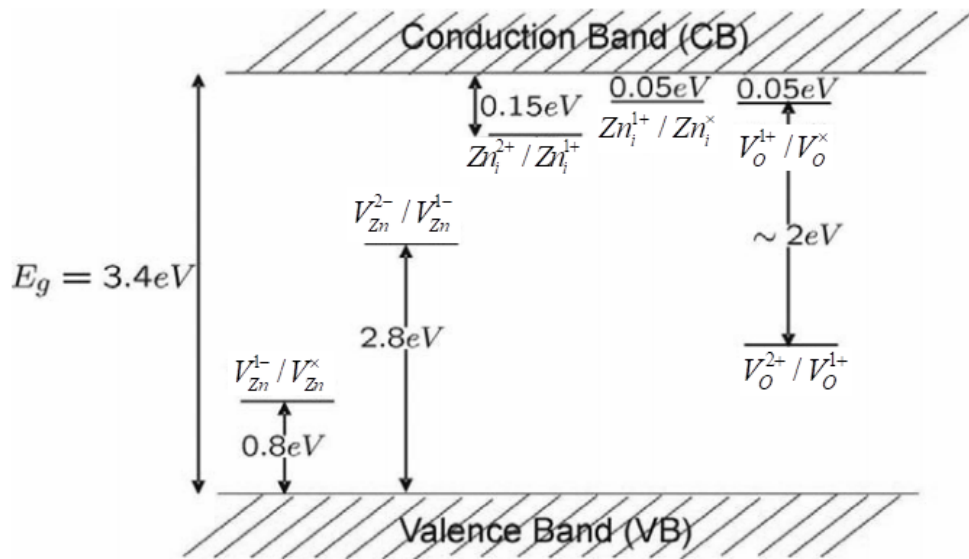


Рисунок 1 – Энергетические уровни собственных дефектов в ZnO [17]

В работе [17] представлены механизмы образования собственных дефектов в оксиде цинка, описываемые следующими реакциями. Междоузельный цинк Zn_i^x нейтрального зарядового состояния, образуется в результате реакции по Френкелю [17]:



Дальнейшие реакции ионизации междоузельного цинка Zn_i^x приводят к изменению его зарядового состояния и описываются следующими уравнениями [5]:



Кислородные вакансии V_O^\times и вакансии цинка V_{Zn}^\times нейтрального зарядового состояния возникают в результате реакций по Шоттки [17]:



Захват электронов или дырок вакансиями кислорода и цинка приводит к изменению их зарядового состояния и данные реакции описываются следующими уравнениями [17]:



При исследовании дефектов в структуре оксида цинка необходимо учитывать взаимодействие отдельных простых дефектов с возможным образованием комплексов дефектов [18-23].

Наведенные дефекты, образующиеся в веществе при облучении его ионизирующим излучением, могут основываться как на уже существующих собственных дефектах, так и вновь образовываться или объединяться в сложные комплексы. В работах [5, 6, 8, 16] рассматривается радиационное повреждение пигментов терморегулирующих космического аппарата покрытий на основе оксида цинка. В результате действия ионизирующих излучений на оксид цинка в его структуре появляются радиационные дефекты, которые изменяют его оптические свойства, что проявляется уменьшению отражательной

способности пигмента по всему спектру и к увеличению интегрального коэффициента поглощения [5, 6, 8, 16]. Методами химического анализа, электронного парамагнитного резонанса, оптического возбуждения, а также метод функционала плотности в локальном приближении, авторы работ [5, 6] установили значения основных максимумов полос поглощения радиационных дефектов в оксиде цинка (таблица 1), акцепторно-донорных пар ($V_{Zn}^{2-} - Zn_i^+ - 2,56$ эВ, $O_i^{2-} - V_O^{2+} - 1,65$ эВ, $O_i^- - V_O^{2+} - 1,28$ эВ, $V_O^X - Zn_i^t - 1,17$ эВ) и неидентифицированных полос (2,02, 1,76, 1,53, 1,4 эВ).

Таблица 1 – Энергия полос поглощения донорных и акцепторных дефектов оксида цинка [6]

Донорные дефекты	Энергия полос поглощения E, эВ	Акцепторные дефекты	Энергия полос поглощения E, эВ
Zn_i^t	3,20	V_{Zn}^{2-}	3,05
Zn_i^{2+}	3,15	V_{Zn}^-	2,95
Zn_i^+	2,80	O_i^{2-}	2,32
V_O^{2+}	2,67	V_{Zn}^X	2,20
V_O^+	2,45	O_i^-	1,88
V_O^X	1,05	O_i^X	0,73

Радиационное дефектообразование – это многостадийный процесс, включающий упругие и неупругие взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами твердого тела, образования каскадов атомных соударений, эволюционные процессы дефектной структуры и другие процессы, приводящие к изменению их свойств [2, 3, 6].

Первичное радиационное дефектообразование может проходить по двум одновременно протекающим процессам. Первый основан на ионизационном механизме, когда ионизирующая частица при взаимодействии с атомами среды разрушает межатомную связь, захватывает электрон, в результате чего образуются два ионизированных атома (Zn_i^{2+} и O_i^-). Данный процесс протекает в основном в при поверхностных слоях. Кроме этого на поверхности возможны про-

цессы выбивания наименее связанного кислорода с образованием анионных вакансий. Вторым процессом первичного радиационного повреждения, происходящим одновременно с первым, развивается в объеме пигмента и сопровождается выбиванием атомов из узлов с образованием дефектов анионной и катионной подрешеток. Наряду с этими процессами может происходить аннигиляция или сток образовавшихся дефектов, ассоциация вакансий в различные комплексы [2, 3, 5, 6]. Подробно механизмы первичного радиационного дефектообразования при облучении протонами поликристалла оксида цинка представлены в работе [6].

1.5 Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами

Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами важно для понимания процессов радиационного дефектообразования в телах и как следствие этого изменение их свойств. В основе этого лежат процессы возбуждения электронной и атомарной подсистем материалов ионизирующими излучениями.

При движении заряженной частицы в веществе она в результате ионизации атомов среды испытывает потери энергии. Данный процесс называется ионизационным торможением, которое чаще всего характеризуется удельными

ионизационными потерями $-\frac{dE}{dx}$ в единицах МэВ/см. Удельные ионизационные

потери энергии частицей учитывают всю выделенную энергию, а не только выделенную локально вдоль трека. Тормозная способность вещества зависит от его плотности ρ , поэтому потери энергии удобно характеризовать через массо-

вую тормозную способность $-\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$, размерность которой МэВ/(г/см²) [24 – 26].

При взаимодействии с атомами среды протоны и другие тяжелые заряженные частицы теряют энергию по следующим основным процессам: упругое рассеяние, неупругое рассеяние (возбуждение или ионизация атомов среды) и прочие процессы. Таким образом, полные потери энергии тяжелых заряженных частиц в веществе [24 – 26]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{полн} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ион} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{упр} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{яд.неупр}. \quad (12)$$

Неупругие столкновения тяжелых заряженных частицы с атомами среды приводящие ионизация атомов среды дают определяющий вклад в тормозную способность вещества. Ионизационные потери тяжелой заряженной нерелятивистской частицы на единице пути хорошо описываются формулой Бете-Блоха [24 – 26]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ион} = 3,05 \cdot 10^5 \frac{Zz^2 \rho}{A\beta^2} \left[11,2 + \ln \frac{\beta^2}{Z(1-\beta^2)} - \beta^2 \right], \quad (13)$$

где z – заряд налетающей частицы;

Z – заряд атомов среды;

ρ – плотность среды;

A – массовое число ядер вещества среды;

$\beta=v/c$ – относительная скорость частицы;

v – скорость частицы на выбранном пути dx ;

c – скорость света;

$3,05 \cdot 10^5$ – переводной коэффициент имеет размерность $[см^2 \cdot МэВ/г]$ [24 – 26].

Относительная скорость частицы определяется из соотношения [25]:

$$\beta^2 = \frac{\alpha^2 + 2\alpha}{\alpha^2 + 2\alpha + 1}, \quad (14)$$

где α – отношение кинетической энергии электрона к энергии его покоя.

Если заряженная частица движется в веществе, которое представляет собой химическое соединение $A_m B_n$ из различных атомов A и B , то его тормозная способность складывается с соответствующими весами из тормозных способ-

ностей составляющих его химических элементов (композиционный закон Брэга) [24 – 26]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{A_mB_n} = m \cdot \left(-\frac{dE}{dx}\right)_A + n \cdot \left(-\frac{dE}{dx}\right)_B \quad (15)$$

где m, n – относительное количество атомов в химическом соединении;

A, B – атомы в химическом соединении [24 – 26].

Процессы ионизационных и упругих потерь энергии тяжелыми заряженными частицами происходят одновременно, но с разной вероятностью. Если скорость тяжелых заряженных частиц, тормозящихся в веществе, становится близкой к скорости орбитальных электронов, одновременно с ионизацией атомов происходит их неупругое возбуждение. При этом орбитальные электроны переходя с возбужденных энергетических состояний на исходные энергетические орбиты, испускают характеристические фотоны. Если же скорость тяжелых заряженных частиц, меньше орбитальной скорости электронов, то значительную роль начинают играть упругие столкновения частиц, происходящие изначально одновременно с неупругими столкновениями, а впоследствии начинают превалировать [24 – 26].

Взаимодействие электронов с веществом отличается от взаимодействия тяжелых заряженных частиц поскольку масса электронов как налетающих заряженных частиц равна массе орбитальных электронов атомов среды. При своем движении электроны за счет столкновений сильно меняют направление движения и налетающие электроны быстро теряют энергию. Основными механизмами потерь энергии электронами в веществе являются: ионизационные потери энергии, радиационные потери энергии и электроядерные реакции при взаимодействии электронов с ядрами. Полные потери энергии электронов в веществе можно представить как сумму потерь в результате действия каждого из перечисленных выше механизмов [24 – 26]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{полн}}^e = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}}^e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}}^e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{электрод}}^e. \quad (16)$$

После каждого акта взаимодействия частицы с атомами среду происходит изменение энергии частицы на величину полных потерь энергии и остаточная энергия электрона определяется по формуле [24 – 26]:

$$E_i = E_{i-1} - dE_{\text{полн}}. \quad (17)$$

Также, как и при прохождении протонов через вещество основным механизмом передачи энергии веществу электронов являются ионизационные потери, но формула Бете-Блоха (в нерелятивистском случае) определяющая их имеет несколько другой вид, чем для тяжелых заряженных частиц [25]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}}^e = \frac{2\pi z^2 N_A}{m_e c^2 M_u} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{Z\rho}{A\beta^2} L, \quad (18)$$

где m_e – масс электронов;

e – заряд электрона;

N_A – постоянная Авогадро;

M_u – постоянная молярной массы, равная 10^{-3} кг/моль;

ϵ_0 – электрическая постоянная;

c – скорость света в вакууме;

L – безразмерный множитель, учитывающий квантово-механические и релятивистские эффекты, возникающие при взаимодействии электронов с веществом [25].

Безразмерный параметр L называется «числом остановки» и определяется соотношением [25]:

$$L = \ln \frac{T(T + m_e c^2)^2 \beta^2}{2I^2 m_e c^2} + (1 - \beta^2) - \left[2(1 - \beta^2)^{1/2} - 1 + \beta^2 \right] \ln 2 + \frac{1}{8} \left(1 - (1 - \beta^2)^{1/2} \right)^2, \quad (19)$$

где T – кинетическая энергия электрона;

I – средний потенциал ионизации [25].

В случае если среда является многокомпонентной, состоящей из атомов различных элементов со своими характеристиками то в формуле Бете-Блоха для средних ионизационных потерь и безразмерного параметра L вместо величин Z/A и $\ln I$ необходимо использовать другие коэффициенты [25]:

$$\left\langle \frac{Z}{A} \right\rangle = \frac{\sum_i N_i Z_i}{\sum_i N_i A_i}, \quad (20)$$

$$\ln \langle I \rangle = \frac{\sum_i (N_i Z_i \ln I_i)}{\sum_i N_i Z_i}, \quad (21)$$

где N_i – число атомов вещества сорта i в составе молекулы;

Z_i – число электронов в атоме сорта i ;

A_i – массовое число атома сорта i [25].

Кроме ионизационных потерь при взаимодействии электронов с веществом при их ускоренном движении наблюдаются радиационные потери энергии. Ускоренно движущиеся электроны приводят к возникновению различных видов излучений. Один из таких излучений является тормозное излучение, испускаемое заряженной частицей при её торможении в поле ядра и атомных электронов. Тормозное излучение имеет широкий диапазон энергий от единиц килоэлектронвольт (кэВ) до сотен ГэВ. Формула, описывающая радиационные потери электронов в нерелятивистском случае на тормозное излучение имеет вид [24, 25, 27, 28]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{TH}^e = \frac{16}{3} \frac{\rho N_A Z}{AM_u} T Z r_e^2 \alpha, \quad (22)$$

где r_e – классический радиус электрона;

α – постоянная тонкой структуры;

T – кинетическая энергия электронов [24, 25, 27, 28].

Необходимо учитывать, что в результате взаимодействия первичных электронов с энергией в десятки килоэлектронвольт с атомами вещества происходит изменение траектории движения первичного электрона, генерация вторичных электронов, генерируются кванты рентгеновского тормозного излучения и другие процессы. Вторичные электроны, обладающие энергией до 50 эВ, выходят в тонком приповерхностном слое маленькой глубины ($\approx 5 \div 50$ нм). При торможении электронов с высокой энергией в кулоновском поле атома потеря энергии электрона преобразуется в квант рентгеновского излучения, которое называется тормозным излучением. Важно отметить, что с ростом энергии первичных электронов интенсивность этих процессов возрастает нелинейно. Например, зависимость интенсивности тормозного излучения для однокомпонентного вещества имеет вид [24, 27, 28]:

$$I = \frac{C c^2 Z (\lambda - \lambda_0)}{\lambda_0 \lambda^3}, \quad (23)$$

где C – некоторая константа;

c – скорость света;

Z – номер атома, на котором тормозится электрон;

λ – длина волны тормозного излучения;

λ_0 – предельная длина волны, определяемая равенством энергии соответствующего кванта начальной кинетической энергии электрона [24, 27, 28].

Интенсивность тормозного излучения зависит от величины тока пучка электронов, их энергии, материала мишени и ее толщины. На нее оказывают

влияние толщина и атомный состав мишени. Чем тоньше тормозная мишень, тем больше электронов может пролететь сквозь мишень, не создав тормозных фотонов. Оба фактора влияют на форму тормозного спектра, особенно в области максимальных энергий фотонов [27, 28].

Явления, которые возникают при взаимодействии потока электронов с твердым телом, происходят в определенной области называемой областью взаимодействия. Область взаимодействия – объем вещества, в котором электроны пучка, попадающие в образец, теряют всю свою кинетическую энергию. Область взаимодействия может иметь разную геометрическую форму, которая в основном зависит от энергии электронов, среднего атомного номера вещества и угла падения пучка. Область генерации – объём, в котором происходит рассматриваемое явление (рождение характеристического рентгеновского излучения и т.д.). Области генерации для разных явлений отличаются как друг от друга, так и от области взаимодействия по объёму и форме [27, 28].

Тормозное и характеристическое рентгеновские излучения генерируется в значительной части области взаимодействия. Но вследствие того, что для ионизации внутренних оболочек атома требуется значительная энергия, то глубина генерации меньше глубины проникновения электронов. В случае непрерывного тормозного спектра возбуждение может идти на всей глубине проникновения электронов. Также необходимо учитывать, что в результате поглощения рентгеновского излучения атомами вещества, последние могут оказаться в ионизованном возбуждённом состоянии. Возбуждённые атомы релаксируя испускают вторичное характеристическое излучение. Вторичное рентгеновское излучение может возникать под действием как тормозного излучения, так и характеристического. Как правило, вклад тормозного излучения во вторичное излучение пренебрежимо мал. Кроме обозначенных выше эффектов в веществе может также происходить неупругое рассеяние рентгеновского излучения при взаимодействии его со свободными электронами, в результате которого происходит изменение энергии за счёт эффекта Комптона [27, 28].

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Структура и оптические свойства пигментов на основе оксида цинка

Среди пигментов для эмалевых ТРП класса «солнечные отражатели» пигменты на основе микропорошков ZnO нашли наибольшее применение. В работе [6] показано, что в пигментах ТРП используются микропорошки оксида цинка фирмы «Aladdin Chemistry» чистоты 99,99 %, структурой, соответствующей вюрциту и средним размером частиц от 0,7 до 5 мкм. Данные результаты получены методом РЭМ (рисунок 2) и с помощью гранулометрического анализа.

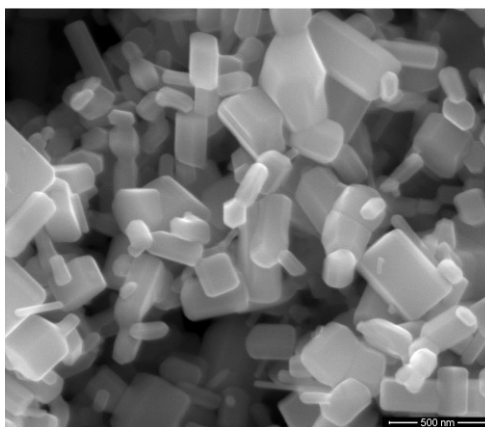


Рисунок 2 – РЭМ изображение морфологии поверхности микропорошков ZnO [6]

Оксид цинка ZnO имеет несколько модификаций. В оксиде цинка ZnO со структурой, соответствующей вюрциту атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода (рисунок 3) [29, 30].

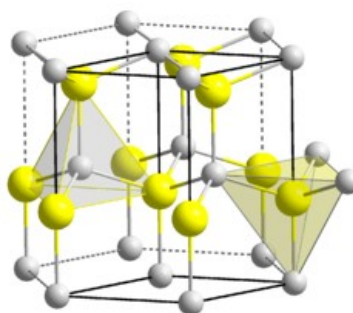


Рисунок 3 – Модель части кристаллической структуры оксида цинка [29]

Параметры ячейки имеют значения $a = (3,25 \pm 0,04) \text{ \AA}$ и $c = (5,21 \pm 0,03) \text{ \AA}$ и зависят от стехиометрического состава ZnO. Плотность оксида цинка составляет 5642 кг/м^3 [30]. Величина показателя преломления изменяется в пределах от 1,94 до 2,3 [6]. Оксид цинка является прямозонным полупроводником n-типа. Ширина запрещенной зоны оксида цинка равняется 3,422 эВ при 77 К и 3,374 эВ при 300 К [6, 29, 30]. Согласно спектрам диффузного отражения порошков оксида цинка коэффициент отражения в УФ и видимой областях достигает 90 %, а в ближней ИК области регистрируется уменьшение коэффициента отражения (рисунок 2). Край собственного поглощения оксида цинка лежит на границе ультрафиолетового и видимого диапазона спектра что соответствует 380 нм [6].

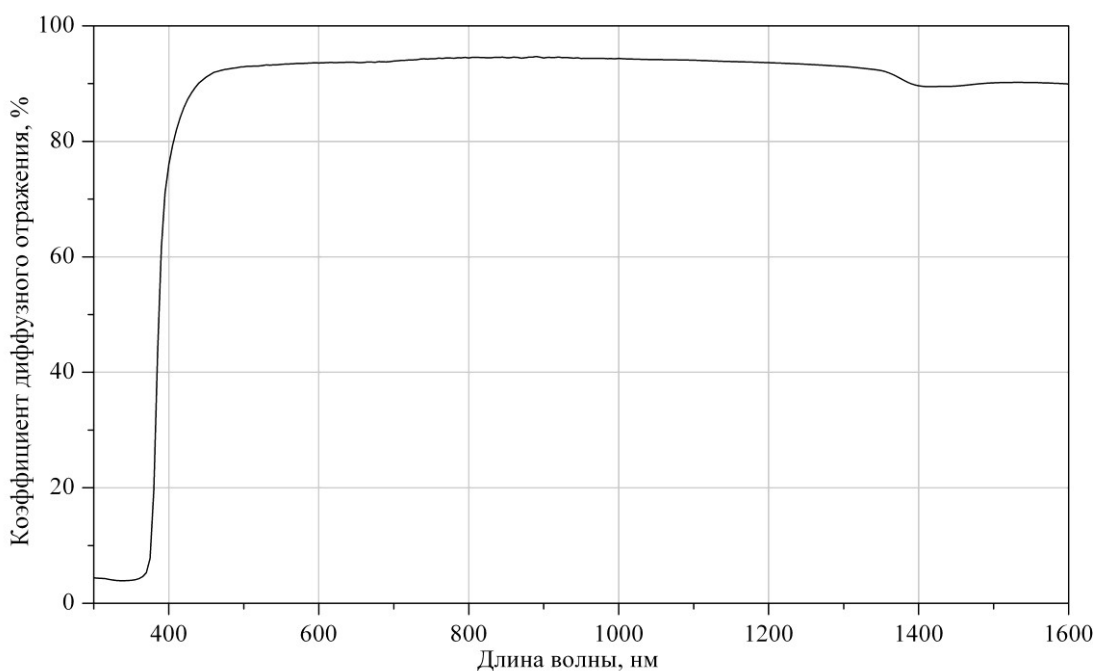


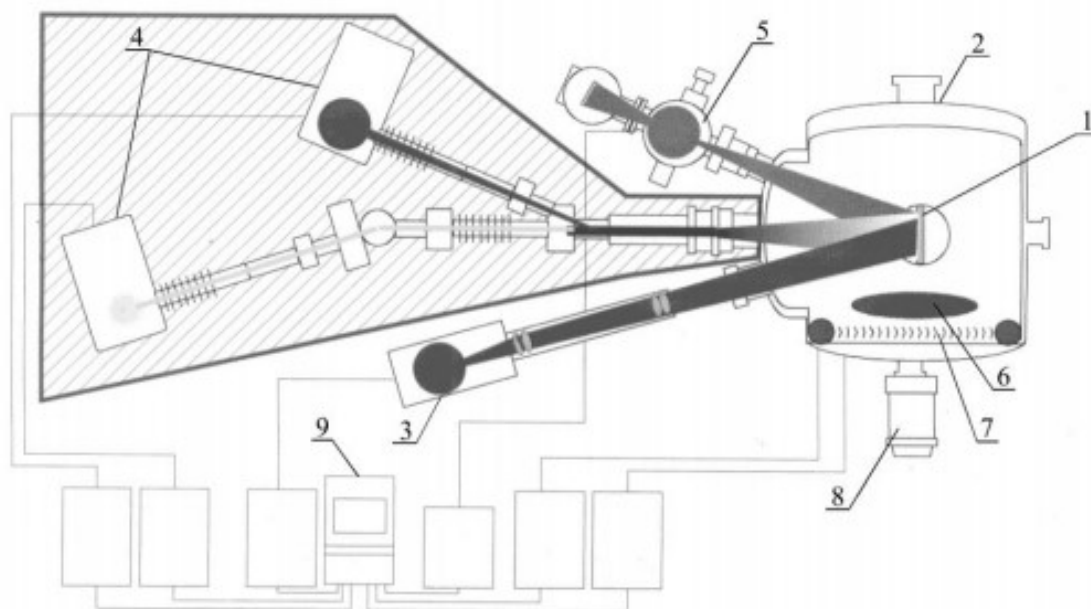
Рисунок 4 – Спектр диффузного отражения порошка оксида цинка [6]

Рабочей характеристикой пигментов, определяющей оптические свойства отражающих покрытий, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s . Значение этого коэффициента и его изменение под действием излучений позволяет оценить изменения оптических свойств пигментов ТРП и их радиационную стойкость [6].

2.2 Имитация факторов космического пространства и измерение спектров диффузного отражения

При наземных испытаниях материалов возможно осуществление лишь имитации воздействия условий космического пространства. Обязательным условием имитации радиационных ФКП является наличие всех видов излучений, поскольку существует необходимость имитации не только отдельного, но и комбинированного (одновременного или комплексного) воздействия радиационных ФКП [2, 5, 6, 31].

Установка «КИФК» имитирует пять факторов космического пространства: протонное, электронное, электромагнитное излучение, а также высокий вакуум и температуру (рисунок 5).



- 1 – образец; 2 – вакуумная камера; 3 – источник ЭМИ, имитирующий солнечное излучение; 4 – ускоритель протонов и электронов; 5 – источник ВУФ; 6 – система термоциклирования; 7 – охлаждающая система на жидком азоте; 8 – турбомолекулярный насос; 9 – система управления.

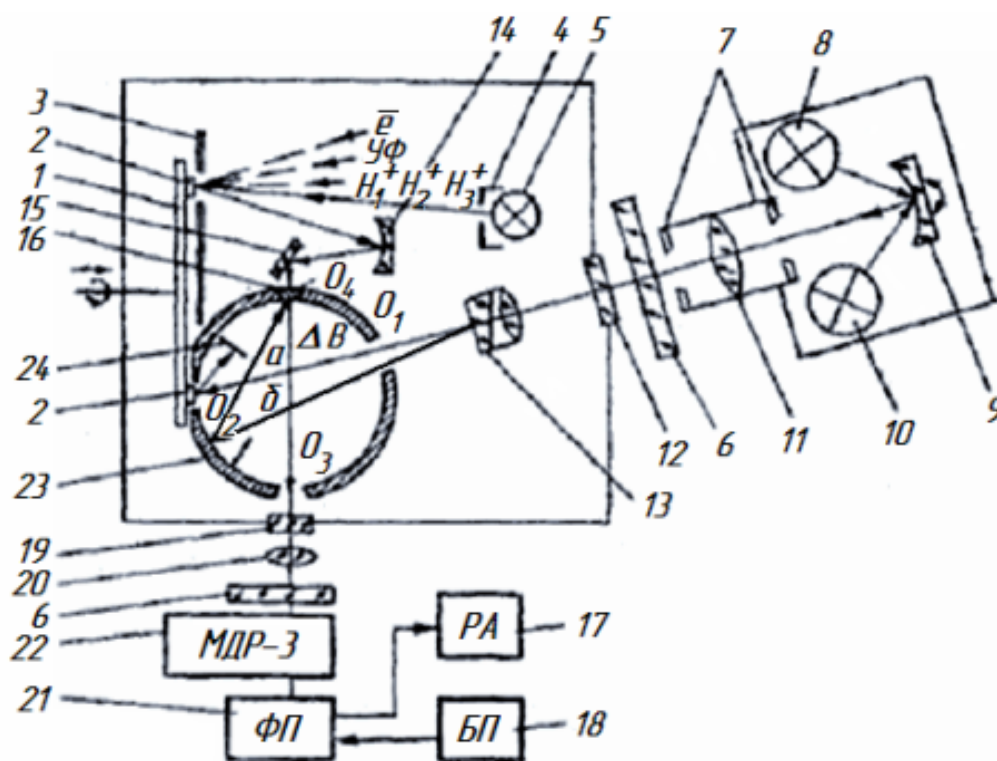
Рисунок 5 – Схема установки, имитирующей факторы космического пространства «КИФК» [6]

Основными элементами в комплексном имитаторе факторов космического пространства являются: вакуумная камера, электронный и протонный уско-

рители, источники УФ и солнечного электромагнитного излучения, система контроля температуры, оптическая система фокусировки, вакуумная система и система управления. На установке можно производить облучение ионизирующим излучением (электронами и протонами с энергией от 30 до 170 кэВ) исследуемых материалов как комплексно, так и отдельно. Источником ускоренных электронов служит электронная пушка с катодом из LaB_6 . Источником ионов водорода (H^+ , H^{2+} , H^{3+}) является разряд Пеннинга при давлении $10^{-1} - 10$ Па и напряжении 150 – 400 В. Вакуум в рабочей камере достигает 10^{-5} Па [5, 6].

Метод электронной спектроскопии диффузного отражения – это один из методов, широко применяемых при исследовании поверхности твердых непрозрачных веществ без их разрушения. В спектроскопии диффузного отражения при получении электронных спектров измеряется интенсивность монохроматического диффузно рассеянного света, избирательно отраженного от поверхности твердого вещества. Спектр диффузно рассеянного дисперсным непрозрачным веществом излучения аналогичен спектру его поглощения, поскольку при диффузном рассеянии наблюдается многократное прохождение излучения в поверхностном слое через частицы вещества и рассеяние ими [32, 33]. Поэтому данный метод исследования является одним из основных инструментов изучения процессов, связанных с возникновением радиационных дефектов, так как они приводят к появлению характерных полос поглощения в облученном материале.

Непосредственная регистрация коэффициента диффузного отражения образцов происходит в интегрирующей сфере диаметром 150 мм (рисунок 6), внутренняя поверхность которой покрыта слоем BaSO_4 с высокой отражательной способностью [5, 6]. Для измерения спектров ρ_λ исследуемый образец, установленный на поворотный столик, путем поворота последнего сначала устанавливается напротив отверстия O_2 в сфере, а затем прижимным столиком-термостатом вводится в это отверстие. Отверстие O_4 при этом закрывается пробкой, отражательная способность которой такая же, как и у сферы [5, 6].



1 – предметный столик, 2 – образец, 3 – защитный экран, 4 – экран-диафрагма, 5 – эталонная лампа КГМ-100, набор стеклянных светофильтров, 7 – апертурные диафрагмы, 8 – лампа СВД-200, 9 – поворотное зеркало, 10 – лампа КГМ-300, 11 – фокусирующая кварцевая линза, 12 – входное кварцевое окно, 13 – клиновидная лампа, 14,15 – алюминиевые зеркала, 16 – пробка, 17 – регистрирующая аппаратура, 18 – блоки питания фотоприемников, 19 – выходное кварцевое окно, 20 – конденсор, 21 – блок фотоприемников, 22 – монохроматор, 23 – интегрирующая сфера, 24 – экран, O_1 – входное отверстие сферы, O_2 – измерительное отверстие сферы, O_3 – выходное отверстие сферы, O_4 – дополнительное отверстие сферы.

Рисунок 6 – Схема измерения спектров диффузного отражения [5, 6]

Абсолютный метод регистрации спектров заключается в измерении освещенностей, создаваемых на определенном участке внутренней поверхности интегрирующей сферы при двух различных положениях светового пучка, вводимого в сферу через отверстие O_1 , с помощью клиновидной линзы 13 [5, 6].

В положении a , когда световой поток падает на образец, в освещенности площадки ΔB не участвует первично отраженный от образца пучок (участок ΔB

находится в тени экрана 24). Освещенность создается лишь вторичным и последующим многократными отражениями от поверхности сферы. Ток фотоприемника, регистрирующую освещенность площадки ΔB , в этом случае равен [5, 6]:

$$I_{обп} = c\Phi_1 = c \frac{\rho_{обп} \Phi_0}{4\pi R^2} \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i) S_i}{AR^2} \right] \frac{\rho}{1-\rho}, \quad (24)$$

где c – коэффициент пропорциональности;

ρ – коэффициент отражения поверхности сферы;

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

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

S_i – площадь i -го отверстия;

A – телесный угол площадки;

R – радиус сферы;

Φ_0 – входящий в сферу световой поток.

Когда световой поток переводится в положение b , освещенность участка ΔB создается как первичным, так и последующими отраженными лучами. В этом случае ток фотоприемника определяется соотношением [5, 6]:

$$I_{сф} = c\Phi_2 = c \frac{\Phi_0}{4\pi R^2} \frac{\rho}{1-\rho}. \quad (25)$$

Из (22) и (23) находим выражение для коэффициента отражения образца [5, 6]:

$$\rho_{обп} = \frac{I_{обп}}{I_{сф}} = \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n f(Q_i) S_i}{AR^2} \right] = K \frac{I_{обп}}{I_{сф}}. \quad (26)$$

Коэффициент К учитывает потери света при прохождении через отверстия в сфере и составляет 1,04 – 1,08 [5, 6].

2.3 Построение спектров наведенного поглощения и их обработка

Спектральная кривая поверхности твердого образца может быть представлена, как спектр отражения, то есть в виде функции $\rho_\lambda(\%) = f(\lambda)$ [32, 33]. Построение данной функции и ее обработка может быть проведено в программном пакете OriginLab.

Достаточно полноценными в исследовании радиационных дефектов являются спектры наведенного поглощения (разностные спектры диффузного отражения $\Delta\rho_\lambda(\%)$), которые получаются путем вычитания спектра диффузного отражения облученного образца из спектра необлученного образца. [5, 6].

Над полученными спектрами для удобства интерпретации необходимо провести следующие виды коррекции [5, 6, 33].

1. Конверсия, применяемая для более наглядного представления спектров и удобной работы, позволяет представить спектры в виде отличном от исходного. Сюда можно отнести изменение единиц шкалы спектра, использование десятичной шкалы вместо 100 % или введение реверсивной шкалы волновых чисел [33]. При интерпретации разностных спектров диффузного отражения, удобнее использовать зависимость коэффициента диффузного отражения не от длины волны подающего излучения, а от энергии этого излучения (энергия фотона). Для этого, необходимо воспользоваться формулой [5, 6]:

$$E(\text{эВ}) = \frac{1242,18}{\lambda(\text{нм})}. \quad (27)$$

По данной формуле, разностные спектры диффузного отражения могут быть переведены от вида $\Delta\rho_\lambda(\%) = f(\lambda, \text{нм})$ к виду $\Delta\rho_E(\%) = f(E, \text{эВ})$.

2. Коррекция базовой линии, используемая для исправления общего наклона спектра или его части, необходима вследствие того, что в ближней ИК области спектров диффузного отражения облученного оксида цинка

регистрируются полосы поглощения свободных электронов. Спектр свободных электронов описывается степенной зависимостью, которую вычитают из экспериментального спектра ρ_λ исследуемого образца [5, 6].

Из полученных методом *in situ* спектров диффузного отражения микропорошков ZnO можно определить интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s [5, 6]. Значение коэффициента поглощения α_s интегрального солнечного излучения рассчитывается в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96). Поскольку исследуемые микропорошки оксида цинка являются непрозрачными материалами, то есть интегральный коэффициент пропускания τ_s равен нулю, то между α_s и интегральным коэффициентом отражения ρ_s существует однозначная связь [5, 6]:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda}, \quad (28)$$

где ρ_λ – спектральная отражательная способность поверхности твердого непрозрачного образца, представляется в виде функции $\rho_\lambda = f(\lambda)$;

S_λ – спектр излучения Солнца;

λ_1 – λ_2 – диапазон спектра излучения Солнца [5, 6].

На практике интегральный коэффициент отражения ρ_s рассчитывается суммированием значений ρ_λ во всем спектральном диапазоне и определяется соотношением [5, 6]:

$$\rho_s = \frac{\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}{\sum_{i=1}^n S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}, \quad (29)$$

где $\Delta\lambda_i = (\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1})/2$ [5, 6].

Для интерпретации наведенных центров поглощения и определения их концентрации, которая пропорциональна площади под полосой поглощения соответствующего центра поглощения, необходимо провести разложение наведенных спектров на индивидуальные полосы. В программе XPSPeak может быть проведено разложение спектров по характеристикам, соответствующим положению основных максимумов полос поглощения радиационных дефектов в оксиде цинка, представленных в работе [6]. В программе XPSPeak строится пик, соответствующий каждому отдельному центру поглощения. Сумма всех таких пиков представляет собой интегральный разностный спектр, разложенный на индивидуальные полосы. При разложении спектра на индивидуальные полосы важно учитывать функцию формы линии поглощения. Например, у Лоренцевой линии более медленное убывание, чем у Гауссовой, и соответственно, более широкие крылья, что может давать значительную ошибку при интегрировании спектра [33]. Поэтому при разложении спектра на индивидуальные полосы соблюдали следующие условия [6]:

- использовали комбинированную функцию, состоящую из 80 % зависимости Гаусса и 20 % зависимости Лоренца;
- налагали условие того, что полосы не должны быть вложенными друг в друга;
- результат разложения должен давать минимум дисперсии между полученным интегральным спектром элементарных полос и разлагаемым спектром наведенного поглощения.

Концентрацию центров поглощения в облученных материалах можно определить, используя формулу Смакулы-Декстера [34 – 36]:

$$N = \frac{A}{f} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \alpha_{\max} \cdot \Delta E, \quad (30)$$

где A – числовой коэффициент (равный $1,31 \cdot 10^{17}$ для лоренцевой формы полосы поглощения или $0,87 \cdot 10^{17}$ для гауссовой формы полосы поглощения);

α_{max} – максимальный коэффициент поглощения для света, определяемый по высоте пика полосы поглощения дефекта, см^{-1} ;

ΔE – полуширина полосы поглощения, определяемая на полувысоте пика полосы поглощения, эВ;

f – сила осциллятора (величина безразмерная, принимает значения от 0,1 до 1);

n – показатель преломления необлученного оксида цинка, определяемый по графику зависимости показателя преломления материала от длины волны [34 – 36].

Данной формулой можно воспользоваться при условии, что известны значения сил осцилляторов каждого типа центра поглощения. В случае с наведенными центрами поглощения в оксиде цинка определить силы осцилляторов вследствие разнообразия типов центров поглощения получить сложно. Однако концентрацию наведенных центров поглощения с помощью формулы Смакулы-Декстера можно определить приближенно исходя из того, что площадь под пиком полосы поглощения пропорциональна концентрации поглощающих центров [35, 36]. Для определения площади под линией поглощения можно воспользоваться интегральной суммой [37]:

$$S = \Delta E^2 \sum_{i=1}^{\infty} \rho_i(E) \cdot n_i, \quad (31)$$

где $\rho_i(E)$ – величина коэффициента отражения;

ΔE – шаг изменения параметра электромагнитного поля;

n_i – номер шага.

Таким образом, площадь под кривой поглощения, будет равна произведению квадрата величины шага электромагнитного поля на сумму произведений амплитуды спектра поглощения на номер шага.

2.4 Пакеты прикладных программ SRIM и CASINO для моделирования взаимодействия потоков ионизирующих излучений с веществом

На данный момент существует широкий спектр современных методов, которые посвящены применению метода Монте-Карло для моделирования взаимодействия заряженных частиц с учетом специфичности бомбардируемых мишеней, особенностей эксперимента и теоретических начал, лежащих в основе физической модели процесса. Разные виды реализации взаимодействия излучения с веществом предлагаются в программах: CASINO, WinXRay, SRIM и другие [38 – 40].

SRIM представляет собой группу программ, которые позволяют проводить моделирование процессов происходящих при облучении быстрыми тяжелыми заряженными частицами и ионами как любой элементарной мишени, так и более сложных слоистых твердотельных мишеней. Пакет свободно распространяется через Интернет (<http://www.srim.org>). Пакет позволяет: рассчитать и визуализировать траекторию движения различных частиц в веществе; рассчитать ионизационные и радиационные потери энергии; пробег частиц в веществе. Расчет потерь энергии взаимодействующих частиц на ионизацию и смещение атомов мишени в программе TRIM основан на методе Монте-Карло [39].

Для нашего исследования необходимо подходят разделы: «Stopping/RangeTables», позволяющий определить ионизационные и радиационные потери энергии тяжелых заряженных частиц, а также пробег частиц; «TRIM Calculation», позволяющий получить распределение первично выбитых атомов и вторичных радиационных дефектов по глубине мишени, распределение ионизационных потерь по глубине мишени и другое.

Программа CASINO позволяет методом Монте-Карло используя различные модели проводить моделирование траекторий электрона в твердом теле, определять коэффициент обратного рассеяния и интенсивность рентгеновского излучения. Программа специально разработана для моделирования взаимодей-

ствия низко энергетического пучка электронов с объемной и тонкой мишенью. Пакет свободно распространяется через Интернет (<https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>).

С помощью меню программы можно создать однослойную или многослойную мишень, заданного химического состава и толщины. Программа позволяет при симуляции взаимодействия электронов с мишенью менять энергию электронов с определенным шагом, задав начальное, конечное значение энергии и шаг. Можно варьировать количество электронов в пучке, угол, по которому электроны попадут в образец, ширину электронного пучка [42].

3 СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЙ НА МИКРОПОРОШКИ ОКСИДА ЦИНКА

3.1 Моделирование взаимодействия ионизирующего излучения с микропорошками оксида цинка

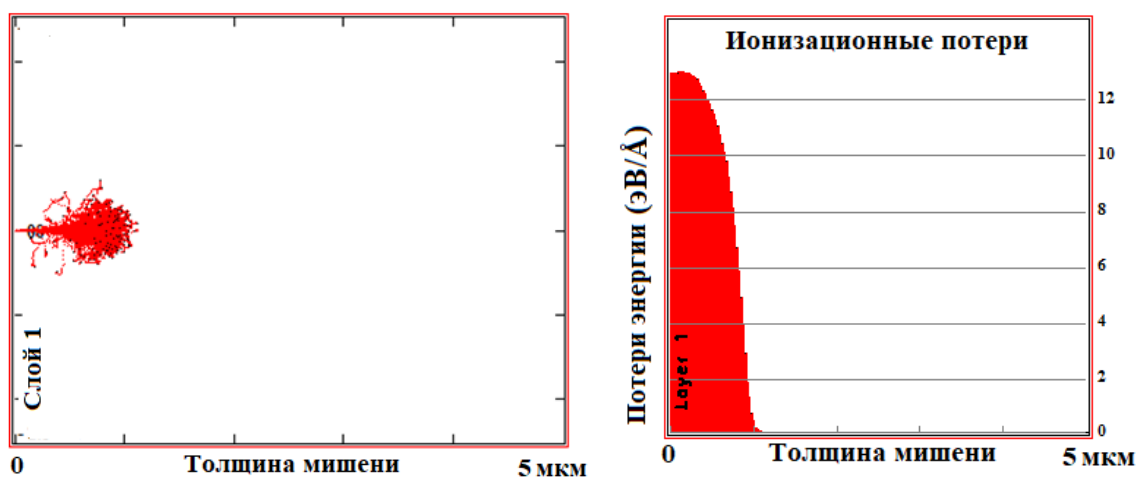
Как упоминалось ранее, в наземных условиях исследование радиационной стойкости терморегулирующих покрытий при имитации совместного воздействия нескольких типов ионизирующих излучений можно провести только с использованием моноэнергетических пучков. В деградацию оптических свойств покрытий вносят изменения, происходящие в основной составляющей покрытия – пигментах. Важным является то, что значительное влияние на изменение оптических свойств оказывают процессы взаимодействия ионизирующих частиц с материалом пигментов, происходящие на поверхности зерен пигментов или приповерхностном слое. И в этом случае необходимо знать глубину проникновения частиц в пигменты, которая зависит от энергии ионизирующих частиц.

Для определения типа потерь энергии ионизирующих частиц и глубину их проникновения в ZnO с помощью программ SRIM и CASINO проведено моделирование взаимодействия протонов и электронов энергией 100 кэВ с однослойными мишенями из оксида цинка.

В качестве входных параметров моделирования взаимодействия потока протонов с оксидом цинка в программе TRIM были выбраны следующие:

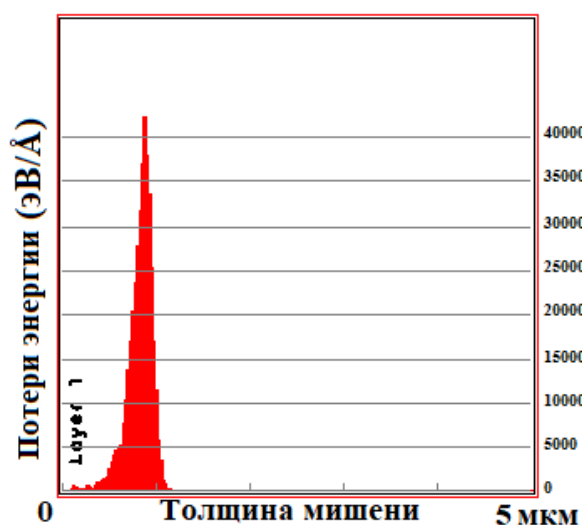
- 1) тип взаимодействующих частиц с материалом мишеней – протоны H^+ ;
- 2) энергия бомбардирующих частиц – 100 кэВ;
- 3) число частиц в потоке – 10^5 ;
- 4) число слоев в мишени – однослойные (толщина 5 мкм).

На рисунке 7 представлены траектории движения протонов (рисунок 7, а) в мишени, распределение ионизационных потерь энергии частиц (рисунок 7, б) и распределение ионизированных атомов по глубине мишени (рисунок 7, в).



а)

б)



в)

Рисунок 7 – Распределение ионизационных потерь энергии и ионизированных атомов по глубине в оксиде цинка при воздействии протонов

Из полученных результатов установлено, что основными потерями энергии протонов при взаимодействии с однослойной мишенью являются ионизационные потери, радиационные потери энергии очень незначительны. Величина ионизационных потерь энергии рассчитанная по формулам (13) – (15) составляет 12,9 эВ/Å и совпадает с полученным по результатам моделирования значением. Пробег протонов с энергией 100 кэВ в оксиде цинка составляет 831,3 нм. Максимум распределения ионизированных атомов наблюдается на глубине 822,5 нм.

В качестве входных параметров моделирования взаимодействия потока электронов с оксидом цинка в программе CASINO были выбраны следующие:

- 1) тип взаимодействующих частиц с материалом мишеней – электроны;
- 2) энергия бомбардирующих частиц – 100 кэВ;
- 3) число частиц в потоке – 10^5 ;
- 4) число слоев в мишени – однослойные (толщиной 5 мкм и 38 мкм).

Как видно из полученных результатов моделирования (рисунок 8) область взаимодействия имеет форму, приближенную к полусфере. Первичные электроны проникают в мишень на глубину ~ 38 мкм, которая определяется энергией электронов и плотностью мишени.

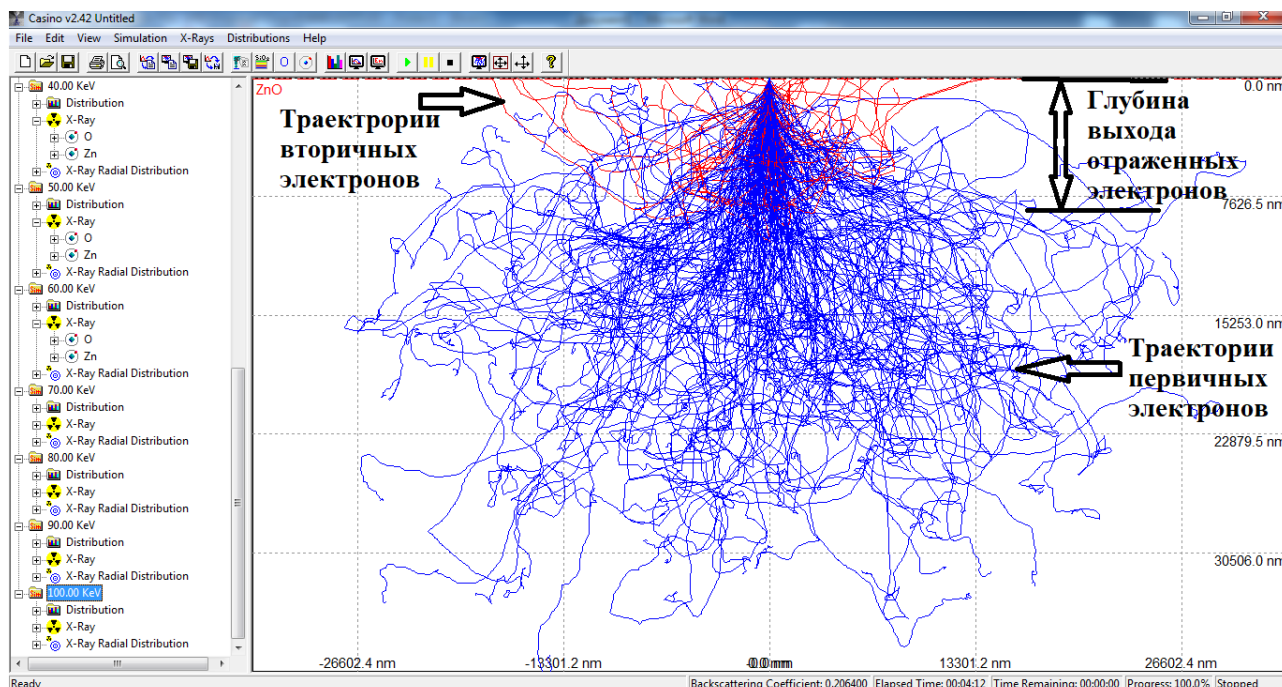


Рисунок 8 – Траектории движения электронов в ZnO

В центре пятна происходит максимум выделения энергии, затем первичные электроны постепенно теряют энергию, рассеивая ее в материале. При этом электроны меняют направление своего движения, а небольшая часть этих электронов изменяет направление своего движения на прямо противоположное от первоначального, образуя, таким образом, обратный поток электронов к поверхности. Обратный поток электронов из мишени, накладываясь на прямой, формирует вторичную область максимума выделения

энергии. Глубина выхода отраженных электронов $\sim 7,6$ мкм.

По формулам (18) и (22) проведен расчет ионизационных и радиационных потерь энергии электронов соответственно. Величина ионизационных потерь энергии электрона составляет $1,29$ эВ/Å, а радиационных – $0,19 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å. Видно, что величина ионизационных потерь энергии электронов на порядок ниже аналогичного вида потерь энергии протонами. При данной величине радиационных потерь энергии электронов можно сказать, что вклад рентгеновского тормозного излучения в процесс радиационного дефектообразования при взаимодействии электронов с оксидом цинка незначителен.

Поскольку микропорошки оксида цинка представляют собой поликристаллы, то исходя из известных размеров частиц микропорошков и полученного пробега протонов видно, что ионизационные процессы и образующиеся в результате этого дефекты ограничены размерами зерна. В то время как пробег электронов в несколько раз превышает размеры зерен оксида цинка, а значит радиационные дефекты, образующиеся на данной глубине, оказывают незначительное влияние на оптические свойства пигментов. Но в случае комбинированного воздействия одинаковых по энергии, но разных по типу ионизирующих частиц процессы взаимодействия и глубина пробега частиц могут быть совершенно иными от выше описанных.

Таким образом, при исследовании влияния комбинированного воздействия протонов и электронов с энергией 100 кэВ поток протонов будем считать основным оказывающим влияние на оптические свойства пигментов оксида цинка.

3.2 Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения микропорошков оксида цинка при комбинированном воздействии ионизирующего излучения

Основной характеристикой пигментов на основе микропорошков ZnO, определяющей оптические свойства отражающих покрытий, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s . Изменение этого

коэффициента позволяет оценить влияние воздействия ионизирующего излучения на отражательную способность пигментов ТРП. Определить интегральный коэффициент поглощения α_s можно из полученных спектров диффузного отражения микропорошков ZnO.

Облучение микропорошков оксида цинка и регистрация их спектров диффузного отражения абсолютным методом (in situ) проводилась в комплексном имитаторе факторов космического пространства «КИФК» (Харбинский политехнический университет).

Параметры потоков ионизирующего излучения следующие:

– протоны с энергией 100 кэВ флюенсом $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$;

– электроны с энергией 100 кэВ, флюенсом $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

В таблице 2 представлены режимы облучения ионизирующим излучением микропорошков оксида цинка.

Таблица 2 – Режимы облучения микропорошков оксида цинка

Режим облучения	Раздельно		Комбинированный		
	протонами	электронами	одновременно протонами и электронами	комплексно сначала электронами затем протонами	комплексно сначала протонами затем электронами
Символьное обозначение режима облучения	p^+	e^-	$p^+ + e^-$	$e^- \rightarrow p^+$	$p^+ \rightarrow e^-$

Построение спектров диффузного отражения микропорошков оксида цинка не облученных и облученных одинаковыми по энергии, но разными по типу ионизирующими частицами проводилось в программе OriginLab. Из спектров видно, что коэффициент отражения в УФ и видимой областях достигает 90 %, а в ближней ИК области регистрируется уменьшение коэффициента отражения (рисунок 9).

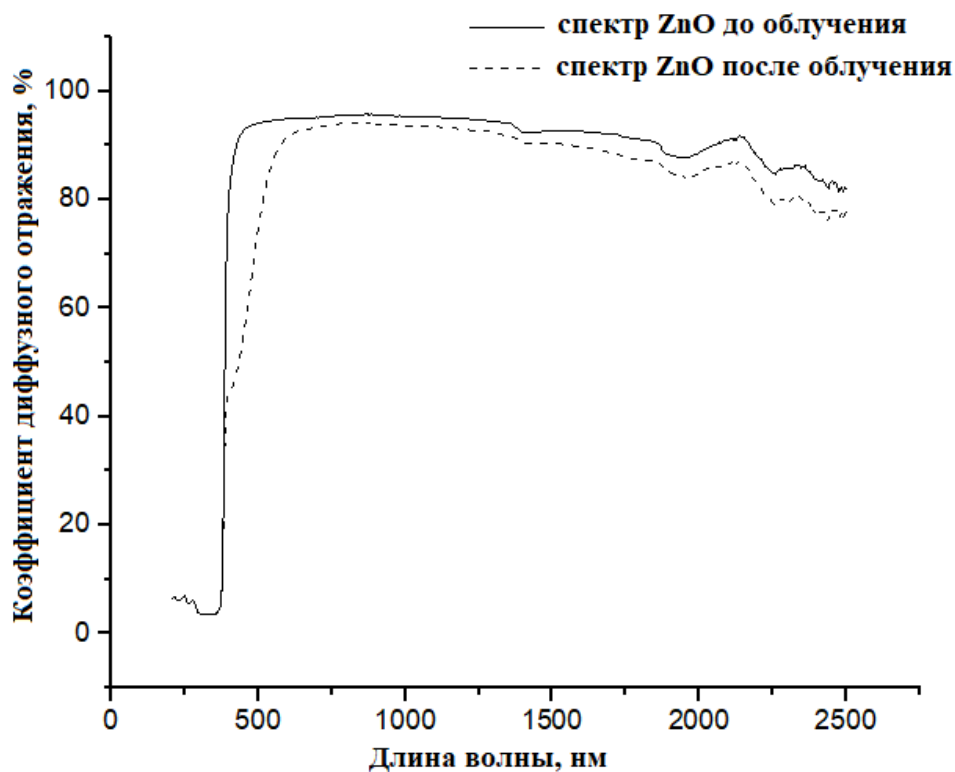


Рисунок 9 – Спектры диффузного отражения оксида цинка, до и после облучения протонами

Получены разностные спектры диффузного отражения микропорошков оксида цинка, облученных при различных режимах, к которым применили два вида коррекции – конверсию и коррекцию базовой линии. Используя формулу (27) разностные спектры диффузного отражения переведены от вида $\Delta\rho_\lambda = f(\lambda, \text{нм})$ к виду $\Delta\rho_E = f(E, \text{эВ})$. Для устранения из исследуемого спектра полос поглощения свободных электронов в ближней ИК области спектра проведена коррекция базовой линии степенной зависимостью, которую вычитали из экспериментального спектра исследуемого образца.

На рисунке 10 приведены разностные спектры диффузного отражения (спектры наведенного поглощения) микропорошков оксида цинка после раздельного и комбинированного (одновременно и комплексно) облучения протонами и электронами. Под действием ионизирующего излучения в спектрах микропорошков оксида цинка образуется полоса наведенного поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра независимо от режима облучения.

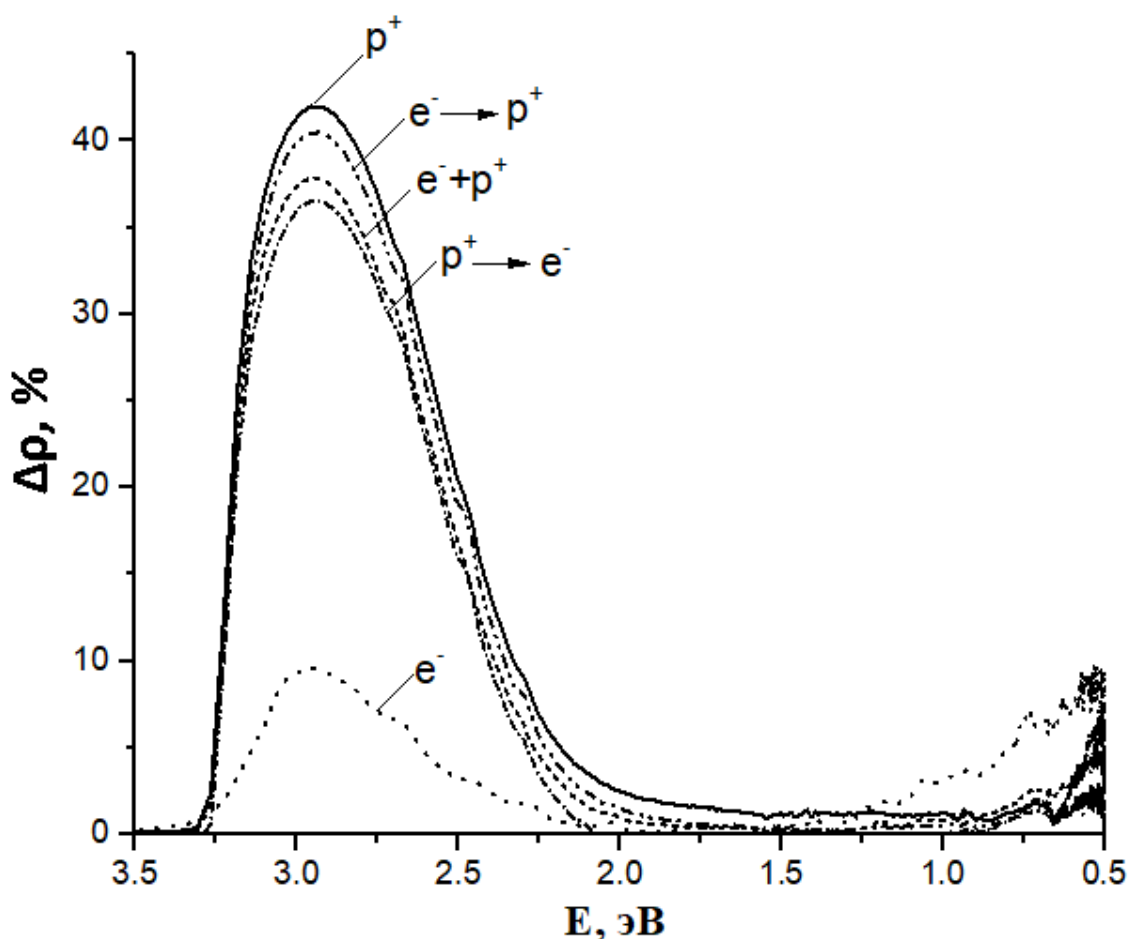


Рисунок 8 – Разностные спектры диффузного отражения микропорошков оксида цинка после отдельного и комбинированного облучения

Из спектров видно, что полоса наибольшей интенсивности образуется при отдельном облучении только протонами, а полоса наименьшей интенсивности – при отдельном облучении только электронами. Полосы наведенного поглощения, образующиеся при комбинированном воздействии потока протонов и электронов, занимают промежуточное положение между двумя выше описанными полосами.

Образование полос наведенного поглощения обуславливает увеличение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения α_s , что в целом ухудшает оптические свойства микропорошков оксида цинка, а именно их отражательную способность. Полученные абсолютным методом спектры диффузного отражения необлученного и облученного при разных режимах оксида цинка позволили произвести по формулам (28) и (29) расчет значений инте-

грального коэффициента поглощения α_s . Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta\alpha_s$ определялось как разность между исходным значением коэффициента поглощения α_{s0} и после облучения α_{s1} . Результаты расчетов коэффициентов α_s и $\Delta\alpha_s$ после воздействия потоков протонов и электронов при разных режимах на микропорошки оксида цинка представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения и его изменение после воздействия потоков протонов и электронов на микропорошки оксида цинка

α_s до облучения	$\Delta\alpha_s^{p^+}$ после облучения только протонами	$\Delta\alpha_s^{e^-}$ после облучения только электронами	$\Delta\alpha_s^{p^+ + e^-}$ после одновременного облучения протонами и электронами	$\Delta\alpha_s^{e^- \rightarrow p^+}$ после комплексного облучения сначала электронами затем протонами	$\Delta\alpha_s^{p^+ \rightarrow e^-}$ после комплексного облучения сначала протонами затем электронами
0,120±0,003	0,081±0,001	0,056±0,002	0,079±0,002	0,078±0,002	0,050±0,002

Из полученных результатов видно, что облучение оксида цинка только протонами значительно ухудшает отражательную способность пигментов на основе ZnO. Синергетический эффект выражается в том, что присутствие потока электронов при комбинированном воздействии на ZnO ослабляет негативное воздействие только потока протонов на оптические свойства микропорошков. Поскольку изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ микропорошков ZnO, происходящее при каком-либо из комбинированных режимов облучения, меньше по сравнению с суммарным изменением коэффициента поглощения при раздельном воздействии каждого из видов излучений. Чем меньше значение $\Delta\alpha_s$, тем меньше изменяется отражательная способность микропорошков оксида цинка и выше его радиационная стойкость.

В качестве параметра, количественно описывающего синергетический эффект комбинированного воздействия на изменение коэффициента поглощения, использовался коэффициент аддитивности. Расчет коэффициента адди-

тивности проводился по формуле (3), которую применительно для каждого из режимов комбинированного облучения представили следующим образом.

Коэффициент аддитивности характеризующий синергетический эффект воздействия на изменение коэффициента поглощения микропорошков ZnO при одновременном воздействии потоков протонов и электронов:

$$K_{add}^{p^+e^-} = \frac{\Delta\alpha_s^{p^+e^-}}{\Delta\alpha_s^{sum}}, \quad (32)$$

где $\Delta\alpha_s^{sum}$ – суммарное изменение коэффициента поглощения микропорошков ZnO, при раздельном облучении электронами и протонами, его значение определяется $\Delta\alpha_s^{sum} = \Delta\alpha_s^{p^+} + \Delta\alpha_s^{e^-}$;

$\Delta\alpha_s^{p^+e^-}$ – изменение коэффициента поглощения после одновременного облучения протонами и электронами (таблица 3).

Коэффициент аддитивности при комплексном воздействии потоков протонов и электронов выражался двумя формулами:

1) после комплексного облучения сначала электронами затем протонами:

$$K_{add}^{e^- \rightarrow p^+} = \frac{\Delta\alpha_s^{e^- \rightarrow p^+}}{\Delta\alpha_s^{sum}}, \quad (33)$$

где $\Delta\alpha_s^{e^- \rightarrow p^+}$ – изменение коэффициента поглощения после комплексного облучения сначала электронами затем протонами (таблица 3);

2) после комплексного облучения сначала протонами затем электронами:

$$K_{add}^{p^+ \rightarrow e^-} = \frac{\Delta\alpha_s^{p^+ \rightarrow e^-}}{\Delta\alpha_s^{sum}}, \quad (34)$$

где $\Delta\alpha_s^{p^+ \rightarrow e^-}$ – изменение коэффициента поглощения после комплексного облучения сначала протонами затем электронами (таблица 3).

Результаты расчетов коэффициентов аддитивности комбинированного воздействия потоков электронов и протонов, проведенные по формулам (32) – (34), представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения коэффициентов аддитивности комбинированного воздействия потоков электронов и протонов

Суммарное изменение коэффициента поглощения при раздельном облучении электронами и протонами $\Delta\alpha_s^{sum}$	Коэффициенты аддитивности комбинированного воздействия потоков электронов и протонов		
	$K_{add}^{p^+ + e^-}$	$K_{add}^{e^- \rightarrow p^+}$	$K_{add}^{p^+ \rightarrow e^-}$
0,137	0,577	0,569	0,365

Приближение значения коэффициента аддитивности к единице означает следующее. Изменение коэффициента поглощения при комбинированном воздействии потоков протонов и электронов равнозначно суммарному изменению коэффициента поглощения, вызванному раздельным воздействием потоков. Наименьшее из трех значений коэффициентов аддитивности соответствует комплексному воздействию сначала протонами затем электронами ($p^+ \rightarrow e^-$). Именно при этом режиме облучения поток электронов значительно ослабляет воздействие потока протонов, уменьшая тем самым изменение отражательной способности микропорошков оксида цинка. Данный факт может объясняться тем, что при данном виде комбинированного воздействия концентрация определённого типа наведенных центров поглощения, механизмы радиационного дефектообразования и взаимодействия с исходными дефектами облучаемой структуры могут отличаться от аналогичных процессов при двух других режимах комбинированного облучения.

Однако полученные результаты требуют дальнейших исследований. Поскольку при интерпретации синергетических эффектов необходимо учитывать тот факт, что может меняться не только сочетание типа ионизирующих частиц, но и их энергия, флюенс потоков и другие параметры.

3.3 Радиационные центры окраски в оксиде цинка при комбинированном облучении

Разложение разностных спектров диффузного отражения на индивидуальные полосы позволяет определить исходя из площади под индивидуальной полосой концентрацию радиационных центров поглощения (ЦП). Разложение спектров необлученных и облученных при разных режимах микропорошков ZnO на индивидуальные полосы осуществлялось исходя из энергии полос поглощения донорных и акцепторных дефектов ZnO (таблица 1), а также акцепторно-донорных пар: $V_{Zn}^{2-} - Zn_i^+$ – 2,56 эВ, $O_i^{2-} - V_O^{2+}$ – 1,65 эВ, $O_i^- - V_O^{2+}$ – 1,28 эВ, $V_O^X - Zn_i^+$ – 1,17 эВ и неидентифицированных полос 2,02, 1,76, 1,53, 1,4 эВ [6].

Из спектра поглощения необлученного ZnO (рисунок 9) следует, что интегральная полоса поглощения в видимой области спектра (от 3,2 до 2 эВ) обусловлена собственными дефектами.

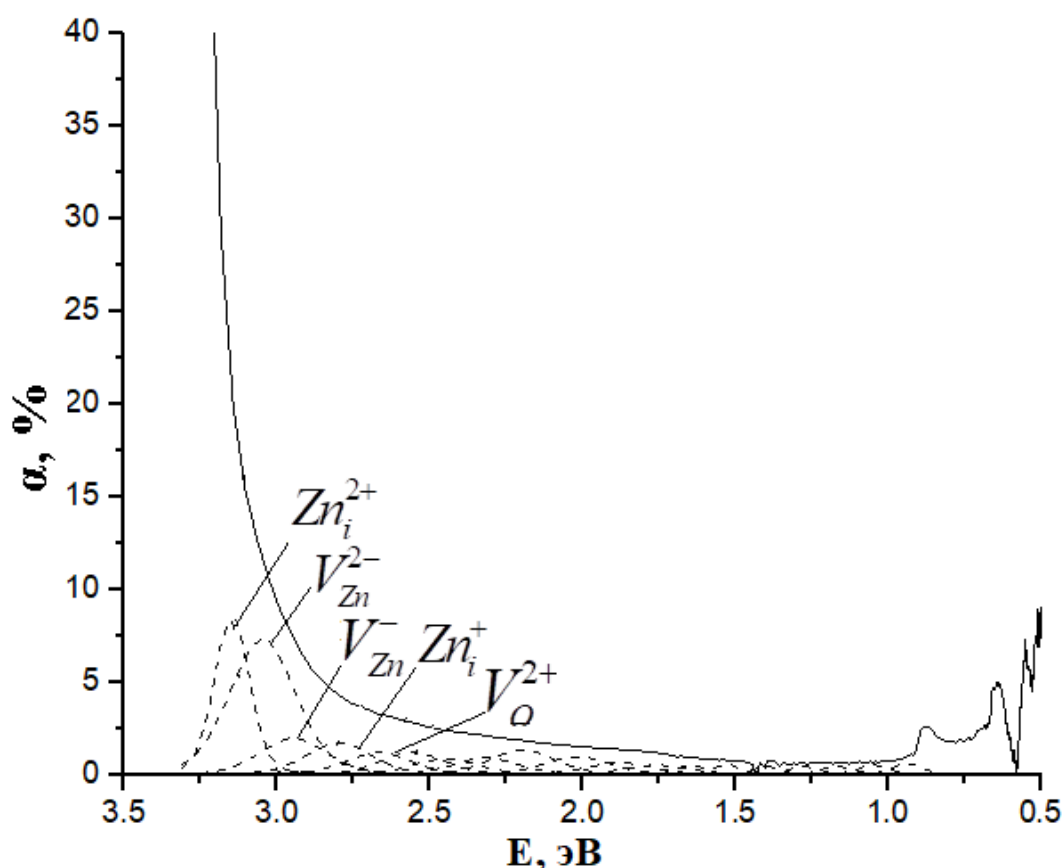


Рисунок 9 – Спектр поглощения необлученного оксида цинка, разложенный на индивидуальные полосы

Наиболее интенсивными являются полосы: вакансий цинка V_{Zn}^{2-} (3,05 эВ), V_{Zn}^- (2,95 эВ); междуузельных ионов цинка Zn_i^{2+} (3,15 эВ), Zn_i^+ (2,80 эВ). Расчет площади под индивидуальными полосами поглощения показал, что именно эти центры поглощения имеют наибольшую концентрацию. Меньшую концентрацию в необлученном ZnO имеют ЦП: кислородные вакансии V_o^{2+} (2,67 эВ), V_o^+ (2,45 эВ); междуузельный кислород O_i^{2-} (2,32 эВ), O_i^- (1,88 эВ) [43, 44].

На рисунках 10 – 14 приведены разложенные на индивидуальные полосы разностные спектры диффузного отражения оксида цинка, после отдельного и комплексного облучения ионизирующим излучением.

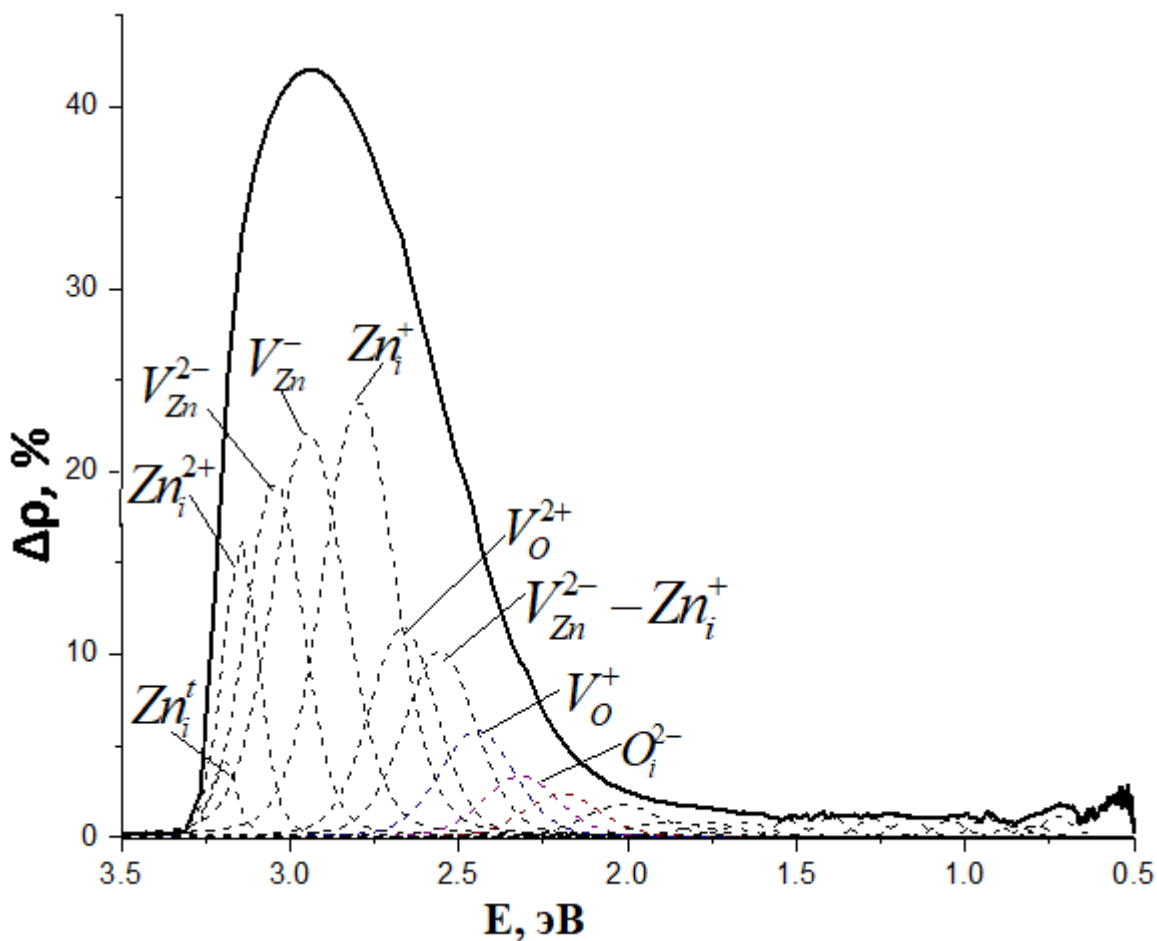


Рисунок 10 – Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного протонами, разложенный на индивидуальные полосы

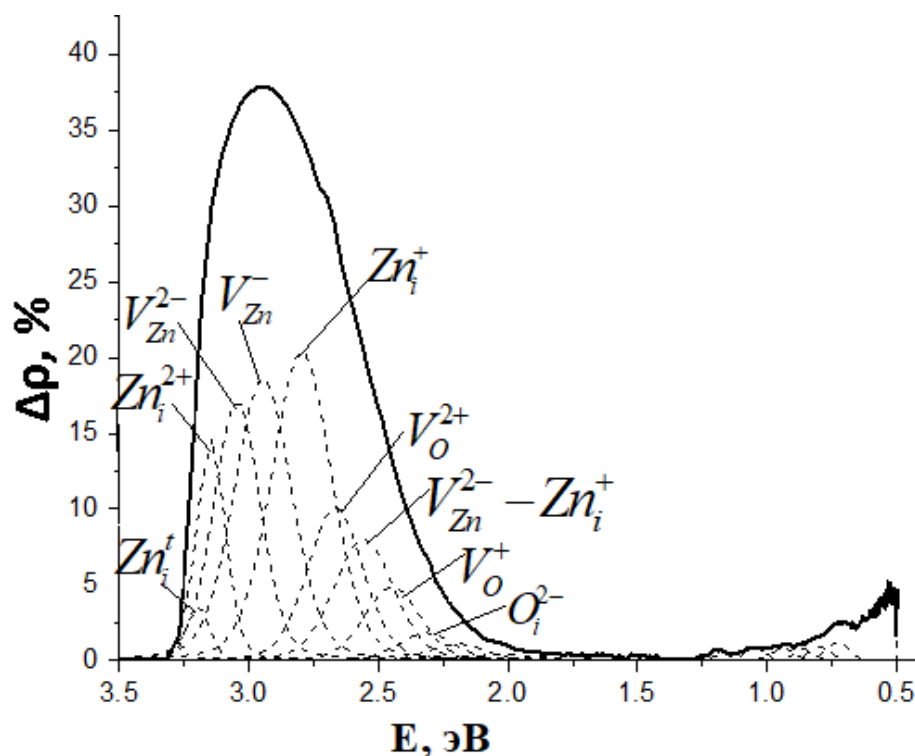


Рисунок 11 – Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного одновременно протонами и электронами, разложенный на индивидуальные полосы

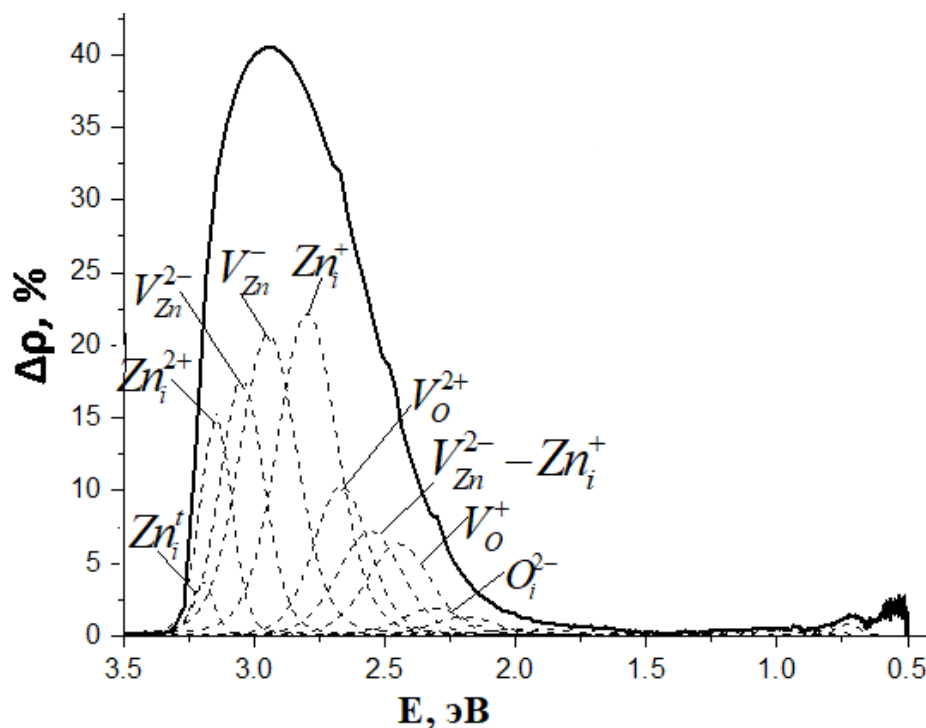


Рисунок 12 – Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного комплексно электронами затем протонами, разложенный на индивидуальные полосы

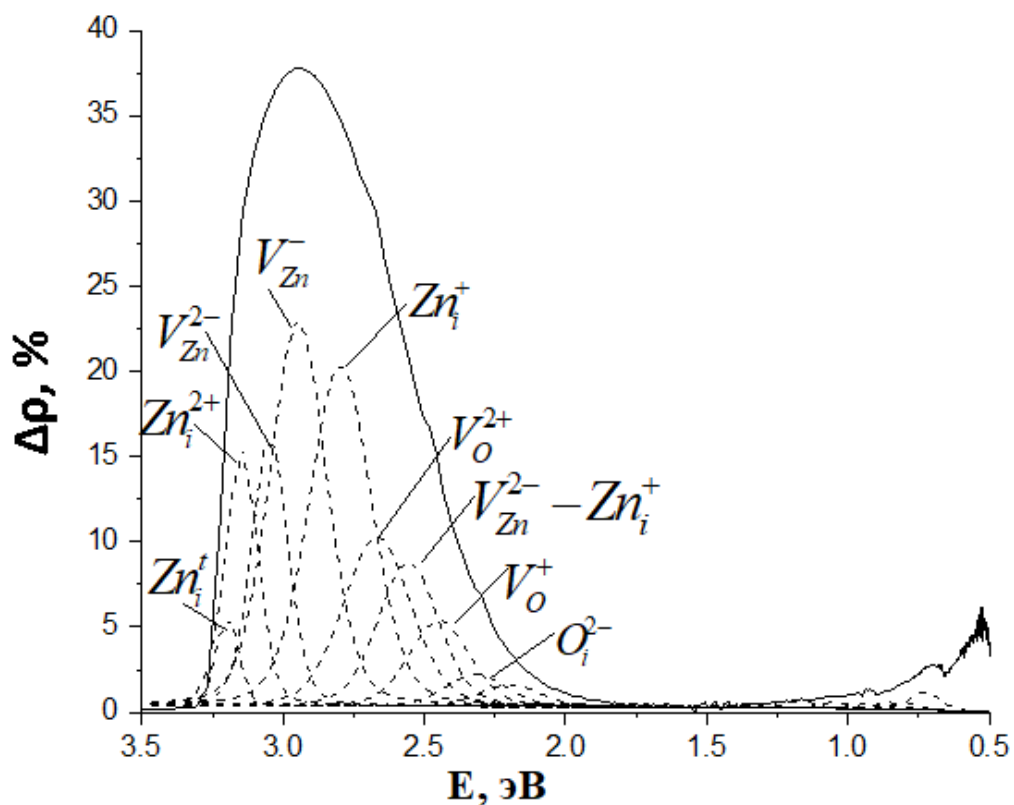


Рисунок 13 – Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного комплексно протонами затем электронами, разложенный на индивидуальные полосы

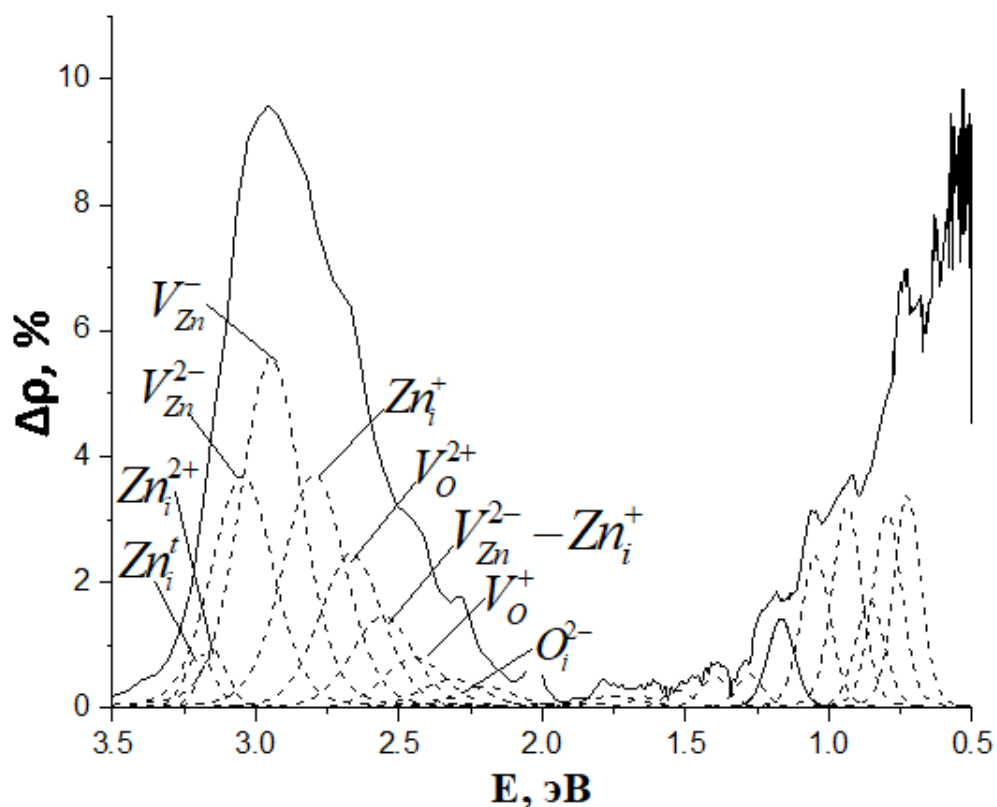


Рисунок 14 – Разностный спектр диффузного отражения оксида цинка, облученного электронами, разложенный на индивидуальные полосы

Разложение спектров на индивидуальные полосы поглощения и расчет концентрации радиационных центров поглощения показали, что наибольшей концентрацией в облученных микропорошках оксида цинка обладают ЦП, имеющие следующие полосы поглощения в видимой области спектра: вакансии цинка V_{Zn}^{2-} (3,05 эВ), V_{Zn}^- (2,95 эВ); междоузельные ионы цинка Zn_i^{2+} (3,15 эВ), Zn_i^+ (2,80 эВ); акцепторно-донорная пара $V_{Zn}^{2-} - Zn_i^+$ (2,56 эВ) и кислородные вакансии V_o^{2+} (2,67 эВ), V_o^+ (2,45 эВ). В оксиде цинка, облученного только электронами, помимо выше перечисленных ЦП значительную концентрацию имеют также ЦП, имеющие полосы поглощения в ближней ИК области спектра: акцепторно-донорные пары $O_i^- - V_o^{2+}$ (1,28 эВ) и $V_o^X - Zn_i^+$ (1,17 эВ); нейтральные кислородные вакансии V_o^X (1,05 эВ) и междоузельный кислород O_i^X (0,73 эВ) [43, 44].

В облученном оксиде цинка концентрация наведенных ЦП схожих по типу с ЦП в необлученном оксиде цинка возросла примерно в десять раз независимо от режима облучения.

Самая наименьшая концентрация всех видов ЦП наблюдается после облучения оксида цинка электронами по сравнению с другими режимами облучения. Что обусловлено в основном изменением зарядового состояния вакансий цинка и междоузельных ионов цинка, являющихся основными собственными дефектами. С максимальной же концентрацией дефекты катионной подрешетки образуются при облучении оксида цинка только протонами. Комбинированное воздействие (независимо от режима облучения) приводит к уменьшению концентрации дефектов катионной подрешетки.

Из выше перечисленных ЦП катионной подрешетки максимальную концентрацию имеет междоузельный цинк Zn_i^+ (полоса поглощения 2,80 эВ). Однако при комплексном воздействии сначала протонами затем электронами ($p^+ \rightarrow e^-$) концентрация данного вида наведенного ЦП самая наименьшая по сравнению с другими режимами комбинированными облучения и облучения только протонами. А так же при данном режиме облучения в отличие от других наблюдается возрастание концентрации вакансии цинка V_{Zn}^- (2,95 эВ) [43, 44]. Для объяснения

этого необходимы дальнейшие исследования совместного действия заряженных частиц на оксидные материалы пигментов [43, 44].

Таким образом, при воздействии на оксид цинка одинаковых по энергии, но разных по типу заряженных частиц (вне зависимости от режима облучения) наибольший вклад в изменение оптических свойств порошков оксида цинка вносят образующиеся с наибольшей концентрацией радиационные дефекты в катионной подрешетке цинка по сравнению с дефектами анионной кислородной подрешетки [43, 44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деграция оптически свойств эмалевых ТРП класса «солнечные отражатели» под действием сложного по составу и энергиям ионизирующего излучения космического пространства обусловлено в основном за счет изменений, происходящих в пигментах ТРП. В данной работе проведено исследование неаддитивности оптических свойств микропорошков ZnO после отдельного и комбинированного воздействия потоков электронов и протонов.

По результатам исследования можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что присутствие потока электронов при комбинированном воздействии на ZnO компенсирует деграцию отражательной способности пигментов, в чем и выражается синергетический эффект.

2. Установлено, что из всех режимов облучения оксида цинка именно при комплексном режиме сначала протонами затем электронами наблюдается самое наименьшее изменение отражательной способности микропорошков.

3. Показано, что при воздействии на оксид цинка одинаковых по энергии, но разных по типу заряженных частиц (вне зависимости от режима облучения) наибольшее влияние на изменение оптических свойств оксида цинка оказывают радиационные центры поглощения катионной подрешетки, образующиеся с наибольшей концентрацией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Соловьев, Г.Г. Изменение свойств терморегулирующих покрытий под действием факторов космического пространства [Электронный ресурс] / Г.Г. Соловьев, Л.С. Новиков // Модель космоса. Том 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. – Т.2 из Модель космоса. – КДУ, Москва, 2007. – С. 595–614 – Режим доступа: <https://istina.msu.ru/publications/article/8417299/>. – 26.10.2018

2 Новиков, Л.С. Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов [Электронный ресурс]/ Л.С. Новиков. – М.: Университетская книга, 2010. – 192 с. – Режим доступа: http://lib.sinp.msu.ru/static/tutorials/135_Novikov_Radiation_2010.pdf. – 20.09.2018

3 Акишин, А.И. Космическое материаловедение [Электронный ресурс]: метод. и учеб. пособие / А.И. Акишин, Л.С. Новиков. – М: МГУ – 2007. – 209 с. – Режим доступа: http://lib.sinp.msu.ru/static/tutorials/51_akishin.pdf. – 20.09.2018

4 Страполова, В.Н. Разработка терморегулирующего покрытия, содержащего наночастицы оксидов металлов [Электронный ресурс]: дис. канд. хим. наук: 05.16.08 / В.Н. Страполова; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва. – 2017. – 273 с. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/73467653-Razrabotka-termoreguliruyushchego-pokrytiya-soder-zhashchego-nanochasticy-oksidov-metallov.html>. – 20.09.2019

5 Семкин, Н.Д. Испытания материалов и элементов электронного оборудования космических аппаратов [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ Н.Д. Семкин – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2010. – 320 с. – Режим доступа: https://ssau.ru/files/education/uch_posob/Испытания%20материалов-Семкин%20НД.pdf. – 20.12.2018

6 Нецименко, В.В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе [Текст]: дис. доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.В. Нецименко; ФГБОУ ВО ТУСУР. – Томск. – 2016. – 273 с.

7 Владимиров, В.М. Влияние электромагнитного излучения и потоков электронов на оптические свойства порошков белых пигментов, люминофоров и силикатных материалов [Электронный ресурс]: автореф. дис. доктора тех. наук / В.М. Владимирова; Томс. политех. ун-т. – Т., 2003. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/a/2003/31.pdf>. – 20.11.2020

8 Шарафутдинова, В.В. Влияние факторов космического пространства на накопление собственных дефектов в оксиде цинка и терморегулирующих покрытиях на его основе [Текст]: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / В.В. Шарафутдинова. – Благовещенск, 1997. – 115 с.

9 Безродных, И.П. Защита космических аппаратов от ионизирующих излучений [Электронный ресурс] / И.П. Безродных, Е.И. Морозова, А.А. Петрукович и др. // Материалы конференции «Иосифьяновские чтения 2015», г. Истра. АО «НИИЭМ», 2015. – С. 41-50. – Режим доступа: <http://www.d54x.ru/articles/02/201502.pdf>. – 26.10.2020

10 Безродных, И.П. Радиационные эффекты в космосе. Часть 2. Воздействие космической радиации на электротехнические материалы [Электронный ресурс] / И.П. Безродных, А.П. Тютнев, В.Т. Семенов.- М.: АО «Корпорация ВНИИЭМ», 2016. – 122 с. – Режим доступа: <http://www.cosmic-rays.ru/books/201604.pdf>. – 24.10.2019

11 Свечкин, В.П. Терморегулирующее покрытие К-208СР. Технология получения, свойства и их изменения в процессе эксплуатации при воздействии факторов космического пространства [Электронный ресурс] / В.П. Свечкин, А.А. Савельев, С.П. Соколова, О.В. Бороздина // Космическая техника и технологии. – 2017. – №2(17) .– 99-107.– Режим доступа: http://pdf.ecoruspace.me/pdf_upload/ef/f7/13069837de4f775fc0d34a0e474afcbb.pdf. – 06.12.2020

12 Лапин, А.Н. Влияние модифицирования наночастицами на оптические свойства и радиационную стойкость отражающих микропорошков [Электронный ресурс]: автореф. дис. канд. тех. наук / А.Н. Лапин; Томс. Гос. Универ. Си-

стем управл. и радиоэлектрон. – Т., 2010. – Режим доступа : <http://old.tusur.ru/export/sites/rutusur.new/ru/science/education/diss/2010/10/02.pdf>. – 06.12.2020

13 Шувалов, В.А. Синергетический эффект воздействия потоков атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолета на полиимидные пленки космических аппаратов [Электронный ресурс] / В. А. Шувалов, Н. А. Токмак, Н. И. Письменный, Г. С. Кочубей // Космічна наука і технологія. – 2012. – Т. 18. – № 3. – С. 10–19. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/62839296-Sinergeticheskiy-effekt-vozdeystviya-potokov-atomarnogo-kisloroda-i-vakuumnogo-ultrafioleta-na-poliimidnye-plenki-kosmicheskikh-apparatov.html>. – 06.02.2020

14 Miyazaki, E. Ground simulation tests of simultaneous irradiation from three beam sources on materials at the combined space effects test facility [Электронный ресурс] / Eiji Miyazaki, Hiroyuki Shimamura, Yugo Kimoto // в сборнике Final programme «Materials in the Space Environment 9th International Symposium ISMSE-9», место издания ESA/ESTEC Noordwijk. – Режим доступа: http://esmat.esa.int/materials_news/isme09/pdf/3-Ground/S3%20-%20Miyazaki.pdf. – 06.02.2020

15 Хасаншин, Р.Х. Синергетические эффекты в процессе потери массы эмали ЭКОМ-1 при совместном воздействии электронов, протонов и электромагнитного излучения [Электронный ресурс] / Р.Х. Хасаншин, Л.С. Новиков // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – №5. – С.14-21. – Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_24816619_92173287.pdf. – 06.02.2020

16 Михайлов, М.М., Шарафутдинова В.В. Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов под действием протонов солнечного ветра [Текст] / М.М. Михайлов, В.В. Шарафутдинова // Известия Вузов. Физика. – 1998. – № 6. – С. 83-88.

17 Редькин, А.Н. Контролируемый газофазный синтез наноструктур для наноэлектроники, фотоники и микросистемной техники: дис. доктора физ.-мат. наук: 05.27.01 / А.Н. Редькин; ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН. – Черноголовка, 2012. – 325 с. – Режим доступа: http://www.issp.ac.ru/ebooks/disser/Redkin_A_N.pdf. – 20.09.2019

18 Воробьева, Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Н.А. Воробьева; ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2015. – 125 с. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/39353262-Vorobeva-nataliya-andreevna-nanokristallicheskiy-zno-m-m-ga-in-dlya-gazovyh-sensorov-i-prozrachnyh-elektrodov.html>. – 20.09.2019

19 Kohan A.F., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO. // *Phys. Rev. B*, 2000, v. 61, NUMBER 22 p. 15019–15027. – Режим доступа: <https://ceder.berkeley.edu/publications/prb-61-15019-2000.pdf>. – 20.10.2019

20 Han J., Mantas P.Q., Senos A.M.R. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, v. 22, p. 49–59. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=831177>. – 20.10.2019

21 Van de Walle C.G. Defect analysis and engineering in ZnO. // *Physica B*, 2001; v. 308–310, p. 899–903. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452601008304>. – 20.10.2019

22 Усейнов, А.Б. Расчеты атомной и электронной структуры оксида цинка из первых принципов: дис. на соискание ученой степени доктора философии в области физики: 02.00.01 / А.Б. Усейнов; Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева. – Республика Казахстан, Астана, 2014. – 108 с. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/28060544-Useinov-abay-bahytzhanovich-raschety-atomnoy-i-elektronnoy-struktury-okside-cinka-iz-pervyh-principov-6d-fizika.html>. – 20.10.2019

23 Врубель, И.И. Моделирование электронной структуры ZnO из первых принципов с использованием модифицированных функционалов/ И.И. Врубель, Н.Ю. Сенкевич, О.Б. Прищепёнок и др. // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2019.– том 19.– № 3.– С. 458–464.– Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/v/modelirovanie-elektronnoy-struktury-zno-iz-pervyh-printsipov-s-ispolzovaniem-modifitsirovannyh-funktsionalov>. – 20.10.2019

24 Черняев, А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ А.П. Черняев, А.В. Белоусов, Е.Н. Лыкова – М.: ООП физического факультета МГУ, 2019. – 104 с. – Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/mpf/07_Vzaimod_II.pdf. – 28.05.2020

25 Полонянкин, Д.А. Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ А.Д. Полонянкин и др – Омск: ОмГТУ, 2019. – 116 с. – Режим доступа: https://omgtu.ru/scientific_activities/innovative_structure_innovation_center/resursnyu_tsentr_nanotekhnologiy/TBSEMEDAN.pdf. – 28.05.2020

26 Бекман, И.Н. Ядерная физика [Электронный ресурс]: учебное пособие / И.Н.Бекман – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 72 с. – Режим доступа: <http://profbeckman.narod.ru/YadFiz.htm>. – 28.05.2020

27 Теоретические основы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nsp.phys.spbu.ru/Pdf/Лекции/Электронная%20микроскопия/Лабораторные%20работы%20-%20электронная%20микроскопия.pdf>. – 29.05.2020

28 Взаимодействие электронного пучка с образцом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.school.ioffe.ru/phys/files/EIBeamInt_v.n1.0_1.pdf. – 29.05.2020

29 Оксид цинка. Материал из Википедии – свободной энциклопедии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>. – 26.12.2019

30 Мухаммед Абид Аль Карим Структурные и оптические свойства солнечных элементов на основе пленок ZnO и AlN [Электронный ресурс]: дис. канд. физ.-мат. наук 01.04.01 / Мухаммед Абид Аль Карим; СГУ. – Сумы, 2012. – 154 с. – Режим доступа: http://www.essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/29538/3/Muhammed_Optika_dis.pdf. – 26.12.2019

31 Нусинов, М.Д. Воздействия и моделирование космического вакуума [Электронный ресурс]. – М.: Машиностроение, 1982. – 176 с. Режим доступа: <http://epizodsspace.airbase.ru/bibl/znan/1986/6/6-kos-vak.html>. – 20.09.2019

32 Лисицын, В.М. Спектральные измерения с временным разрешением [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В.М. Лисицын, В.И. Корепанов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 90 с. – Режим доступа: http://portal.tpu.ru:7777/departments/otdel/publish/izdaniya_razrabotanye_v_ramkah_IOP/Tab1/spectral_izmereniya_zac.pdf. – 20.02.2019

33 Ежевская, Т.Б. Пробоподготовка и методы исследования различных объектов на ИК фурье-спектрометре с приставками, включая ИК микроскоп и МНПВО, при проведении криминалистических экспертиз [Электронный ресурс] / Т.Б. Ежевская, А.В. Бубликов // Эксперт криминалист. – 2006. – № 4. – С. 219-226. – Режим доступа: <http://center-bereg.ru/m3419.html>. – 06.05.2019

34 Dexter D.L. Absorption of light by atom in solids [Электронный ресурс] // Phys. Rev. – 1996. – P. 447. – Режим доступа: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.101.48>. – 20.02.2019

35 Петченко, Г.А. Зависимость концентрации электронных центров окраски от состояния дислокационной структуры облученных кристаллов LiF [Электронный ресурс] / Г.А. Петченко, А.М. Петченко // Вопросы атомной науки и техники. – 2015. – № 2(96). – С. 25-28. – Режим доступа: https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2015_2/article_2015_2_25r.pdf. – 06.05.2019

36 Михайлов, М.М. Сила осцилляторов электронных центров окраски в монокристаллах KCl, облученных электронами и протонами [Электронный ресурс] / М.М. Михайлов, В.М. Ардышев, М.В. Беляков // Физика твердого тела. – 2002. – том 44. – Вып. 2. – С. 265-269. – Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39379>. – 16.09.2019

37 Нечипоренко, А.П. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа. Теория и практика. Часть II. [Электронный ресурс]: учеб.-метод. пособие / А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова и др. – СПб.: Изд-во университет ИТМО, 2016. – 181 с. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/54826503-A-p-nechiporenko-n-e-kondrateva-s-m-orehova-m-v-uspenskaya-praktikum-po-himicheskim-metodam-analiza-uchebnoe-posobie.html>. – 20.02.2019

38 Павельчук, А.В. Численное стохастическое моделирование транспорта электронов в облученных сегнетоэлектрических материалах [Электронный ресурс] / А.В. Павельчук, А.Г. Масловская // Математическое моделирование и численные методы.– 2018. – № 2. – С. 3-20. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/chislennoe-stohasticheskoe-modelirovanie-transporta-elektronov-v-obluchennyh-segnetoelektricheskikh-materialah/viewer>. – 29.05.2020

39 Волкова, Е. В. Метод Монте-Карло в задачах моделирования структуры кластеров радиационных дефектов. Применение технологии высокопроизводительных вычислений [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Е.В. Волкова, С.В. Оболенский. – М: Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 82 с. – Режим доступа: http://www.rf.unn.ru/eledep/5-100/lab01_2014_016.pdf. – 30.05.2020

40 Поздеева, Т.Ю. Моделирование методом Монте-Карло взаимодействия электронного луча с веществом [Электронный ресурс] / Т.Ю. Поздеева, А.А. Сметкин // Master's Journal. – 2017. – № 2. – С. 7-21. – Режим доступа: <https://ssau.ru/files/science/conferences/itnt2016/kon/153-157.pdf>. – 30.05.2020

41 Пакет программ <http://www.srim.org>

42 Пакет программ <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>

43 Верхотурова, И.В. Расчет концентрации наведенных центров поглощения в оксиде цинка [Электронный ресурс] / И.В. Верхотурова, В.В. Нецименко // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: матер. XVII регион. науч. конф. (15-21 сентября 2019 г. Благовещенск). – Благовещенск: Изд-во АмГУ, БГПУ, 2019. – С. 70-72. – Режим доступа: https://ffpio.amursu.ru/upload/ffpio_2019/doi/ffpio-2019-sbornik.pdf. – 30.05.2020

44 Верхотурова, И.В. Исследование совместного действия заряженных частиц на микропорошки оксида цинка [Электронный ресурс] / И.В. Верхотурова, В.В. Нецименко // Вестник АмГУ. Серия «Естественные и экономические науки». – 2020. – Вып. 89.– С. 45-48. – Режим доступа: https://vestnik.amursu.ru/wp-content/uploads/2020/06/n89_45-48.pdf. – 20.06.2020