

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Амурский государственный университет»

На правах рукописи

Дудин Андрей Николаевич

Исследование динамики радиационных дефектов в наноструктурированных  
частицах оксида цинка

Направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

Направленность (профиль) – 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Научный доклад об основных результатах подготовленной научно-  
квалификационной работы (диссертации)

Благовещенск 2021 г.

Работа выполнена на кафедре физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Амурский государственный университет».

Научный руководитель: Нещименко Виталий Владимирович, доктор физ.-мат. наук., доцент, профессор кафедры физики ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»

Рецензент:

Верхотурова И.В., канд. физ-мат. наук., доцент, доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»

Милинский А.Ю., канд. физ-мат. наук., доцент кафедры физического и математического образования ФГБОУ ВО «Благовещенский государственный педагогический университет»

К защите допускаю:

Научный руководитель \_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ Нещименко В.В.  
(подпись)

Заведующий выпускающей  
кафедры \_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ Стукова Е.В.  
(подпись)

Заведующий отделом докторантуры  
и аспирантуры \_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ Сизова Е.С.  
(подпись)

# **Общая характеристика научно-квалификационной работы (диссертации)**

## **Актуальность темы исследования**

Вопрос радиационной стойкости всегда являлся неотъемлемой частью при разработке различного рода космических аппаратов (КА) [1-4]. Известно, что в процессе эксплуатации аппараты подвержены различного рода факторов космического пространства (КП), которые в свою очередь приводят к изменению свойств, деградации рабочих покрытий и как следствие – выхода из строя дорогостоящего оборудования.

Материалы на основе оксида цинка и диоксида кремния широко используются в различных областях науки и техники, в связи с наличием высоких оптических и электрофизических свойств. Помимо этого, данные материалы демонстрируют свою стойкость к воздействию различных внешних полей и агрессивных сред. В связи с чем они находят свое применение в космической технике, в качестве оптоэлектронных преобразователей, светодиодов, а также в составе пигментов терморегулирующих покрытий (ТРП) класса «оптические солнечные отражатели» [5, 6].

Уникальные свойства данных материалов связаны с большой шириной запрещенной зоны 3.36 эВ для ZnO и от 6.3 до 8.9 эВ для SiO<sub>2</sub> в зависимости от полиморфной модификации. Как и другие пигменты, порошки на основе ZnO и SiO<sub>2</sub> подвержены действию факторов КП. Возникающие при облучении различного рода дефекты кристаллической решетки ведут к уменьшению отражающей способности и к увеличению интегрального коэффициента поглощения. Что, в свою очередь, приводит к сбоям в работе КА и преждевременному выходу ее из строя.

**Степень разработанности темы исследования.** Традиционно в пассивных системах, для решения вопроса радиационной стойкости в настоящее время применяются порошки различных химических соединений в качестве пигментов ТРП. С точки зрения обеспечения теплового режима ТРП подразделяются на следующие классы: солнечные отражатели, истинные отражатели, солнечные поглотители и истинные поглотители; из которых класс «солнечные отражатели» являются наиболее подверженными действию факторов космического пространства (КП) [7].

Одним из применяемых решений, для увеличения срока жизни покрытий на основе ZnO, используется вариация размеров частиц [8]. Как известно, уменьшение характерных размеров частиц до нано диапазона приводит к проявлению наноэффектов, что влечет за собой изменение оптических и электрофизических свойств. Вторым применяемым решением можно назвать изменение конфигурации частиц в составе пигментов [9]. Это приводит, в некоторых случаях, к увеличению удельной поверхности и к изменению процессов образования точечных дефектов. И последним

решением, к увеличению радиационной стойкости, служит модифицирование порошков оксида цинка наночастицами других ТРП. Выполненные исследования [10] показали, что модифицирование порошка оксида цинка наночастицами диоксида кремния приводит к уменьшению коэффициента отражения по всему спектру с характерными признаками в трех областях, определяемых поглощением собственными точечными дефектами, меньшим рассеянием на наночастицах по сравнению с микрочастицами и меньшей концентрацией свободных электронов.

Помимо экспериментального подхода изучения радиационной стойкости ТРП, также большую роль играют методы математического моделирования [11-13]. Данные методы помогают избавиться, зачастую, от сложно реализуемых схем синтеза частиц и ускорить процесс поиска нужной конфигурации.

**Целью** работы является установление закономерностей накопления радиационных дефектов в наноструктурированных частицах ZnO и двухслойных частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> при воздействии ионизирующих излучений.

**Основные задачи** работы:

1. Синтезировать полые частицы ZnO и двухслойных полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/ZnO.

2. Определить кристаллическую структуру и морфологию поверхности полученных наноструктурированных частиц ZnO, ZnO/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>/ZnO.

3. Исследовать спектры отражения и фотолюминесценции полученных материалов до и после облучения протонами и электронами.

4. Осуществить анализ индуцированных ионизирующим излучением радиационных дефектов в исследуемых материалах.

5. Построить математическую модель взаимодействия протонов и электронов с полыми, микро- и наночастицами оксида цинка и с полыми двухслойными частицами ZnO/SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>/ZnO.

6. На основе построенных моделей описать физические процессы, происходящие при облучении протонами и электронами в наноструктурированных частицах.

**Научная новизна** заключается в проведении теоретических и экспериментальных исследований воздействия различных видов излучений на природу изменений физических свойств наноструктурированных частиц ZnO и двухслойных частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/ZnO. Разработка математических моделей воздействия на наноструктурированные частицы ZnO и двухслойные частицы ZnO/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/ZnO, в зависимости от вида ионизирующих излучений.

**Теоретическая и практическая значимость** заключается в установлении закономерности изменения оптических свойств, и радиационной стойкости наноструктурированных частиц оксида цинка,

диоксида кремния и двуслойных полых частиц  $ZnO/SiO_2$  и  $SiO_2/ZnO$ , а также в проведении моделирования радиационных дефектов, образующихся под действием ускоренных протонов и электронов.

**Методология и методы исследования.** Рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD. Фазовый состав и параметры ячейки рассчитывали в программе MDI Jade 5.0 XRD. Морфологию поверхности анализировали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Helios NanoLab 660 и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Элементный анализ проведен с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на электронном микроскопе фирмы Bruker, оснащенный детектором XFlash 5010. Удельная поверхность синтезированных двухслойных полых частиц  $ZnO/SiO_2$ , измерялась БЭТ методом на приборе AutoSorb 6 ISA. Спектры диффузного отражения измеряли на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 с шагом 5 нм/с в диапазоне 250–2500 нм. При подготовке образцов порошки смешивали с дистиллированной водой, паста была компактирована под давлением 1 МПа в стальные подложки высотой 4 мм и диаметром 17 мм и высушена при 60°C.

Облучение осуществляли на комплексном имитаторе факторов космического пространства “КИФК” [14] протонами и электронами с энергией 100 кэВ в вакууме  $5 \times 10^{-5}$  Па, флюенс  $5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, плотность потока  $1 \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Интегральный коэффициент поглощения рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов с энергией до 100 кэВ у полых микрочастиц ZnO выше по сравнению с объемными микро- и наночастицами, что обусловлено меньшей концентрацией центров поглощения, связанных с междоузельным цинком и вакансиями по кислороду, поглощающих в видимой области спектра.

2. Радиационная стойкость к воздействию протонов с энергией до 100 кэВ у полых двуслойных частиц  $ZnO/SiO_2$  больше по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров, что обусловлено потерями энергии в поверхностном слое силиката цинка и диоксида кремния.

3. Радиационная стойкость к воздействию протонов с энергией до 100 кэВ у полых двуслойных частиц  $SiO_2/ZnO$  больше по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров, что обусловлено релаксацией первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц и малыми ионизационными потерями.

**Степень достоверности полученных результатов** определяется использованием современных методов синтеза полых, двуслойных полых частиц и исследовании их физических свойств, согласованностью результатов при использовании различных методов экспериментального исследования и анализа, использованием компьютерного моделирования, а также соответствием полученных результатов теоретическим знаниям в данной области.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях, таких как: I Международная Тулиновская Конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами, Москва, 25 – 27 мая 2021 г.; XXII Региональная научно-практическая конференция «Молодежь XXI века: шаг в будущее», Благовещенск, 20 мая 2021 г.; XXX Научная конференция Амурского государственного университета «День науки», Благовещенск, 15 апреля 2021 г.; IV Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований», Комсомольск-на-Амуре, 12 – 16 апреля 2021 г.; I Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы информационно-телекоммуникационных технологий и математического моделирования в современной науке и промышленности», Комсомольск-на-Амуре, 20 – 25 марта 2021 г.; 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 23 – 29 ноября 2020 г.; XXIX Научная конференция Амурского государственного университета «День науки», Благовещенск, 23 – 25 ноября 2020 г.; XVIII Региональная научная конференция «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образования», Хабаровск, 10 – 12 сентябрь 2020 г.; V Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials «ASCO-NANOMAT 2020», Владивосток, 30 июля – 3 август 2020 г.; III Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований», Комсомольск-на-Амуре, май 2020 г.; XXI Региональная научно-практическая конференция «Молодежь XXI века: шаг в будущее», Благовещенск, 20 мая 2020 г.; XVII Региональная научная конференция «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образования», Благовещенск, 15 – 24 сентябрь 2019 г.; XLIX Международная Тулиновская Конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами, Москва, 28 – 30 мая 2019 г.; XX Региональная научно-практическая конференция «Молодежь XXI века: шаг в будущее», Благовещенск, 23 мая 2019 г.; II Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и

прикладных исследований», Комсомольск-на-Амуре, 8 – 12 апреля 2019 г.; Научно-практическая конференция «Навстречу звёздам», Благовещенск, 18 марта 2019 г.; XVI Региональная научная конференция «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образования», Хабаровск, 1-4 октября 2018 г.

**Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:**

1. Neshchimenko, V.V., Li, C.D., Mikhailov, M.M., Dudin, A.N., Effect of the Surface Morphology of Zinc Oxide Particles on their Radiation Stability. / V.V. Neshchimenko, C.D. Li, M.M. Mikhailov, A.N. Dudin // Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum. – 2018. – Т. 386 DDF. – С. 338-342. (Журнал, входящий в международную базу цитирований Scopus)

2. Дудин, А.Н., Нещименко, В.В., Моделирование воздействия протонов на оксид цинка в программном комплексе Geant4. / А.Н. Дудин, А.В. Нещименко // В сборнике: Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. Материалы XVI региональной научной конференции. Под редакцией А. И. Мазура. – 2018. – С. 102-105.

3. Дудин, А.Н., Нещименко, В.В., Низкоэнергетическая электромагнитная физика в Geant4. / А.Н. Дудин, В.В. Нещименко // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. – 2019. № 85. – С. 44-50.

4. Дудин, А.Н., Нещименко, В.В., Моделирования воздействия ионизирующего излучения на частицы оксида цинка. / А.Н. Дудин, В.В. Нещименко // Сборник материалов: Молодежь и Наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований. Материалы II Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2019. – С. 267-270.

5. Дудин, А.Н., Нещименко, В.В., Моделирования воздействия протонов на полые частицы оксида цинка. / А.Н. Дудин, А.В. Нещименко // В сборнике: Тезисы докладов XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – 2019. – С. 63.

6. Дудин, А.Н., Нещименко, В.В., Юрина, В.Ю., Радиационные дефекты в полых частицах ZnO индуцированные воздействием низкоэнергетических протонов. / А.Н. Дудин, А.В. Нещименко, В.Ю. Юрина // В сборнике: Тезисы докладов XLIX международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – 2019. – С. 62.

7. Дудин, А.Н., Моделирование воздействия низкоэнергетического излучения на частицы оксида цинка в программном комплексе Geant4. / А.Н. Дудин // В сборнике: Молодежь XXI века: шаг в будущее. Материалы XX региональной научно-практической конференции: в 3 томах. – 2019. – Т. 3. – С. 156-158.

8. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Радиационные дефекты в полых частицах оксида цинка, индуцированные воздействием низкоэнергетических протонов. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко // В сборнике: Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. XVII региональная научная конференция, посвященная 150-летию открытия периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. – 2019. – С. 82-86.

9. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Моделирование радиационного воздействия на частицу двухслойной сферы ZnO/SiO<sub>2</sub> в программном комплексе Geant4. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко // В сборнике: Молодежь XXI века: шаг в будущее. Материалы XX региональной научно-практической конференции: в 4 томах. – 2020. – Т. 4. – С. 62-63.

10. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Расчет концентрации дефектов в ZnO при воздействии электронов 100 кэВ по модели Кинчина-Пиза. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко // Сборник материалов: Молодежь и Наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований. Материалы III Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2020. – Т. 3. – С. 22-24.

11. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Юрина, В.Ю., Радиационные дефекты в полых частицах ZnO индуцированные воздействием низкоэнергетических протонов. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко, В.Ю. Юрина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2020. – №8. – С. 78-85. **(Журнал из перечня ВАК)**

12. Dudin, A.N., Neshchimenko, V.V., Radiation Induced Defects in Hollow Particles of Zinc Oxide / A.N. Dudin, V.V. Neshchimenko // Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials. – 2020. – С. 89.

13. Dudin, A.N., Neshchimenko, V.V., Radiation Induced Defects in Hollow Particles of Zinc Oxide / A.N. Dudin, V.V. Neshchimenko // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 312. – С. 20-25. **(Журнал, входящий в международную базу цитирований Scopus)**

14. Dudin, A.N., Neshchimenko, V.V., Yurina, V.Y., Radiation defects induced by proton exposure in hollow zinc-oxide particles / A.N. Dudin, V.V. Neshchimenko, V.Y. Yurina // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – 14(4). – С. 823-829 **(Журнал, входящий в международную базу цитирований Scopus)**

15. Дудин, А.Н., Юрина, В.Ю., Нешименко, В.В., Моделирование радиационного воздействия на частицы микросфер Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в программном комплексе GEANT4. / А.Н. Дудин, В.Ю. Юрина, В.В. Нешименко // В сборнике: Труды 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Фундаментальная и прикладная физика. – 2020. – С. 384-385.

16. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Компьютерное моделирование радиационного воздействия низкоэнергетических протонов на полые частицы ZnO и ZnO/SiO<sub>2</sub>. / А.Н. Дудин, А.В. Нешименко // В сборнике: Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. Материалы XVIII региональной научной конференции. Под редакцией А.И. Мазура, К.А. Драчева. – 2020. – С. 113-116.

17. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Моделирование низкоэнергетического воздействия протонных столкновений с частицами ZnO и SiO<sub>2</sub>. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко // Сборник материалов: Молодежь и Наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований. Материалы IV Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2021. – Т. 3. – С. 191-192.

18. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Моделирование каскадов протонных столкновений с частицами ZnO модифицированными SiO<sub>2</sub>. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко // Сборник материалов: Актуальные проблемы информационно-телекоммуникационных технологий и математического моделирования в современной науке и промышленности. Материалы I Международной научно-практической конференции молодых ученых. – 2021. – С. 15-17.

19. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Чундун, Ли., Деградации оптических свойств двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> при облучении протонами. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко, Ли Чундун // В сборнике: Тезисы докладов 50-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – 2021. – С. 151.

20. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Чундун, Ли., Деградации оптических свойств двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> при облучении протонами. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко, Ли Чундун // *в печати* Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (**Журнал из перечня ВАК**)

21. Dudin, A.N., Neshchimenko, V.V., Chundong, Li, Degradation of the optical properties of two-layer hollow ZnO/SiO<sub>2</sub> particles after irradiation with protons / A.N. Dudin, V.V. Neshchimenko, Li Chundong // *в печати* Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. (**Журнал, входящий в международную базу цитирований Scopus**)

22. Дудин, А.Н., Нешименко, В.В., Молекулярно-динамический расчет энергий образования структурных дефектов в оксиде цинка. / А.Н. Дудин, В.В. Нешименко // *в печати* Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. Материалы XIX региональной научной конференции.

## Основное содержание

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложена цель работы, научная новизна, практическая значимость полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор физики дефектов в иерархически структурированных наноматериалах и физики взаимодействия излучений с материалами.

В ходе анализа литературы оптимальным способом получения полых частиц оксида цинка был выбран гидротермальный метод. Для получения полых частиц диоксида кремния – шаблонный метод с применением полистирольных шариков.

Рассматривается кристаллическая структура, оптические свойства и собственные дефекты оксида цинка, диоксида кремния и силиката цинка. Приводятся значения энергии полос поглощения собственных точечных дефектов в ZnO, структуры вюрцита, которые имеют следующие значения эВ для донорного типа:  $Zn_i^+$  – 3.2,  $Zn_i^{2+}$  – 3.15,  $Zn_i^{\cdot}$  – 2.8,  $V_O^{\cdot}$  – 2.67,  $V_O^+$  – 2.45,  $V_O^X$  – 1.05; акцепторного типа:  $V_{Zn}^{2-}$  – 3.05,  $V_{Zn}^+$  – 2.95,  $O_i^{2-}$  – 2.32,  $V_{Zn}^X$  – 2.2,  $O_i^+$  – 1.88,  $O_i^X$  – 0.73; а также акцепторно-донорных пар:  $V_{Zn}^{2-}-Zn_i^+$  – 2.56 эВ,  $O_i^{2-}-V_O^{\cdot}$  – 1.65 эВ,  $O_i^+-V_O^{\cdot}$  – 1.28 эВ,  $V_O-Zn_i$  – 1.17 эВ [8]. Энергия полос поглощения точечных дефектов SiO<sub>2</sub> известна для следующих значений эВ:  $E_{s2}^{\cdot}$  ( $\equiv Si^{\cdot}$ ) – 5.96,  $E_{\beta}^{\cdot}$  ( $\equiv Si-O-O^{\cdot}$ ) – 5.46, ( $\equiv Si-O^{\cdot}$ ) – 5.05,  $E_{s3}^{\cdot}$  ( $\equiv Si^{\cdot}$ ) – 4.58, ( $\equiv Si-O-O^{\cdot}$ ) – 4.19, ( $\equiv Si-O-O-Si^{\cdot}$ ) – 3.84, ( $\equiv Si-V_O^+-Si^{\cdot}$ ) – 3.46, ( $\equiv Si-O$ )<sub>2</sub>Si(O<sub>2</sub>) – 2.94, ( $\equiv Si-O$ ) – 2.35, ( $O_{int}$ ) – 1.70 [15-25].

**Во второй главе** описаны объекты исследования, методика приготовления образцов, экспериментальное оборудование, а также программные приложения, используемые для построения моделей стохастические и динамические методы.

Объектами исследования были микро- и нанопорошки фирмы «Aladdin Chemistry» ZnO чистоты 99.99 % CAS: 1314-13-2, SiO<sub>2</sub> чистоты 99.98 % CAS 7631-86-9. Средний размер частиц для микропорошков составляет 0.7-5 мкм, для нанопорошков характерный размер частиц 10-40 нм.

Полые частицы ZnO получены гидротермальным методом из раствора, содержащего 2.5 моль Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 1 моль деионизированной воды и 7.5 моль NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, который был перелит в автоклав с тефлоновым стаканом, нагрет до 180°C и выдержан в течение 15 ч [27]. После синтеза порошки были промыты спиртом, высушены при 60°C на воздухе и обработаны при температуре 650°C.

Двухслойные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> формировались при смешивании коллоидного раствора полистирольных частиц, этанола, 3-триэтоксисилпропиламина и ацетата цинка в соотношении по объему 25:250:1:5 в течение 1 часа при температуре 50°C, с последующим добавлением тетраэтилортосиликата и 25 % раствора гидроксида аммония в

соотношении 5:25 к первичному раствору. После чего полученный раствор перемешивался в течение 2 часов при температуре 50°C. После чего полученный продукт был промыт несколько раз спиртом и высушен при 60°C на воздухе. Далее осуществляли ступенчатую термообработку от 200 до 600°C в течение 4-х часов. Полистирольные частицы со средним размером 800-1000 нм получали при смешивании 50 мл этанола, 4.5 мл стирола, 0.02 г поливинилпирролидона, 0.114 г персульфата аммония в водяной бане при температуре 70°C.

Двухслойные полые частицы SiO<sub>2</sub>/ZnO формировались при смешивании коллоидного раствора полистирольных частиц, этанола, 3-триэтоксисилпропиламина и тетраэтилортосиликата в соотношении по объему 25:250:1:5 в течение 1 часа при температуре 50°C, с последующим добавлением ацетата цинка и 25 % раствора гидроксида аммония в соотношении 5:25 к первичному раствору. После чего полученный раствор перемешивался в течение 2 часов при температуре 50°C. После чего полученный продукт был промыт несколько раз спиртом и высушен при 60°C на воздухе. Далее осуществляли ступенчатую термообработку от 200 до 600°C в течение 4-х часов.

Морфологию поверхности анализировали в растровом электронном микроскопе Helios NanoLab 660 и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

Элементный анализ проведен с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на электронном микроскопе фирмы Bruker, оснащенный детектором XFlash 5010. Удельная поверхность, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера на приборе AutoSorb 6 ISA, составила 5-9 м<sup>2</sup>/г для объемных частиц ZnO, 42-57 м<sup>2</sup>/г для полых частиц ZnO и 48-54 м<sup>2</sup>/г для синтезированных двухслойных полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO и ZnO/SiO<sub>2</sub>. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА, CuKα-излучение).

Спектры диффузного отражения получали на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 шагом 5 нм/с в диапазоне 250–2500 нм. Для подготовки образцов порошки были компактированы под давлением 1 МПа в стальные подложки высотой 4 мм и диаметром 17 мм. Облучение осуществляли на комплексном имитаторе факторов космического пространства “КИФК” [14] протонами с энергией частиц 100 кэВ флюенсом  $5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> и электронами с энергией 50 кэВ флюенсом  $(0.5, 1, 2, 3, 5, 7) \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, плотностью потока  $1-4 \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, в вакууме  $5 \times 10^{-5}$  Па. Значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

Моделирование радиационного воздействия на ансамбли полых, микро- наночастиц и полых двуслойных частиц проводили с использованием программного пакета GEANT4 [28]. Моделирование структурных дефектов реализовано в свободно распространяемом программном пакете молекулярной динамики LAMMPS [29].

**В третьей главе** представлены результаты исследования оптических свойств и радиационной стойкости полых, микро- и наночастиц оксида цинка.

Из анализа морфологии поверхности следует (рис.1), что при синтезе гидротермальным методом образуются полые частицы ZnO сферической формы размером 500-2000 нм, часть которых скреплена между собой (рис. 1А). Выход частиц сферической формы составляет порядка 90%. Объемные частицы микропорошков (рис. 1Б) представляли собой частицы в форме параллелепипеда и их обломков размером 400-1500 нм. Объемные частицы нанопорошков (рис. 1В) представляли собой также частицы в форме параллелепипеда и их обломков размером 10-40 нм.

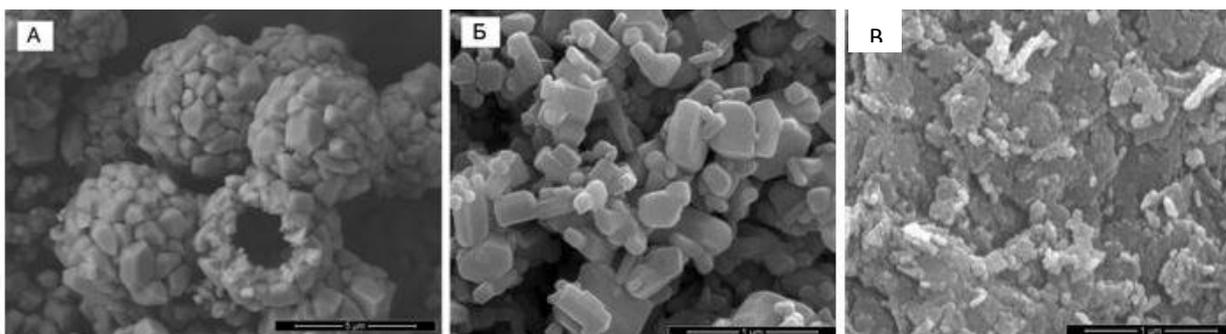


Рисунок 1 – РЭМ изображения полых (А), микро- (Б) и наночастиц (В) ZnO

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 2), что при синтезе полых частиц ZnO регистрируются пики, относящиеся к структуре вюрцита (пр. гр.  $R\bar{6}3m$ ), аморфные фазы отсутствуют.

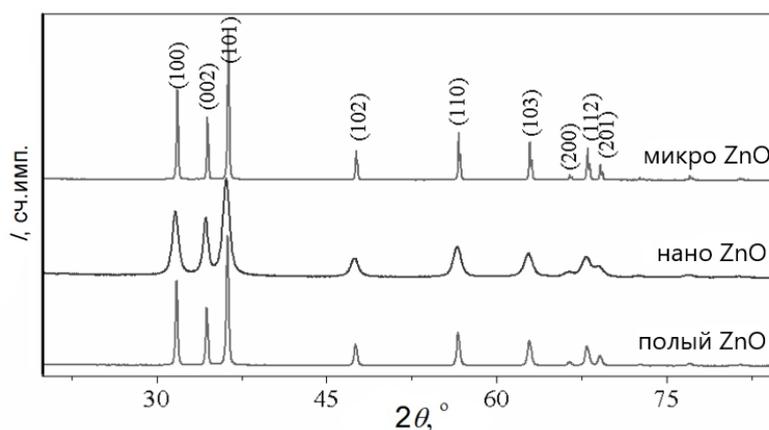


Рисунок 2 – Спектр рентгенофазового анализа ZnO с различной конфигурацией частиц

Край основного поглощения различных пигментов ZnO почти совпадает, что наблюдается в спектрах отражения исходных микро-, нано-, полых частиц (рис. 3). Коэффициент отражения микропорошка выше, чем у наноструктурированных частиц в области длин волн от края основного поглощения до ближней инфракрасной области. Более низкий коэффициент отражения для наноструктурированных частиц можно объяснить более высокой концентрацией собственных дефектов ZnO из-за большей площади поверхности. В результате интенсивность полос поглощения увеличивается. Эффективность рассеяния должна в значительной степени зависеть от распределения пигмента по размерам частиц [30], но механизм отражательной способности увеличивается по мере увеличения числа отражений от первой поверхности и увеличения количества многократного рассеяния, что не находит здесь полного согласия из-за сложности объекта, представляющего собой микрочастицу, состоящую из наночастиц.

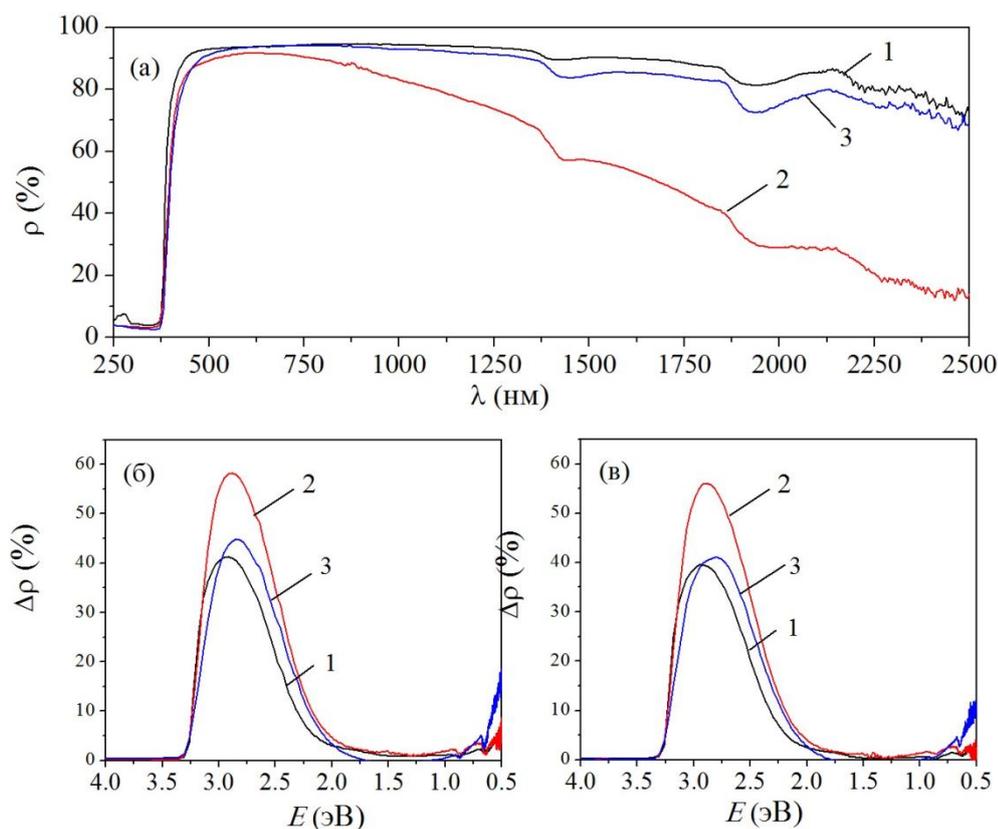


Рисунок 3 – Спектры диффузного отражения (а), разностные спектры диффузного отражения после облучения протонами 100 кэВ с флюенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , измеренными *in situ* (б) и *ex situ* (в) для порошков ZnO объемных микро- (1), нано- (2), и полых (3) частиц

Поглощение в ближней инфракрасной области спектра обусловлено свободными электронами и хемосорбированными газами. Переходы свободных электронов на непрерывные уровни в зоне проводимости определяют степенную зависимость коэффициента поглощения от длины

волны (хвост Урбаха). Такие зависимости четко регистрируются для различных полупроводниковых соединений. Другой компонент в спектрах  $R_\lambda$  – полосы хемосорбированных газов (ОН-групп) при 1430, 1780, 1940 и 2270 нм [31].

В разностных спектрах диффузного отражения пигментов ZnO, облученных протонами, регистрируется уменьшение интенсивности в УФ и видимой областях для всех образцов, измеренных *in situ* и *ex situ* (рис. 3 (б), (в)). Облучение протонами приводит к деградации оптических свойств порошков оксида цинка различной формы и размера. В разностных спектрах диффузного отражения регистрируется непрерывный спектр наведенного поглощения с основным пиком в УФ и видимой областях спектра. Максимальная интенсивность характерна для полосы вблизи 2.95 эВ - для микрочастиц, 2.88 эВ – для наночастиц, 2.85 эВ – для полых частиц.

Интенсивность в максимуме полосы поглощения для микрочастиц, полых частиц для *in situ* и *ex situ* близки и равна 39%, 43-44% соответственно. Изменение коэффициента отражения для наночастиц составляет 56-59% для измерений *in situ* и 55-57% – *ex situ*. Соотношение интенсивностей между различными типами частиц связано с разной концентрацией радиационных дефектов  $Zn_i$ ,  $V_{Zn}$ ,  $O_i$  и  $V_O$  в разном зарядовом состоянии, которые поглощаются в разных частях спектра. Поглощение квантов света в УФ-области происходит из-за центров, связанных с  $Zn_i$ , поглощение в видимой области спектра с  $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $V_O$  и родственными комплексами  $V_{Zn}-O_i$  и  $V_{Zn}-H$ , которое образуется при имплантации водорода в кристаллическую решетку оксида цинка. Поглощение интенсивности в ближней инфракрасной области спектров *in situ* после облучения увеличивается за счет хвоста Урбаха, но интенсивность хемосорбированных газов имеет меньшую интенсивность по сравнению с образцами, измеренными *ex situ*. Измерения образцов на воздухе показали снижение поглощения свободных носителей и рост хемосорбированных газов, что вызвано частичным восстановлением поверхностных дефектов из-за взаимодействия с кислородом. Наиболее интенсивное поглощение в ближней ИК-области до и после облучения характерно для наночастиц.

Исследовали спектры фотолюминесценции оксида цинка с частицами разной формы до и после облучения протонами. Различия в спектрах ФЛ для объемных и полых частиц оксида цинка заключаются в положении полосы излучения экситона вблизи 3.2 эВ и ее интенсивности. Наибольшей интенсивностью обладают порошки из микрочастиц. Для полых частиц и наночастиц в этой области также имеется широкая полоса испускания; её интенсивность меньше, чем у микрочастиц на 48% и 56%, соответственно.

Малая интенсивность экситонной полосы в наноструктурированных частицах связана с малым временем жизни экситона и его рассеянием на

поверхности частицы. Этот эффект возникает из-за того, что изменение квантовых состояний зависит от размера частицы, вызванной захватом экситона локализованными поверхностными состояниями. Более того, высокая нестехиометрия по кислороду в оксидных наночастицах, также может играть значительную роль в исчезновении экситонов.

Полоса поглощения в видимой области, так называемая зеленая полоса испускания, характерна для всех исследуемых порошков ZnO. Положение этой полосы для наноструктурированных частиц смещено в сторону более длинных волн (так называемое красное смещение), что связано с ростом дефектов анионной подрешетки в нано- и полых частицах. При облучении протонами интенсивность полосы в видимой области уменьшается. Это может быть вызвано концентрационным тушением, заключающемся в рассеянии излучения квантов на облученных дефектах, часть которых одновременно являются центрами поглощения и излучения. В итоге, облучение протонами приводит к уменьшению полосы в УФ-области для микропорошков с 204.4 до 30.2 (эВ·а.е.) – уменьшение площади полосы составляет 85%, в видимой области с 32.3 до 13.2 (эВ·а.е.), что соответствует 65%. Гашение экситонной полосы достигает 85% для нано- и полых частиц, а уменьшается площадь полосы в видимой области составляет 77% и 62%.

Таким образом, концентрация дефектов, ответственных за излучение квантов, в полых частицах меньше, чем в микрочастицах. Вероятно, в микрочастицах происходит критическое скопление дефектов, которые ответственны за испускание фотонов света из-за того, что они немедленно поглощаются. Это приводит к увеличению концентрационного тушения, при этом в наноструктурированных частицах нет мест для скопления дефектов, поэтому эффект гашения невысок.

Чтобы определить влияние облучения и размерного эффекта на химическое состояние ZnO в катионной и анионной подрешетке, были исследованы XPS-спектры цинка 2p и кислорода 1s микро-, нано- и полых частиц ZnO. XPS-спектры Zn 2p содержат два симметричных пика, соответствующих энергии связи 1020.8 эВ (Zn 2p<sub>3/2</sub>) и 1042.8 эВ (Zn 2p<sub>1/2</sub>), что указывает на присутствие только одного валентного состояния Zn. Облучение протонами не приводит к значительному увеличению интенсивности или сдвигу пиков, в то время как увеличение удельной поверхности (нано- и полых частиц) увеличивает интенсивность обоих пиков. Как правило, пики с центром около 528.9 эВ (обозначены как O<sub>1</sub>), 529.9 эВ (O<sub>2</sub>) и 530.9 эВ (O<sub>3</sub>) обусловлены ионами O<sub>2</sub>' в решетке ZnO, ионами O<sub>2</sub>', расположенным в областях с дефицитом кислорода, т. е. вблизи дефектов Zn<sub>i</sub> и V<sub>O</sub>. Пик O<sub>3</sub>, связанный с хемосорбированным O<sub>2</sub> и гидроксильными группами на поверхности ZnO, такими как адсорбированный CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O или O<sub>2</sub>. Следовательно, изменение площади под

этими пиками до и после облучения может коррелировать с химическим состоянием кислорода на поверхности микро-, nano- и полых частиц ZnO.

Сравнение спектров XPS облученных и исходных образцов ZnO демонстрирует очевидное увеличение интенсивности пиков O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, тогда как для наноразмерного ZnO интенсивность этих пиков возрастает существенно. Площадь пика O<sub>1</sub> для полых и нанопорошков увеличена по сравнению с микропорошками на 4-8%, площадь пика O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> на 13-25%. Эффект протонного облучения заключается в увеличении площади пика O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> для микро- и полых частиц примерно на 5-8%, а для наночастиц – 7% и 20%. Таким образом, поверхностные эффекты определяют изменения в образовании кислородных вакансий и хемосорбированных гидроксильных групп в большей степени, чем воздействие протонов с заданными энергиями. Спектры XPS после электронного облучения совпадают с исходными образцами, аналогичный эффект наблюдается при измерении спектральной отражательной способности после облучения электронами в воздухе (*ex situ*).

Качественные изменения разностных спектров диффузного отражения *in situ*, полученных после облучения электронами для всех порошков, аналогичны (рис. 4).

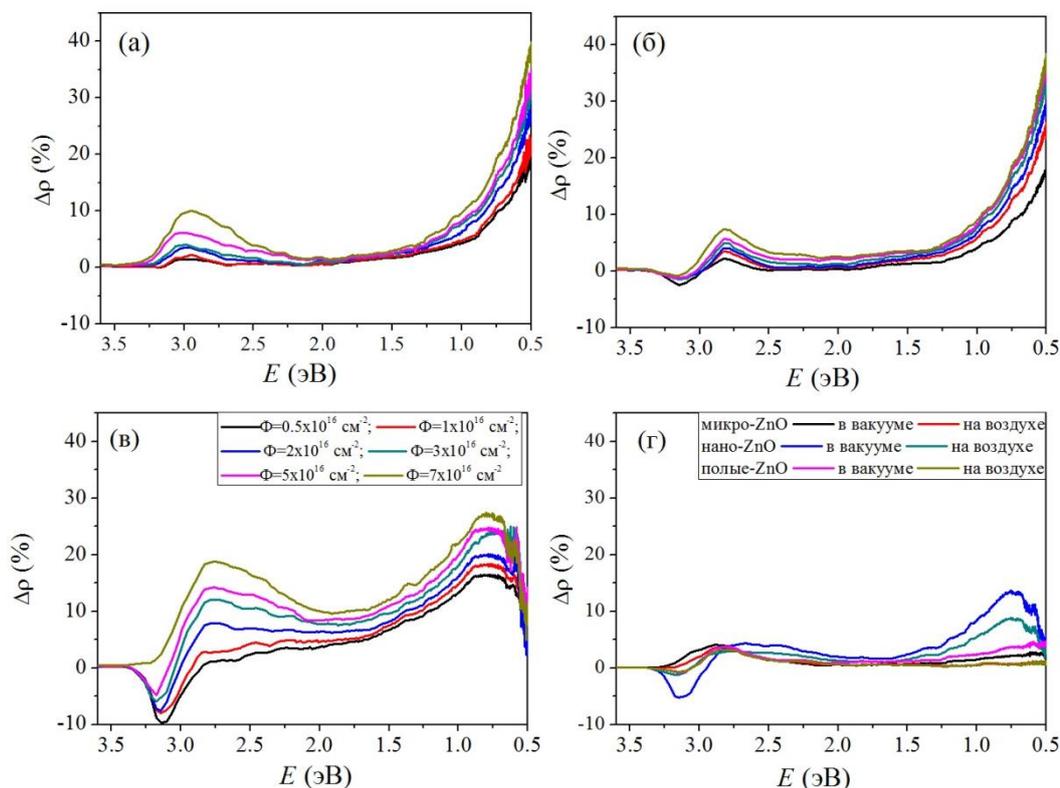


Рисунок 4 – Разностные спектры диффузного отражения поглощение микро- (а), полых (б), nano- (в) частиц оксида цинка после облучения электронами 50 кэВ с флюенсом от 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 7 (6)  $\times 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ , измеренные на месте и измеренные в остаточном вакууме и на воздухе (г)

Спектры (рис. 4) включают широкую полосу в видимой области с максимумами при 2.95 эВ, 2.82 эВ, 2.75 эВ для микро-, полых и наночастиц соответственно. Интенсивность этой широкой полосы увеличивается с увеличением флюенса. Наклон пика в длинноволновой области ребристый, а в коротковолновой более крутой.

Для наночастиц отрицательные значения  $\Delta\rho$  в области от 3.2 до 2.9 эВ регистрировалось при малых флюенсах облучения. Такой эффект может быть связан с восстановлением дорадиационных дефектов, которые соответствуют положительно заряженному межузельному цинку  $Zn_i^+$  или  $Zn_i^{++}$ . Высокая удельная поверхность наночастиц может определять высокую концентрацию межузельных ионов цинка, что было подтверждено XPS анализом. Аналогичный отрицательный провал зарегистрирован и для полых частиц.

Центры поглощения и излучения коррелируют с глубиной залегания уровней дефектов в запрещенной зоне. Уровни энергии донорных межузельных дефектов цинка расположены вблизи зоны проводимости, положение этих уровней соответствует следующему виду:  $Zn_i^+$  – 3.2 эВ,  $Zn_i^{++}$  – 3.15 эВ,  $Zn_i^+$  – 2.8 эВ. Таким образом, полоса поглощения в УФ-области может быть связана с дырочным переходом из валентной зоны в межузельный цинк. Следовательно, поглощение в этой области может определять концентрацию межузельного цинка, которая коррелирует с данными фотолюминесценции.

Полосы поглощения в синей и голубой области спектра могут быть вызваны отрицательно заряженными радиационными дефектами. Эти полосы имеют наибольшую интенсивность в спектрах наведенного поглощения после облучения электронами, и их интенсивность увеличивается с увеличением флюенса. Такое поглощение может быть вызвано переносом электрона с глубоких акцепторных уровней в зону проводимости обусловленных вакансиями цинка  $V_{Zn}^{--}$  – 3.05 эВ,  $V_{Zn}^-$  – 2.95 эВ. Вероятно, наличие полос поглощения связано с донорными уровнями:  $V_O^X$  – 1.05 эВ,  $V_O^+$  – 2.45 эВ,  $V_O^{++}$  – 2.67 эВ. Такие данные также совпадают с данными фотолюминесценции с учетом Стоксова сдвига. Оценивая интенсивность полос поглощения около 2.8-2.5 эВ для микро-, наночастиц и полых частиц (рис. 4), следует, что наибольшей интенсивностью обладают наночастицы и микрочастицы, после которых полые частицы. Таким образом, самая низкая концентрация заряженных вакансий цинка и кислорода обычно наблюдается у полых частиц.

В зеленой и желтой области спектра (2.5-2.1 эВ) поглощение определяется дефектами анионной подрешетки, которые имеют глубину залегания ближе к середине запрещенной зоны:  $O_i^{--}$  – 2.32 эВ,  $O_i^-$  – 1.88 эВ,  $O_i^X$  – 2.28 эВ,  $O_{Zn}$  – 2.38 эВ,  $V_O^X$  – 1.05. Анализ спектров наведенного поглощения показывает, что эти полосы имеют высокую интенсивность для

наночастиц и полых частиц, такое различие с микрочастицами может быть связано с искажением решетки, вызванным размерными эффектами.

Вакансия цинка  $V_{Zn}^X$  – 2.2 эВ, а также переходы носителей заряда с различных комплексных дефектов  $V_O-Zn_i$  и  $V_{Zn}-O_i$  или переходы между глубокими уровнями  $V_{Zn}^X \leftrightarrow V_{Zn}' \leftrightarrow V_{Zn}''$ ,  $O_i^X \leftrightarrow O_i' \leftrightarrow O_i''$ ,  $V_O^X \leftrightarrow V_O' \leftrightarrow V_O''$ , а также комплексы этих дефектов определяют поглощение в оранжевой и красной области. Такие пики могут проявляться на фоне поглощения свободными носителями заряда. В ближней ИК-области отличительной особенностью спектров являются нанопорошки, которые имеют выдающийся пик при 0.8 эВ. Интенсивность этого пика в ближнем ИК-диапазоне выше, чем в УФ-диапазоне.

После выдержки облученных порошков в вакууме под давлением 10 Па в течение 18 часов наблюдается значительное восстановление отражательной способности (рис. 4 (г)). Спектры наночастиц существенно отличаются от полых и микрочастиц. Это изменение объясняется наличием поглощения в ближней ИК-области и имеет отрицательное поглощение в области от 3.28 до 2.92 эВ. Регистрация спектров диффузного отражения на воздухе показывает, что уменьшение интенсивности пиков для наночастиц составляет два раза, а для микрочастиц и полых частиц происходит почти полное восстановление до исходного состояния, оставляя полосу поглощения вблизи 2.87 эВ. Эта полоса может быть связана с невосстановленными отрицательно заряженными вакансиями цинка, поскольку кислородные дефекты по большей части должны восстанавливаться.

Анализ значений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ) показал, что исходные оптические свойства микрочастиц лучше, так как их значение  $\alpha_s$  минимально среди выбранных серий порошков и составляет 0.141, затем идут полые частицы – 0.166. Самые высокие значения  $\alpha_s$  характерны для наночастиц и составляют 0.254.

После расчета  $\alpha_s$  *in situ* до и после облучения протонами на рис. 4 (а) показано, что наименьшее значение  $\Delta\alpha_s = 0.071$  имеют микрокристаллы. Значения, близкие к микрочастицам, имеют полые частицы, разница составляет 0.005, и это всего на 6% больше, чем для микрокристаллов. Для наночастиц величина поглощения выше, чем для микрочастиц на 25-32%. Расчет изменения коэффициента поглощения солнечного излучения после облучения электронами показывает, что при увеличении флюенса электронов до  $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$   $\Delta\alpha_s$  увеличивается до 0.057 для полых частиц и до 0.064 и 0.144 для микро- и наночастиц соответственно (рис. 4 (б)). При  $\Phi = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  нанопорошки имеют наибольшее значение  $\Delta\alpha_s$  0.061, в то время как микропорошки занимают второе место с  $\Delta\alpha_s$  0.027, за ними, в свою очередь, идут порошки с полыми частицами с  $\Delta\alpha_s$  0.024. При флюенсах от  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наибольшие значения изменения солнечного поглощения

имеют нанопорошки, величина  $\Delta\alpha_s$  для которых изменяется от 0.073 до 0.131. Для порошков микросфер и сфер такие изменения имеют значения 0.033–0.055 и 0.035–0.051 соответственно.

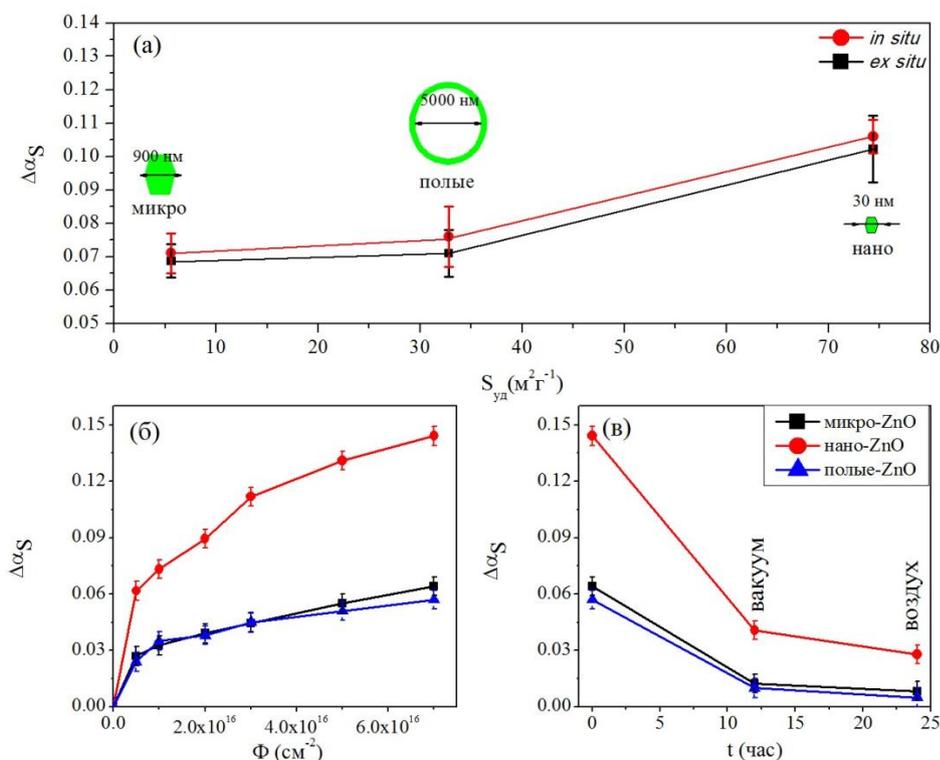


Рисунок 5 – Изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения частиц ZnO с различным размером после облучения протонами 100 кэВ с флюенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (а) и после облучения электронами 50 кэВ с флюенсом до  $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (б). Восстановление интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения в вакууме и на воздухе после облучения электронами (в)

Анализ изменений коэффициента поглощения солнечного излучения от времени выдержки порошков в остаточном вакууме после облучения и на воздухе (рис. 4 (в)) показывает уменьшение  $\Delta\alpha_s$  за счет восстановления дефектов, образовавшихся при облучении. Для нанопорошков величина  $\Delta\alpha_s$  после облучения с выдержкой в вакууме снижается на 86%, для микropорошков – с 0.064 до 0.012, что составляет 81% (разница в процентах). Для полых частиц выдержка в вакууме приводит к высоким релаксационным дефектам около 82%.

Восстановление дефектов в воздухе после воздействия вакуума происходит менее интенсивно, так как большинство дефектов, оставшихся спустя долгое время после облучения в условиях вакуума, уже являются стабильными дефектами и практически не восстанавливаются при атмосферном давлении. Уменьшение значений  $\Delta\alpha_s$  при переносе на воздух имеет следующую последовательность: 54% для нанопорошков, 42% для микropорошков, 90% для полых частиц. Из этих данных следует, что

наибольшее восстановление (в относительных процентах) исходных оптических свойств происходит у полых частиц.

Из анализа спектров  $\Delta\rho_E$  *in situ* микропорошков оксида цинка, облученных электронами, с учетом полученных значений полос поглощения и их природы следует, что межузельные ионы цинка  $Zn_i^{\cdot}$  и вакансии цинка  $V_{Zn}^{\cdot}$  вносят основной вклад в поглощение, обусловленное свободными носителями заряда и центрами поглощения, связанными с сорбированными газами в ближней ИК-области. Выдержка в остаточном вакууме приводит к исчезновению поглощения, вызванного свободными носителями заряда, а интенсивность полос  $Zn_i^{\cdot}$  и  $V_{Zn}^{\cdot}$  уменьшается на 67% и 48%. Разложение спектров наночастиц оксида цинка на элементарные полосы показало, что поглощение здесь связано в основном с  $Zn_i^{\cdot}$  и  $V_O^{\cdot\cdot}$  и центрами поглощения межузельных кислородных и гидроксильных групп на фоне низкого поглощения свободными носителями заряда. Воздействие остаточных наночастиц оксида цинка в вакууме снижает концентрацию центров поглощения во всем диапазоне спектра. Для центров поглощения  $Zn_i^{\cdot\cdot}$ ,  $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$ ,  $V_{Zn}^{\cdot}$  они восстанавливаются путем сравнения с необлученными образцами, что приводит к отрицательным значениям спектров наведенного поглощения. Концентрация дефектов  $Zn_i^{\cdot}$  и  $V_O^{\cdot\cdot}$  снижается на 72% и 74%. Восстановление дефектов в ближней инфракрасной области около 45-50%. В полых частицах при электронном облучении в основном центры поглощения связаны с  $Zn_i^{\cdot}$ , а также со свободными носителями заряда. В полых частицах из-за развитой поверхности индуцируются группы гидроксикислот, как это наблюдается в наночастицах. Выдержка в остаточном вакууме приводит к их снижению на 85%, концентрация свободных носителей также снижается на 90%. Концентрация дефектов в катионной подрешетке уменьшается на 50-60% или отжигается – когда интенсивность идет в отрицательную область. Во всех спектрах обнаружен прогиб в области малых интенсивностей для комплексных дефектов и дефектов, связанных с анионной подрешеткой. Концентрация таких дефектов при электронном облучении выше в наноструктурированных материалах по сравнению с микрочастицами. Это может быть связано с наличием высокого содержания кислорода внутри полых частиц и избытком кислорода в наночастицах из-за их высокой нестехиометрии.

Образование и разделение носителей заряда при облучении ускоренными протонами может происходить при образовании межузельного цинка и кислорода. Многочисленные выбитые атомы могут вызвать каскад атомных столкновений. В результате отсутствует равновесное и неоднородное распределение точечных дефектов: в центре преобладают вакансии, на периферии – межузельные атомы. Для наноструктурированных частиц при высоких энергиях падающих частиц обычно только небольшая

часть энергии снаряда передается наносистеме, в отличие от случая облучения объемных систем, когда вся энергия в конечном итоге рассеивается в образце. Следующим этапом является восстановление дефектов, т.е. взаимная рекомбинация вакансий и межузельных атомов, приводящая к исчезновению обоих точечных дефектов. Одновременно происходят и другие процессы, такие как захват вакансий порами и дислокациями не вакансинного типа, поглощение межузельных атомов дислокациями, объединение вакансий в комплексы.

На рисунке 6 представлены модели объемных и полых частиц ZnO, построенные с использованием комплекса GEANT4. В таблице 1 приведены выходные данные расчетной модели. Из полученных данных следует, что в полых частицах образуется на порядок меньше, чем в объемных частицах, количество первично выбитых атомов, что обуславливает меньшую концентрацию радиационных дефектов в них.

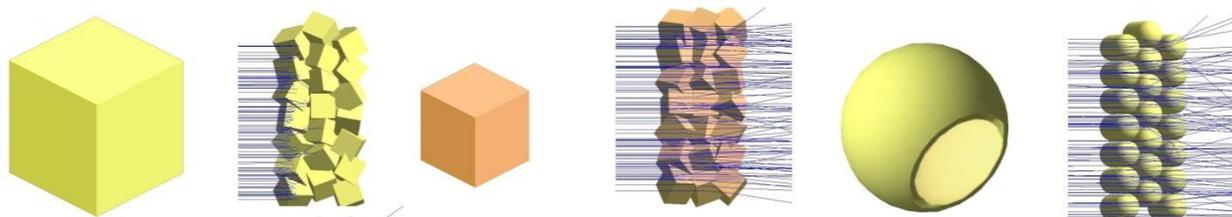


Рисунок 6 – Модели микро-, нано- и полых частиц ZnO, и результаты воздействия на их ансамбли, протонов с энергией 100 кэВ, построенных в GEANT4

Таблица 1 – Расчетные значения концентрации первично выбитых атомов для различных типов частиц

Тип частицы	Концентрация первично выбитых атомов, см <sup>-3</sup>
микрочастицы	$15.9 \times 10^5$
наночастицы	$8.75 \times 10^5$
полые частицы	$1.63 \times 10^5$

На рисунке 7 представлены модели динамики радиационных дефектов в оксиде цинка, построенные в LAMMPS с использованием потенциала Терсоффа [32]. Изображения рассматриваемых дефектов представлены в срезе кристаллической структуры ZnO. Для визуальной наглядности, в случаи с вакансиями был применен анализ Вороного с построением полиэдров. Полученные результаты энергий образования структурных дефектов имеют следующие значения эВ:  $V_{Zn} - 2.86$ ,  $V_O - 2.34$ ,  $Zn_i - 3.27$ ,  $O_i - 2.41$ ,  $V_{Zn+O} - 5.63$ , «антистукнутый» дефект – 23.76, тройной дефект – 11.48. Полученные значения, соотносятся с экспериментальными данными, что в свою очередь демонстрирует хорошее приближение аналитического потенциала Терсоффа для оксида цинка.

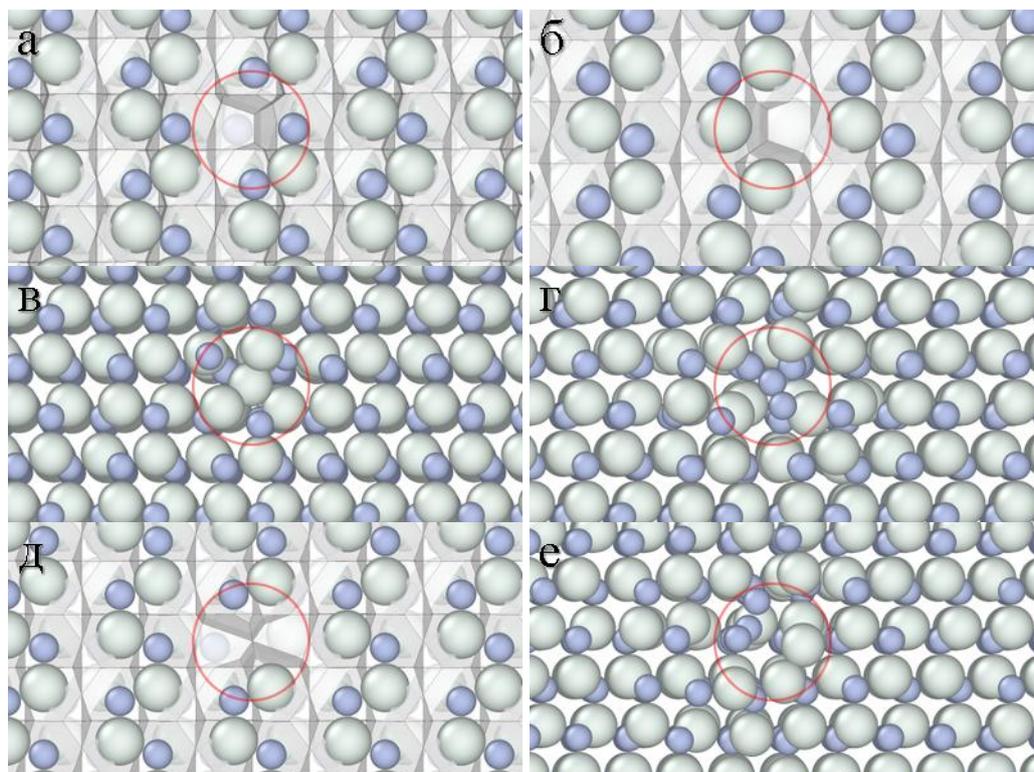


Рисунок 7 – Структурные дефекты в оксиде цинка: а – вакансия по цинку; б – вакансия по кислороду; в – межузельный цинк; г – межузельный кислород; д – бивакансия; е – «антиструктурный» дефект

Общий вывод состоит в том, что облучение протонами и электронами частиц оксида цинка различной формы приводит к образованию радиационных дефектов, концентрация которых увеличивается с увеличением удельной поверхности частиц и наличием исходных дорадиационных дефектов. Из этой серии объектов могут выпадать полые частицы, поскольку в них отсутствует материал внутри частиц, следовательно, будет образовано меньше радиационных дефектов. Значительный вклад в низкую деградацию может оказывать восстановление дефектов сразу после облучения в тонком слое материала. Образовавшиеся вакансии взаимодействуют с межузельными дефектами, что приводит к уменьшению концентрации остаточных дефектов. Однако явный характер стабильности оптических свойств полых частиц можно оценить на основе вычислительных методов, в которых можно комбинировать степень обогащения O или Zn таких структур, выявить закономерности и энергии миграции разных типов дефектов.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования оптических свойств и радиационной стойкости полых двуслойных частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>.

На рисунке 8 (а) представлена область, анализируемая энергодисперсионным рентгеновским методом, из которой следует, что полученные двуслойные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> имеют сферическую

форму со средним размером от 800 до 1200 нм, часть из которых образует агломераты. Вероятно, связанные между собой аморфной фазой диоксида кремния. Изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 8 (б)), подтверждают предположение о формировании полых сферы, о чем свидетельствует низкий контраст цвета в центре частицы по сравнению с периферией. При детальном рассмотрении изображения можно различить структуры, напоминающие оболочки с толщинами 30-70 нм. Первая оболочка - характеризует образование полых частицы оксида цинка, вторая слой диоксида кремния.

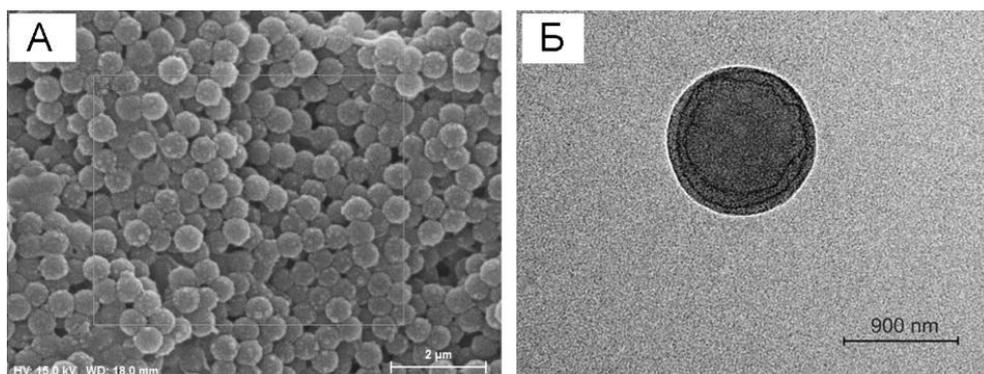


Рисунок 8 – РЭМ (а) и ТЭМ (б) изображения двуслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>

Элементный анализ демонстрирует наличие в полученных частицах кислорода, цинка и кремния, и отсутствие посторонних органических примесей в виде углерода и азота (рис. 9 (а)). Рентгенофазовый анализ свидетельствует (рис. 9 (б)) о формировании дополнительных фаз ZnSiO<sub>3</sub> и Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в полых частицах ZnO/SiO<sub>2</sub> помимо основной фазы ZnO и широкого гало в районе 20°, определяющих наличие аморфной фазы. Наличие метасиликатных фаз говорит о химическом способе связи поверхностного слоя диоксида кремния и внутреннего слоя оксида цинка.

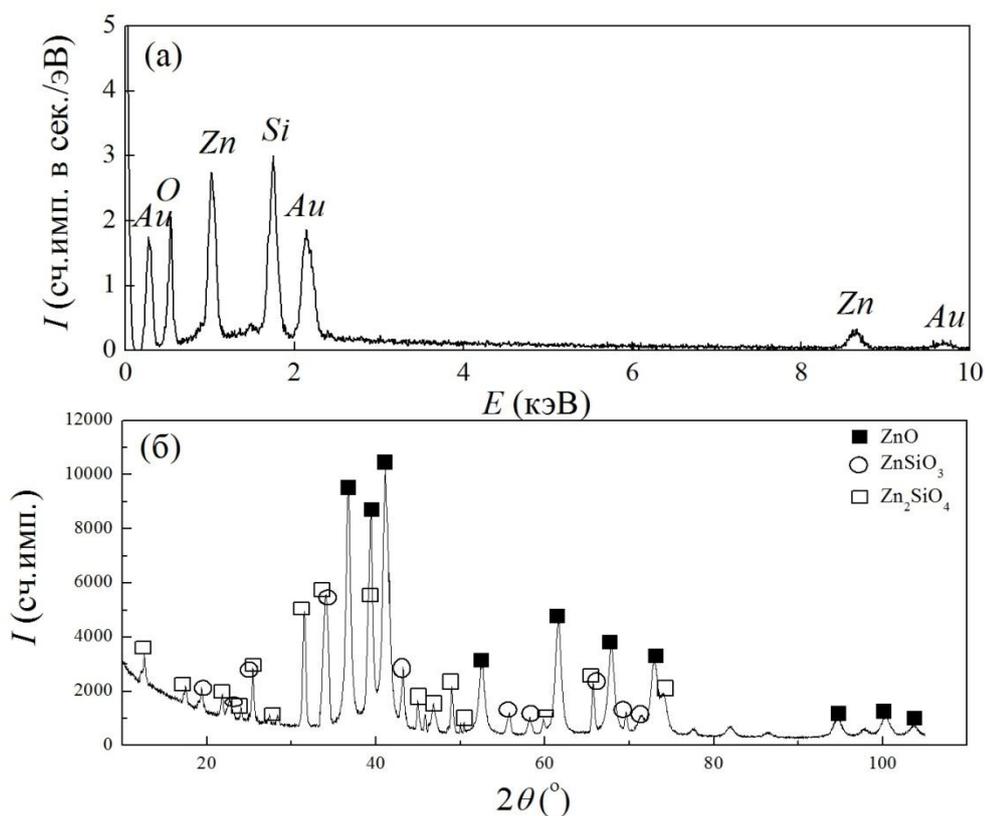


Рисунок 9 – ЭДС спектр двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> (а). Рентгенограмма двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> (б)

На рисунке 10 изображены модели двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> в условиях воздействия распределённого пучка протонов энергией 100 кэВ. Результаты численных расчётов воздействия радиационного излучения на ансамбль двуслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> дают следующие значения для общего количества первично выбитых атомов при прохождении пучка протонов с флюенсом  $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$  равное  $4.65 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ , что является более эффективным по сравнению с результатами для микрочастиц.

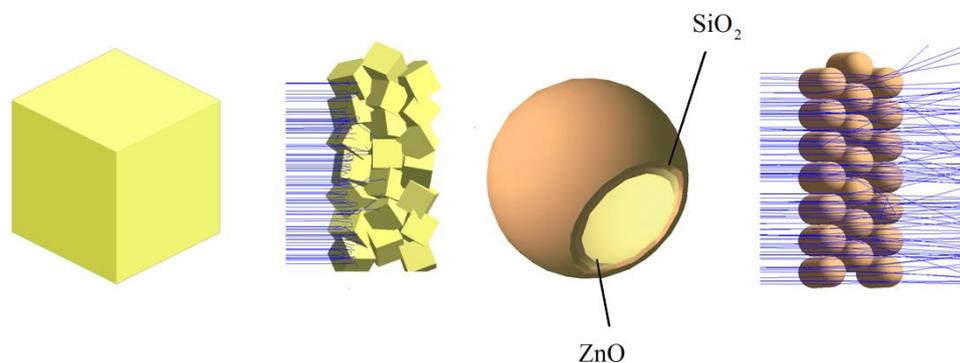


Рисунок 10 – Модели микрочастицы ZnO, двуслойной полый частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> и результаты воздействия на их ансамбль протонов с энергией 100 кэВ, построенных в GEANT4

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 11), что коэффициент отражения в видимой областях достигает 90 % для полых частиц  $ZnO/SiO_2$  и микрочастиц  $ZnO$ . Отражательная способность полых частиц выше, чем у объемных микрочастиц оксида цинка в области от 200 до 400 нм, что обусловлено присутствием аморфной фазы  $SiO_2$  обладающей ярко выраженными диэлектрическими свойствами и большой шириной запрещенной зоны. Вероятно, что увеличение отражательной способности синтезированных частиц в УФ-области определяется присутствием фазы  $Zn_2SiO_4$ , которая согласно литературным данным имеет высокий коэффициент отражения в этой области. В ближней ИК-области коэффициент отражения  $\rho$  порошков оксида цинка существенно меньше синтезированных образцов, разность значений достигает 5-10%, и определяется высокой концентрацией свободных носителей заряда и хемосорбированных газов в оксиде цинка.

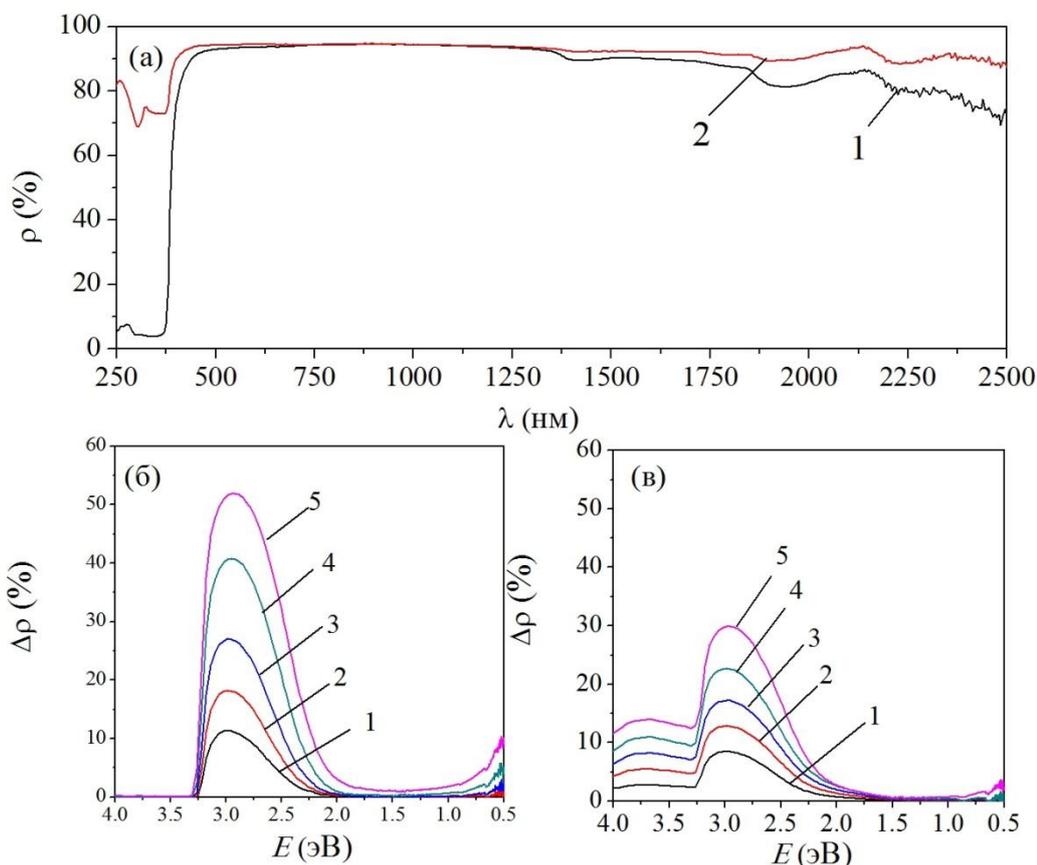


Рисунок 11 – Спектры диффузного отражения микрочастиц  $ZnO$  (1) и двухслойных полых частиц  $ZnO/SiO_2$  (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц  $ZnO$  (б) и двухслойных полых частиц  $ZnO/SiO_2$  (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флюенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Из спектров приведенного поглощения после облучения протонами ( $\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$ ) с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (рис. 11 (б,в)) объемных

и полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для микрочастиц ZnO характерны полосы поглощения с высокой интенсивностью в области от 2 до 3.2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительная. Двухслойные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> имеют практически в 2 раза меньшую интенсивность в области от 2 до 3.2 эВ, по сравнению с микрочастицами, но в коротковолновой области регистрируется увеличение интенсивности полос поглощения с максимумом вблизи 3.7 эВ, которая составляет 12 %.

Интегральная полоса наведенного поглощения после облучения протонами порошков ZnO с зернами микронных размеров с учетом известных значений энергии полос поглощения собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах, следует, что основной вклад в поглощение вносят междоузельные ионы цинка  $Zn_i^+$ , кислородные вакансии  $VO^{\cdot}$ , вакансии цинка  $V_{Zn}^{\cdot}$  и  $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$ . Как для микрочастиц, так и для полых частиц, полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ имеют малую интенсивность. Эти полосы обусловлены междоузельным кислородом  $O_i^{\cdot}$  и  $O_i^X$  и вакансиями кислорода  $V_O^X$ .

Для двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> центрами поглощения, помимо радиационных дефектов в оксиде цинка, могут быть центры поглощения, связанные с индуцированными дефектами в диоксиде кремния. Так в низкоэнергетической области спектра полосы поглощения могут быть обусловлены пероксидными группами  $\equiv Si-O-O-Si \equiv$  (3.8 эВ), диоксисилановыми группами  $(\equiv Si-O)_2 Si(O_2)$  (3 эВ), пероксидными радикалами  $(\equiv Si-O-O\cdot)$ , немостиковым кислородом  $(\equiv Si-O\cdot)$  и междоузельным кислородом, поглощающие в области от 2 до 1 эВ. В высокоэнергетической области спектра поглощения определяется поверхностными центрами  $E'_{s1}$ ,  $E'_{s2}$  и  $E'_{s3}$ , которые локализованы на атомах трех координированного кремния с неспаренным электроном  $(\equiv Si\cdot)$ . Большое количество оборванных связей в аморфном кремнии приводит к образованию большого количества вакансий по кислороду, способных захватывать термализованные протоны с образованием  $E'_{\beta}$ -центров. Вероятно, в полых частицах ZnO/SiO<sub>2</sub> могут присутствовать центры поглощения в подрешетке метасиликатов цинка (ZnSiO<sub>3</sub> и Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) поглощающие в видимой области спектра.

Из полученных расчетов значения  $\Delta\alpha_S$  после воздействия протонами с энергией 100 кэВ флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  для полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> составляет 0.048, для микрочастиц ZnO – 0.067. Следовательно, для полых частиц радиационная стойкость по значениям  $\Delta\alpha_S$  выше на 28 % по сравнению с порошками ZnO. Указанные выше порошки полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>, судя по  $\Delta\alpha_S$  и интенсивности полос  $\Delta\rho$ , обладают большей радиационной стойкостью. Эффект увеличения радиационной стойкости

полых частиц  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  может быть обусловлен: высокой удельной поверхностью частиц, которая является стоком радиационных дефектов; наличием защитного аморфного слоя  $\text{SiO}_2$  на поверхности микросфер  $\text{ZnO}$ , которые приводят к уменьшению концентрации центров поглощения в  $\text{ZnO}$ , обуславливающих поглощение в видимом диапазоне спектра.

В среде LAMMPS построена структура  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{ZnO}$  имеющая сложный гибридный потенциал взаимодействия. Проведено моделирование воздействия протонов. Рассмотрена динамика отдельных структурных дефектов в условиях комплексной кристаллической структуры.

Установлено, что двухслойные полые частицы  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  обладают большей радиационной стойкостью к воздействию протонов по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров. Более высокая радиационная стойкость при облучении протонами полых частиц по сравнению с микропорошками обусловлена релаксацией первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц и малыми ионизационными потерями.

**В пятой главе** представлены результаты исследования оптических свойств и радиационной стойкости полых двухслойных частиц  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ .

На рисунке 12 (а) представлена область, анализируемая энергодисперсионным рентгеновским методом, из которой следует, что полученные двухслойные полые частицы  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  имеют рыхлую сферическую форму со средним размером от 14 до 19 мкм, часть из которых образует агломераты. Схожие сцепления также наблюдались у полых частиц  $\text{ZnO}$ . Изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 12 (б)), подтверждают предположение о формировании рыхлых полых частиц, что более отчетливо наблюдается у верхней правой частицы. При детальном рассмотрении изображения можно различить структуры, напоминающие оболочки с толщинами 260-330 нм. Первая оболочка характеризует образование полый частицы диоксида кремния, вторая слой оксида цинка.

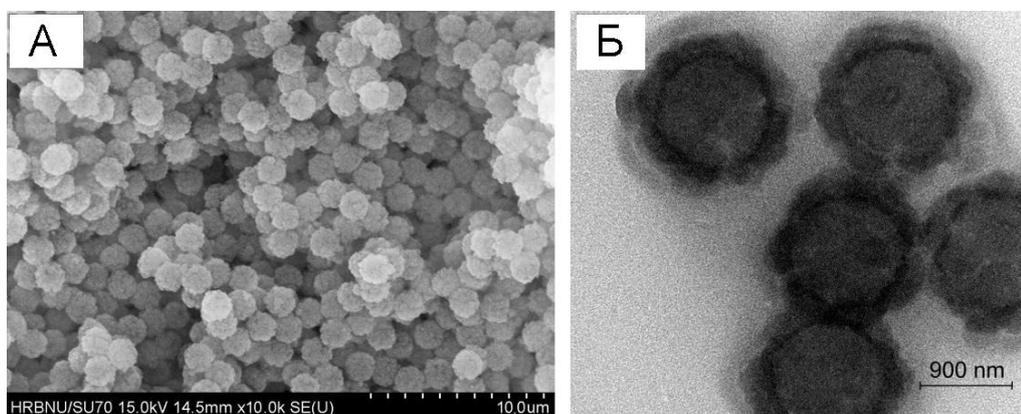


Рисунок 11 – РЭМ (а) и ТЭМ (б) изображения двухслойных полых частиц  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$

Элементный анализ демонстрирует наличие в полученных частицах кислорода, цинка и кремния, и отсутствие посторонних органических примесей в виде углерода и азота (рис. 13 (а)). Рентгенофазовый анализ свидетельствует (рис. 13 (б)) о формировании дополнительных фаз  $ZnSiO_3$  и  $Zn_2SiO_4$  в полых частицах  $SiO_2/ZnO$  помимо основной фазы  $ZnO$  и широкого гало в районе  $20^\circ$ , определяющих наличие аморфной фазы. Наличие метасиликатных фаз говорит о химическом способе связи поверхностного слоя оксида цинка и внутреннего слоя диоксида кремния.

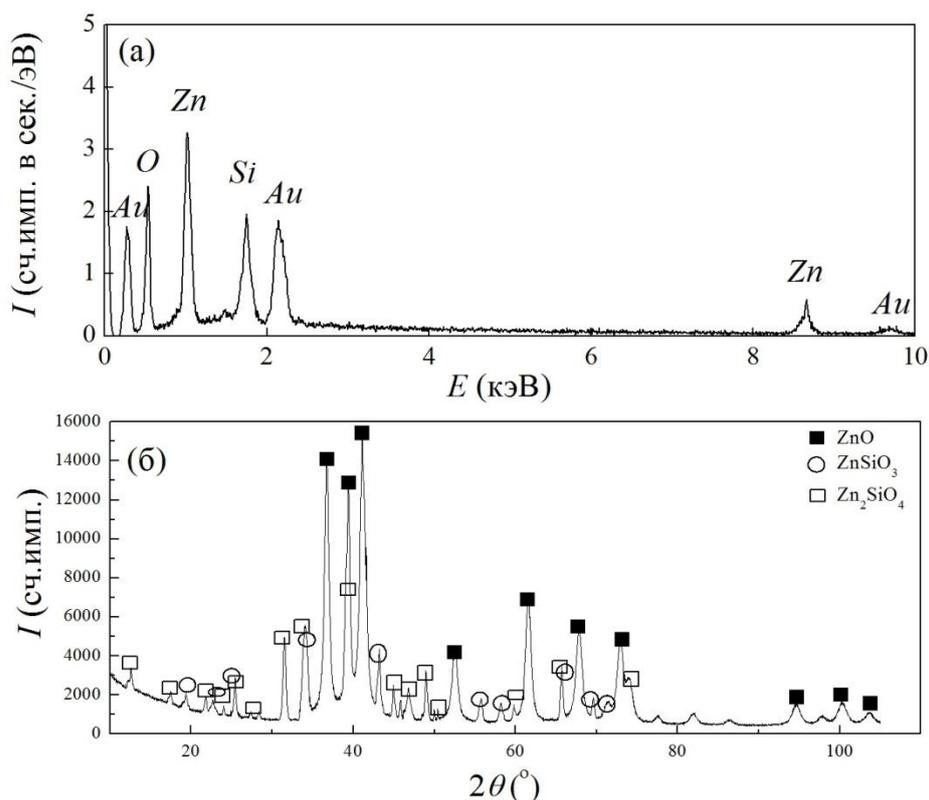


Рисунок 13 – ЭДС спектр двухслойных полых частиц  $SiO_2/ZnO$  (а) Рентгенограмма двухслойных полых частиц  $SiO_2/ZnO$  (б)

На рисунке 14 изображены модель двухслойных полых частиц  $SiO_2/ZnO$  в условиях воздействия распределённого пучка протонов энергией 100 кэВ. Результаты численных расчётов воздействия радиационного излучения на ансамбль двуслойных полых частиц  $SiO_2/ZnO$  дают следующие значения для общего количества первично выбитых атомов при прохождении пучка протонов с флюенсом  $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$  равное  $4.13 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ , что также является более эффективным по сравнению с результатами для микрочастиц.

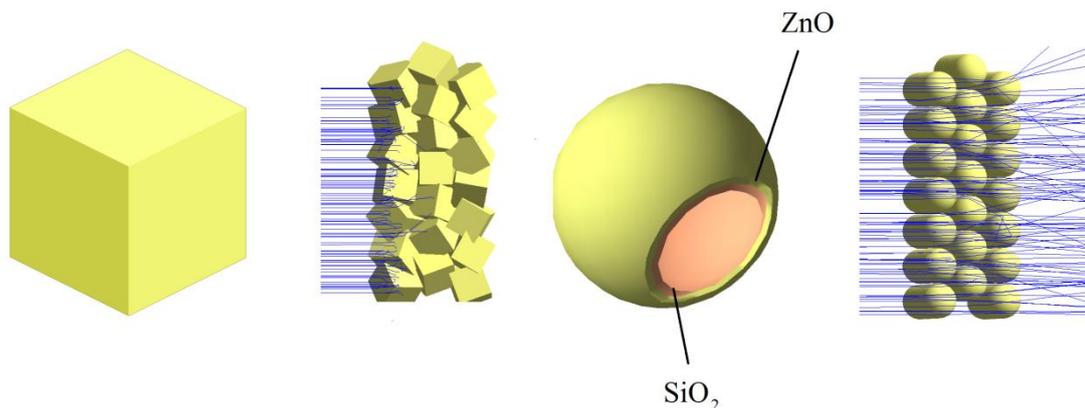


Рисунок 14 – Модели микрочастицы ZnO, двуслойной полый частицы SiO<sub>2</sub>/ZnO и результаты воздействия на их ансамбль протонов с энергией 100 кэВ, построенных в GEANT4

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 15), что коэффициент отражения в видимой областях достигает 90 % для полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO и микрочастиц ZnO. Отражательная способность полых частиц выше, чем у объемных микрочастиц оксида цинка, но ниже чем у полых ZnO/SiO<sub>2</sub> частиц в области от 200 до 400 нм, что также обуславливается присутствием аморфной фазы SiO<sub>2</sub> обладающей ярко выраженными диэлектрическими свойствами и большой шириной запрещенной зоны. Вероятно, что увеличение отражательной способности синтезированных частиц в УФ-области определяется присутствием фазы Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, которая как уже было сказано имеет высокий коэффициент отражения в этой области. В ближней ИК-области коэффициент отражения  $\rho$  порошков оксида цинка существенно меньше синтезированных образцов, разность значений достигает 2-15% и определяется высокой концентрацией свободных носителей заряда, и хемосорбированных газов в оксиде цинка.

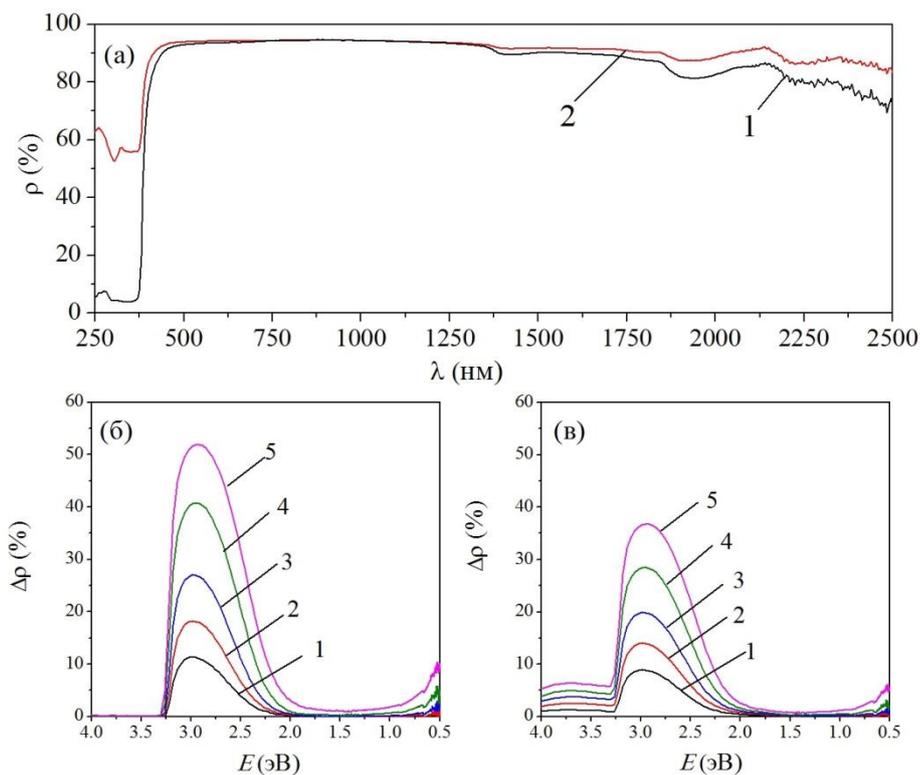


Рисунок 15 –Спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (1) и двухслойных полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO (2) (а). Разностные спектры диффузного отражения микрочастиц ZnO (б) и двухслойных полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO (в) после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флюенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Из спектров приведенного поглощения после облучения протонами  $\Delta\rho_\lambda$  с энергией 100 кэВ флюенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (рис. 15 (б,в)) объемных и полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для микрочастиц ZnO характерны полосы поглощения с высокой интенсивностью в области от 2 до 3.2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительная. Двухслойные полые частицы SiO<sub>2</sub>/ZnO имеют примерно в 1/4 раза меньшую интенсивность в области от 2 до 3.2 эВ, по сравнению с микрочастицами, но в коротковолновой области регистрируется увеличение интенсивности полос поглощения с максимумом вблизи 3.6 эВ, которая составляет порядка 6 %.

Интегральная полоса приведенного поглощения после облучения протонами порошков ZnO с зернами микронных размеров с учетом известных значений энергии полос поглощения собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах, следует, что основной вклад в поглощение вносят аналогичные дефекты оксида цинка и диоксида кремния, рассмотренные ранее в главе 4.

Из полученных расчетов значения  $\Delta\alpha_S$  после воздействия протонами с энергией 100 кэВ флуенсом  $5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> для полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO составляет 0.053, для микрочастиц ZnO – 0.067. Следовательно, для полых частиц радиационная стойкость по значениям  $\Delta\alpha_S$  выше на 20 % по сравнению с порошками ZnO. Указанные выше порошки полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO, судя по  $\Delta\alpha_S$  и интенсивности полос  $\Delta\rho$ , обладают большей радиационной стойкостью. Эффект увеличения радиационной стойкости полых частиц SiO<sub>2</sub>/ZnO может быть обусловлен: высокой удельной поверхностью частиц, которая является стоком радиационных дефектов.

В среде LAMMPS построена структура ZnO/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> имеющая сложный гибридный потенциал взаимодействия. Проведено моделирование воздействия протонов. Рассмотрена динамика отдельных структурных дефектов в условиях комплексной кристаллической структуры.

Установлено, что двухслойные полые частицы SiO<sub>2</sub>/ZnO обладают большей радиационной стойкостью к воздействию протонов по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров и полыми частицами ZnO/SiO<sub>2</sub>. Более высокая радиационная стойкость при облучении протонами полых частиц по сравнению с микропорошками обусловлена релаксацией первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц и малыми ионизационными потерями.

### **Заключение**

Исходя из приведенных данных, можно сделать следующие выводы:

1. Проведены исследования структуры, спектров диффузного отражения микро-, наночастиц и синтезированных полых, двухслойных полых частиц.

2. Установлены закономерности изменения концентрации собственных точечных дефектов, концентрации свободных электронов и хемосорбированных газов на поверхности микро-, нано частиц и синтезированных полых, двухслойных полых частиц при облучении протонами и электронами. Предложены механизмы взаимодействия ускоренных протонов с полыми и двухслойными полыми частицами и механизмы образования радиационных дефектов.

3. Установлено, что радиационная стойкость к воздействию протонов и электронов с энергией до 100 кэВ у полых микрочастиц ZnO выше по сравнению с объемными микро- и наночастицами, что обусловлено что обусловлено меньшей концентрацией центров поглощения, связанных с междоузельным цинком и вакансиями по кислороду, поглощающих в видимой области спектра.

4. Радиационная стойкость к воздействию протонов с энергией до 100 кэВ у полых двуслойных частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> больше по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров, что обусловлено потерями энергии в поверхностном слое силиката цинка и диоксида кремния.

5. Показано, что воздействие протонов с энергией 100 кэВ на полые двуслойные частицы SiO<sub>2</sub>/ZnO приводит к меньшей деградации оптических свойств по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров, что обусловлено релаксацией первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц и малыми ионизационными потерями.

### **Библиографический список:**

1) Шамаев А.М., Озерский М.Д. Разработка методики по оценке радиационной стойкости терморегулирующих покрытий космических аппаратов функционирующих на геостационарных орбитах / А.М. Шамаев, М.Д. Озерский // В сборнике: Инновационные аспекты социально-экономического развития региона. Сборник статей по материалам участников VI ежегодной научной конференции аспирантов «МГОТУ». – 2015. – С. 419-425.

2) Черкашина, Н.И. Модифицированные нановолокна для терморегулирующих покрытий / Н.И. Черкашина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 8-2 (39). – С. 91-95.

3) Шамаев, А.М. Прогнозирование изменения оптических характеристик терморегулирующих покрытий в процессе эксплуатации КА / А.М. Шамаев // В сборнике: Инновационные аспекты социально-экономического развития региона. Сборник статей по материалам участников V ежегодной научной конференции (аспирантов ФТА). – 2014. – С. 612-621.

4) Кондрашов, Э.К., Веренинова, Н.П. Терморегулирующие лакокрасочные покрытия класса «солнечный отражатель» / Э.К. Кондрашов, Н.П. Веренинова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2020. – № 2. – С. 24-28.

5) Kiomarsipour N., Razavia R.S., Ghani K. Improvement of space-craft white thermal control coatings using the new synthesized Zn-MCM-41 pigment / N. Kiomarsipour, R.S. Razavia, K. Ghani // Dyes and Pigments. – 2013. – V. 96. – P.403–406.

6) Singh S.C. Zinc oxide nanostructures. synthesis, characterizations and device applications // Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing. – 2013- V.3. – P.1-28.

7) Михайлов, М.М. Способы повышение фото- и радиационной стойкости пигментов и терморегулирующих покрытий космических

аппаратов // В сборнике: Актуальные вопросы проектирования автоматических космических аппаратов для фундаментальных и прикладных научных исследований. Посвящается 80-летию Акционерного общества «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина». – 2017. – С. 196-202.

8) Нещименко, В.В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.В. Нещименко; ТГУ. – Томск, 2017. – 273 с.

9) Optical radiation stability of ZnO hollow particles December 2018 *Nanoscale* V. V. Neshchimenko Chundong Li M. M. Mikhailov Jinpeng Lv.

10) Михайлов М.М., Нещименко В.В., Юрьев С.А. Отличительные особенности спектров отражения и радиационной стойкости покрытий, изготовленных на основе порошков ZnO, модифицированных наночастицами SiO<sub>2</sub> // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – № 96. – С. 78–82.

11) Чирская, Н.П. Математическое моделирование взаимодействия космических излучений с гетерогенными микроструктурами: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.20, 01.04.16 / Н.П. Чирская; МГУ. – Москва, 2014. – 129 с.

12) Consolandi, C. Displacement damage induced by cosmic rays in silicon devices using Geant 4 toolkit for space applications // *Universit`a degli studi di milano - Bicocca*. – 2010. – С. 192.

13) Li, Y. Geant 4 simulation of proton displacement damage in GaAS / Y. Li, B. Kou, Y. Zhao, C. He, Q. Yu // *Yuanzineng Kexue Jishu/Atomic Energy Science and Technology*. – 2018. – № 52(10), – С. 1735-1739.

14) Абраимов В.В., Негода А.А., Колыбаев Л.В. // *Космическая наука и технология*. – 1995. – Т. 1. – № 2–6, – С. 76.

15) Guzzi, M. Neutron irradiation effects in quartz: optical absorption and electron paramagnetic resonance / M. Guzzi, F. Pio, G. Spinolo, Azzoni C.B. Vedda, A. Paleari // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1992. – V.4. – P. 8635-8648.

16) Hosono, H. Experimental evidence for the Si-Si bond model of the 7.6-eV band in SiO<sub>2</sub> glass / H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai, K. Arai // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 44. – P.12043-12045

17) Zatsepina, A.F. Electron-emission activity of defects in surface layers of crystalline and vitreous silica / A.F. Zatsepina, V.S. Kortova, D.Y. Biryukova // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2002. – V. 157. – P. 595-601.

18) Boscaino, R. ESR and PL centers induced by gamma rays in silica / R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone // *Nucl. Instr. and Meth. B*. – 1996. – V. 116. – P. 373-377.

- 19) Skuja, L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – V. 239. – P. 16-48.
- 20) Vaccaro, L. Bright Visible Luminescence in Silica Nanoparticles / L. Vaccaro, A. Morana, V. Radzig, M. Cannas // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V.115. – P.19476-19481.
- 21) Nishikawa, H. Kinetics of enhanced photogeneration of E centers in oxygen-deficient silica / H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Ohki // *J. of Non-cryst. Solids*. – 1994. – V. 179. – P. 179-184.
- 22) Pantelides, S.T. The E' center and oxygen vacancies in SiO<sub>2</sub> / S.T. Pantelides, Z.-Y. Lu, C. Nicklaw, T. Bakos, S.N. Rashkeev, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – V. 354. – P. 217-223.
- 23) Griffiths, J.H.E. Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz / J.H.E. Griffiths, J. Owen, I.M. Ward // *Nature*. – 1954. – V. 173. – P.439-442
- 24) Radtsig, V.A. Hydrogenation of the silanone groups ( $\equiv\text{Si-O}$ )<sub>2</sub>Si=O. Experimental and quantum-chemical studies / V.A. Radtsig, I.N. Senchenya // *Russ. Chem. Bull*. – 1996. – V.45. – P. 1849-1856.
- 25) Griscom, D.L. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: atomic chlorine, delocalized centers, and triplet state / D.L. Griscom, E.J. Friebele // *Phys. Rev. B*. –1986. – V.34. – P.7524-7533.
- 26) Neshchimenko, V.V., Li, C.D., Mikhailov, M.M., Dudin, A.N. // *Phys. Technol. Nanostr. Mater*. – 2018. – V. IV. – P. 338.
- 27) Agostinelli S., Allison J., Amako K., Apostolakis J., Araujo H., Arce P., Asai M., Axen D., Banerjee S., Barrand G., Behner F., Bellagamba L., Boudreau J., Broglia L., Brunengo A., Burkhardt H., Chauvie S., Chuma J., Chytracsek R., Cooperman G. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2003. – V. 506. – P. 250.
- 28) Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. – 2016. – V. 835. – P. 186.
- 29) Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – № 117. – C. 1-19. Software available at <http://lammmps.sandia.gov/>
- 30) Kiomarsipour, N. Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment // N. Kiomarsipour, R.S. Razavi, K. Ghani, M. Kioumarsipour / *Appl. Surf. Sci*. – 2013. – 270. – P. 33–38.
- 31) Burns, D.A., Ciurczak, E.W. *Handbook of Near-Infrared Analysis* // New York: Marcel Dekker Inc. – 2nd edn. – 2001. – P. 431–433.
- 32) Tersoff, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V.38. – P.9902-9905.