

УДК 535.34:544.032.6

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СОЛНЦА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-, СУБМИКРО- И НАНОПОРОШКОВ ZnO

© 2025 г. И. В. Верхотурова<sup>а, \*</sup>, В. В. Нешименко<sup>а, \*\*</sup>, М. М. Михайлов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Амурский государственный университет, Благовещенск, 675000 Россия

<sup>б</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: [rusia@mail.ru](mailto:rusia@mail.ru)

\*\*e-mail: [vItaIy@mail.ru](mailto:vItaIy@mail.ru)

Поступила в редакцию 15.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Исследовали спектры диффузного отражения порошков ZnO с частицами различных размеров после облучения электромагнитным излучением Солнца. Использовали порошки ZnO высокой степени чистоты, средний размер частиц в различных образцах составил от 800 до 3000 нм (микropорошки), от 100 до 300 нм (субмикropорошки) и 20–50 нм (нанопорошки). Облучение исследуемых порошков электромагнитным излучением Солнца проводили в течение 2, 5, 10 и 15 ч. Результаты исследований показали, что отражательная способность поверхности микropорошков оксида цинка в области длин волн от 200 до 2000 нм выше, чем у субмикро- и нанопорошков. Вклад в формирование интегральной полосы поглощения, ответственной за деградацию оптических свойств микро- и нанопорошков ZnO, дают наведенные дефекты катионной подсистемы, субмикropорошков — дефекты анионной подсистемы и акцепторно-донорные пары. Примерно одинаковая интенсивность полос поглощения дефектов субмикropорошков ZnO объясняет малое значение изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения у данного типа образцов. Это объясняет более высокую радиационную стойкость субмикropорошков оксида цинка к действию квантов солнечного спектра при одинаковых условиях облучения.

**Ключевые слова:** оксид цинка, микрочастицы, субмикрочастицы, наночастицы, оптические свойства, облучение, кванты солнечного спектра.

**DOI:** 10.31857/S1028096025020066, **EDN:** EHIFJN

### ВВЕДЕНИЕ

Длительное воздействие ионизирующего излучения космического пространства на терморегулирующее покрытие космического аппарата приводит к изменению оптических свойств покрытия [1–3]. Ведут исследования по повышению радиационной стойкости оксида цинка, применяемого в качестве пигментов терморегулирующего покрытия, поскольку образование в них радиационных дефектов приводит к образованию дополнительных полос поглощения в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра поглощения, что приводит к росту величины интегрального ко-

эффициента поглощения солнечного излучения и снижению радиационной стойкости покрытия. Исследования проводят по таким направлениям, как модификация частиц оксида цинка наночастицами других оксидов, исследование радиационной стойкости полых частиц оксида цинка, влияние размера и формы частиц оксида цинка на радиационную стойкость [4–8].

Не менее важным является исследование механизмов дефектообразования в оксиде цинка при раздельном и совместном действии (одновременном или последовательном) разных типов ионизирующего излучения и квантов излучения солнечного спектра. Для понимания механизмов

необходимы исследования с имитацией воздействия факторов космического пространства на изменение оптических свойств пигментов при действии одного [6–9] или нескольких факторов [10–12].

Целью настоящей работы являлось проведение сравнительного исследования спектров диффузного отражения микро-, субмикро- и нанопорошков ZnO и их изменений после облучения электромагнитным излучением (ЭМИ) Солнца.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовали порошки ZnO высокой степени чистоты (99.8%), приобретенные в Aladdin Chemistry. Средние размеры частиц исследуемых порошков оксида цинка следующие: в микропорошках — от 800 до 3000 нм; в нанопорошках — 20–50 нм; в субмикропорошках — от 100 до 300 нм (рис. 1). Размер частиц определен методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Helios NanoLab 660. Исследование структуры порошков проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА,  $\text{CuK}_\alpha$ ).

Облучение образцов светом ксеноновой дуговой лампы “ДКСР-3000”, имитирующей спектр излучения Солнца в диапазоне длин волн от 0.2 до 2.1 мкм, и регистрацию спектров диффузного отражения  $\rho_\lambda$  *in situ* осуществляли в установке “Спектр” (Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники) [13]. Облучение проводили в вакууме с интенсивностью излучения 1 эсо (эсо — эквивалент солнечного облучения, 1 эсо = 0.139 Дж/(см<sup>2</sup>·с)) в течение 2, 5, 10 и 15 ч. Регистрацию спектров проводили в диапазоне от 200 до 2000 нм до облучения и после каждого этапа облучения. Расчет интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения выполняли согласно международным стандартам ASTM (E490-00a и E903-96) [14, 15].

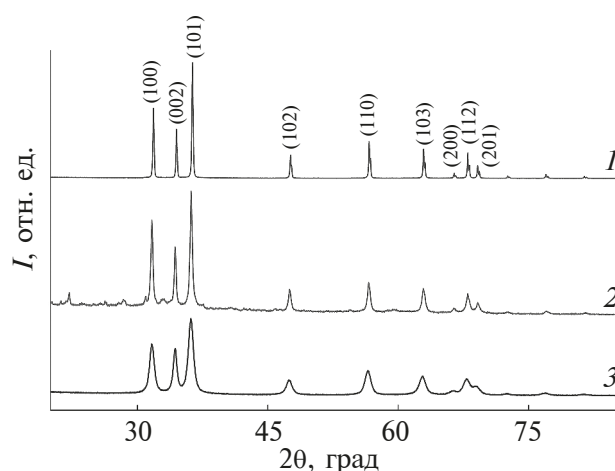


Рис. 2. Дифрактограммы от микро- (1), субмикро- (2) и нанопорошков (3) ZnO. Обозначенные дифракционные максимумы соответствуют гексагональной структуре вюрцита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных РЭМ-изображений установлен средний размер частиц оксида цинка и их форма. Все три типа частиц имеют форму параллелепипедов. Рентгенофазовый анализ показал (рис. 2), что от всех типов исследуемых порошков ZnO регистрируются пики, относящиеся к структуре вюрцита, другие фазы отсутствуют. Таким образом, при исследовании радиационной стойкости ZnO исключено влияние таких факторов, как форма частиц и фаза. При действии только одного вида излучения рассматривали влияние только размера частиц ZnO.

Из спектров диффузного отражения исследуемых необлученных порошков оксида цинка следует (рис. 3), что коэффициент отражения излучения в области длин волн от 400 до 1200 нм составляет порядка 80%. Коэффициенты отражения трех типов порошков в этой области спектра

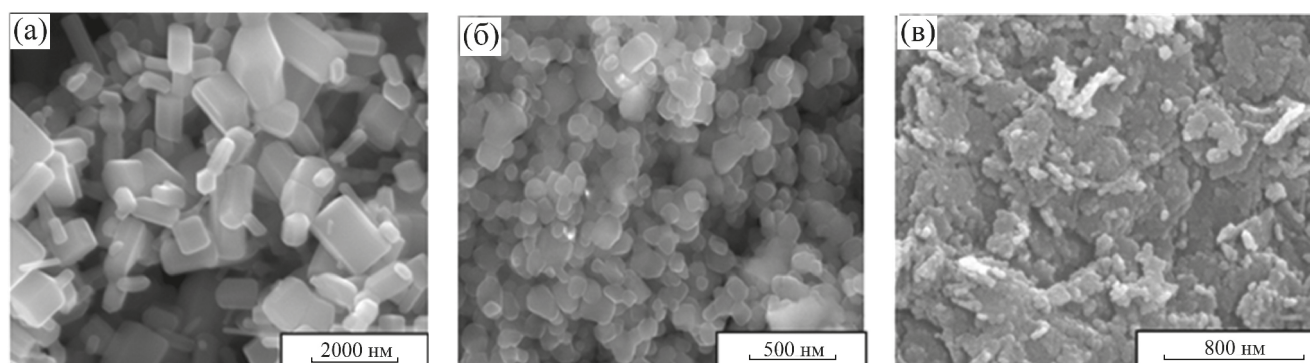


Рис. 1. РЭМ-изображение микро- (а), субмикро- (б) и нанопорошков (в) оксида цинка.

отличаются не более чем на 1%. В ближней ИК-области спектра коэффициент отражения субмикро- и нанопорошков меньше, чем у микропорошков. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения  $a_s$  микропорошками — 0.233, субмикропорошками — 0.248, а нанопорошками — 0.242. Отражательная способность микропорошков в области длин волн излучения от 400 до 2000 нм выше, чем у субмикро- и нанопорошков.

Облучение ЭМИ Солнца приводит к понижению отражательной способности всех трех типов порошков. В области спектра от 400 до 1200 нм коэффициент отражения с увеличением времени облучения уменьшается в пределах 7–13%, в диапазоне от 1200 до 2000 нм его уменьшение доходит до 40% от исходного значения.

Радиационная стойкость пигментов определяется изменением интегрального коэффициента поглощения ( $\Delta a_s$ ), определяемого в диапазоне от 350 до 2000 нм. Изменения интегрального коэффициента поглощения субмикропорошков, рассчитываемые по разностным спектрам диффузного отражения в зависимости от времени облучения ЭМИ Солнца (рис. 4), небольшие по сравнению с микро- и нанопорошками. Это свидетельствует о более высокой радиационной стойкости субмикропорошков к действию квантов солнечного спектра, по сравнению с двумя другими типами порошков оксида цинка. Изменение коэффициента поглощения оксида цинка вызвано образованием наведенных центров поглощения.

Из сравнения разностных спектров диффузного отражения микро- и нанопорошков оксида цинка после облучения ЭМИ при разном времени воздействия (рис. 5) следует, что воздействие квантов солнечного спектра приводит к образованию схожих интегральных полос наведенного поглощения в УФ- и видимой областях спектра. Облучение приводит к образованию в спектрах микро- и нанопорошков двух пиков, интенсивность которых изменяется со временем воздействия. Интенсивность пика с максимумом на 2.95 эВ с увеличением времени воздействия возрастает как у микро-, так и у нанопорошков. Интенсивность пика с максимумом на 3.15 эВ у микропорошков с увеличением времени облучения от 2 до 10 ч возрастает, при воздействии ЭМИ в течение 15 ч этот пик пропадает. У нанопорошков второй пик с максимумом на 3.2 эВ не четко проявляется при минимальном времени облучения, при увеличении времени его интенсивность возрастает, и он становится более выраженным при 15 ч облучения. Резкое повышение интенсив-

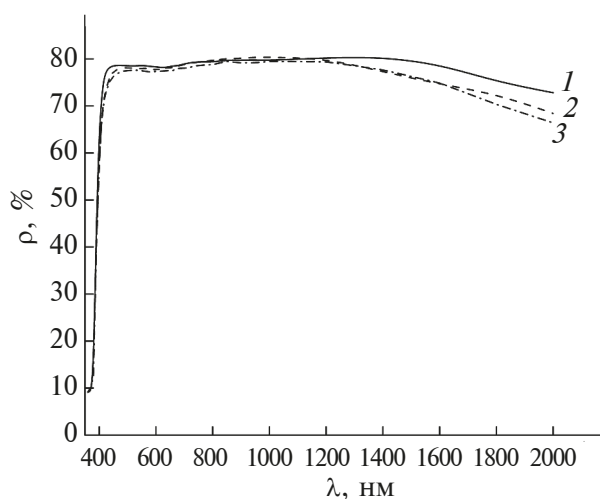


Рис. 3. Спектры диффузного отражения микро- (1), nano- (2) и субмикропорошков (3) ZnO.

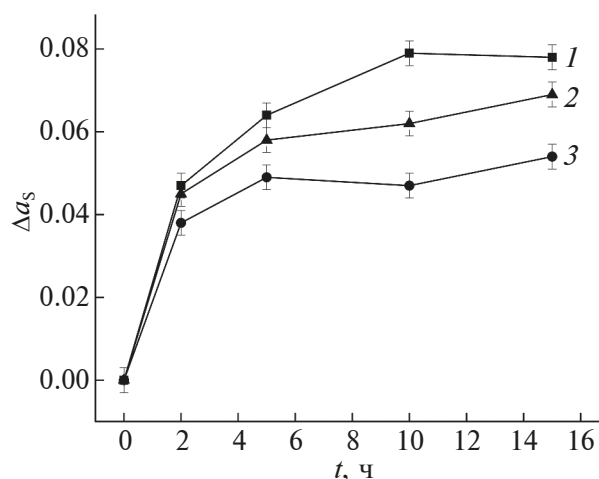
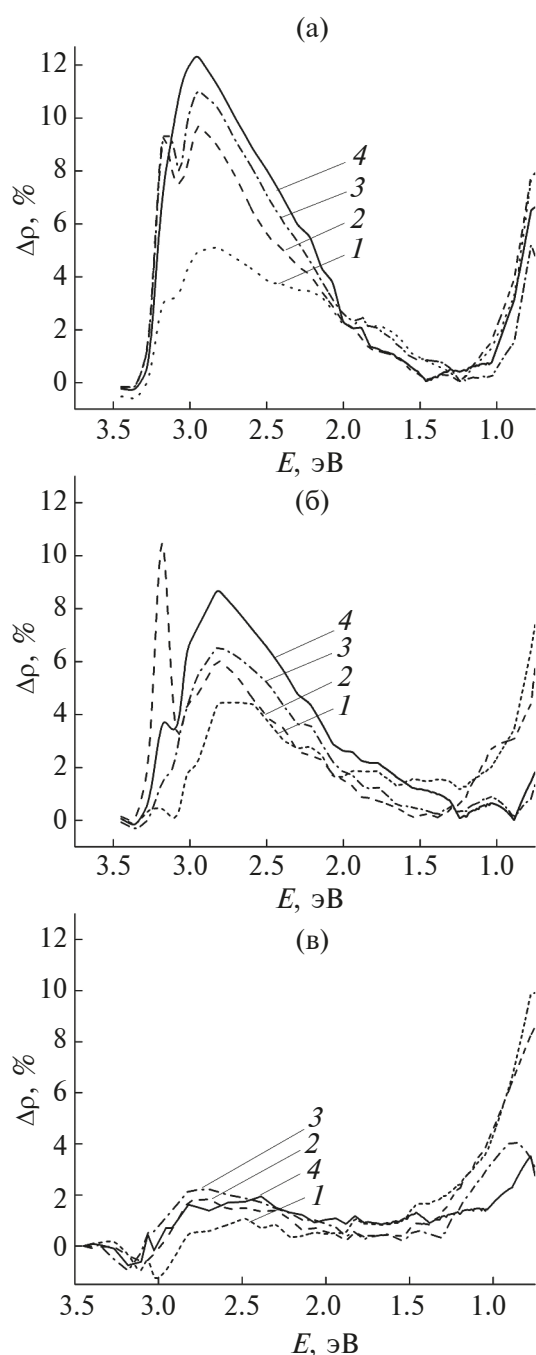


Рис. 4. Зависимость значений изменения коэффициента поглощения солнечного излучения  $a_s$  микро- (1), nano- (2) и субмикропорошками (3) оксида цинка после облучения ЭМИ Солнца от времени воздействия.

ности этого пика при 5 ч облучения может быть обусловлено фотогенерацией носителей заряда при коротком времени облучения. Индуцированные ЭМИ дырки могут образовывать центры поглощения на дефектах катионной подсистемы, в результате возникает пик при 3.2 эВ. Длительное облучение приводит к локальному нагреву материала, что увеличивает подвижность кислорода, способствуя образованию дефектов в анионной подсистеме.

Интенсивность интегральной полосы наведенного поглощения излучения субмикропорошками в УФ- и видимой областях спектра значительно



**Рис. 5.** Спектры наведенного поглощения микро- (а), нано- (б) и субмикропорошков (в) оксида цинка при воздействия ЭМИ в течение 2 (1); 5 (2); 10 (3); 15 ч (4).

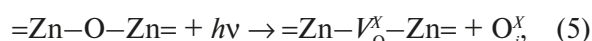
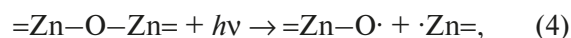
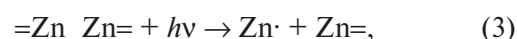
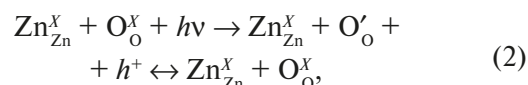
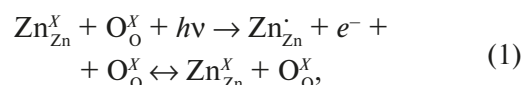
ниже по сравнению со спектрами микро- и нанопорошков. В УФ-диапазоне спектра присутствует локальный минимум, который может быть связан с собственными дефектами, преобладающими в катионной подсистеме. С увеличением времени воздействия интенсивность этого минимума уменьшается, что говорит о происходящем

отжиге радиационных дефектов. В целом в спектрах субмикропорошков с увеличением времени воздействия ЭМИ Солнца происходит выравнивание интенсивности интегральной полосы наведенного поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра.

В ближней ИК-области спектров всех исследуемых порошков наблюдается высокий уровень поглощения, который, по данным работы [10], может быть обусловлен как свободными электронами, так и различными молекулами, адсорбированными на поверхности.

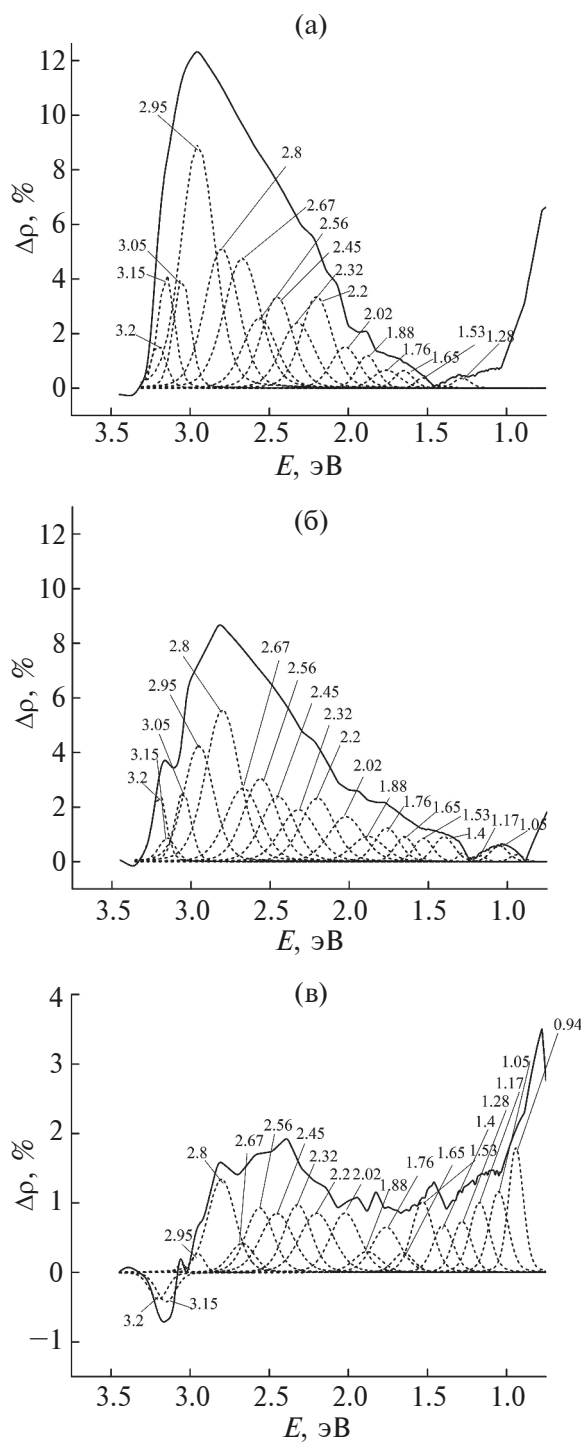
На основании известных значений положения основных максимумов полос поглощения собственных и наведенных дефектов в оксиде цинка, представленных в работе [10], проведено разложение на индивидуальные полосы спектров наведенного поглощения порошков ZnO. На рис. 6 представлены некоторые из спектров микро-, субмикро- и нанопорошков ZnO, разложенные на индивидуальные полосы. Разложение спектров на индивидуальные полосы позволяет установить тип радиационных дефектов, влияющих на деградацию оптических свойств пигментов, и сопоставить механизмы радиационного дефектообразования с изменениями спектров наведенного поглощения.

Энергии квантов солнечного спектра недостаточно для прямого смещения из узлов кристаллической решетки атомов цинка или кислорода и образования межузельных ионов. Воздействие ЭМИ УФ- и видимого диапазона с энергией фотонов, превышающих значение ширины запрещенной зоны оксида цинка, приводит к его активации. Результатом этого является фотогенерация носителей заряда, а также разрушение межатомных и межмолекулярных связей:



где  $e^{-}$  и  $h^{+}$  — фотовозбужденные, соответственно, электрон и дырка в зоне проводимости и валентной зоне;  $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\text{X}} + \text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$  — атомы цинка и кислорода в узлах решетки;  $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\cdot}$  и  $\text{O}_{\text{O}}^{\cdot}$  — ионы цинка и кисло-



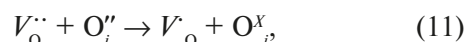
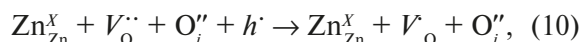
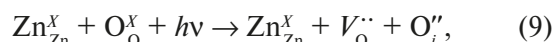
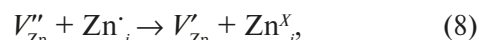
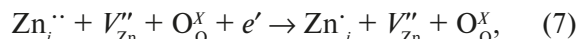
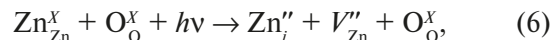


**Рис. 6.** Разложение на индивидуальные полосы спектров наведенного поглощения микро- (а), суб-микро- (б) и нанопорошков (в) оксида цинка после 15 ч воздействия ЭМИ.

рода в узлах решетки;  $V_O^X$  и  $O_i^X$  — вакансии в позиции кислорода и межузельный ион кислорода.

Дефектообразование также происходит по механизму Варли [16, 17] путем многократной

ионизации атомов с электростатическим выталкиванием их в междоузлие и последующей нейтрализацией. Этот механизм рассматривался для облучения микро- и нанопорошков оксида цинка после облучения электронами [8, 9].



где  $Zn_i'$ ,  $Zn_i''$ ,  $O_i'$ ,  $O_i''$  — межузельные ионы;  $V_{Zn}''$ ,  $V_{Zn}'$ ,  $V_O''$ ,  $V_O'$  — вакансии в позициях кислорода и цинка в различном зарядовом состоянии. Обозначение дефектов здесь представлено в соответствии с описанием Крегера–Винка [18].

При облучении может происходить образование молекулярного кислорода из атомов в междоузлии, с последующей десорбцией в вакуум, что будет приводить к росту вакансий цинка:



Как видно из спектров для микро- и нанопорошков (рис. 6), именно большая интенсивность полос поглощения наведенных дефектов принадлежит дефектам катионной подсистемы: при 3.05 и 2.95 эВ ( $V_{Zn}''$ ,  $V_{Zn}'$ ) и при 3.2, 3.15 и 2.8 эВ ( $Zn_i''$ ,  $Zn_i'$  и  $Zn_i^X$ ). Именно эти дефекты дают основной вклад в образование интегральной полосы наведенного поглощения как микро-, так и нанопорошков ZnO. Это может быть обусловлено исходным преобладанием среди собственных дефектов оксида цинка дефектов катионной подсистемы. С увеличением времени облучения происходит рост интенсивности полос поглощения дефектов катионной подсистемы (УФ- и видимый диапазон) и полос поглощения характерных для свободных электронов и атомов в нейтральном зарядовом состоянии, находящихся в междоузлиях (ближний ИК диапазон).

Вклад дефектов анионной подсистемы (пики с максимумами при 2.67 ( $V_O''$ ), 2.45 ( $V_O'$ ), 2.32 ( $O_i''$ ) и 1.88 эВ ( $O_i'$ )) и акцепторно-донорных пар (пики при 2.56 ( $V_{Zn}'' - Zn_i'$ ) и 1.65 эВ ( $O_i'' - V_O''$ )) в образование интегрального пика в спектре двух видов этих

порошков меньше, что подтверждается незначительным изменением значений  $\Delta\rho$  полос поглощения данных дефектов при изменении времени воздействия ЭМИ.

При малом времени воздействия ЭМИ (2 ч) в спектрах наведенного поглощения субмикропорошков оксида цинка пики при 3.2, 3.15, 3.05 и 2.95 эВ, соответствующие дефектам катионной подрешетки, имеют отрицательное значение интенсивности, а пик при 2.8 эВ имеет очень малое положительное значение интенсивности. Пики поглощения излучения другими типами наведенных дефектов имеют значение интенсивности, не превышающее 1.5%. С увеличением времени воздействия ЭМИ до 15 ч отрицательное значение интенсивности полос поглощения уменьшается у всех минимумов и остается только у пиков при 3.2 и 3.15 эВ (рис. 6). Интенсивность пиков при 3.05 и 2.95 эВ стала положительной, но имеет значение не более 0.5%. Так же в спектрах субмикропорошков ZnO, в отличие от микро- и нанопорошков, с увеличением времени воздействия наблюдается равнозначный рост интенсивности пиков поглощения излучения дефектами катионной подсистемы (при 2.8 эВ), анионной подсистемы и акцепторно-донорных пар.

Таким образом, образование интегральной наведенной полосы поглощения в спектрах субмикропорошков ZnO обусловлено равнозначным образованием дефектов анионной подсистемы, акцепторно-донорных пар и части дефектов катионной подсистемы (пик при 2.8 эВ) под действием квантов излучения солнечного спектра. Об этом свидетельствует примерно одинаковая интенсивность полос поглощения излучения этими дефектами, что объясняет малое значение  $\Delta\alpha_s$  для субмикропорошков ZnO.

Для более полного объяснения выше описанных фактов необходимы дальнейшие исследования по воздействию электромагнитного излучения Солнца различной интенсивности и других видов ионизирующего излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что отражательная способность поверхности микропорошков оксида цинка в области спектра излучения с длиной волны от 200 до 2000 нм выше, чем у субмикро- и нанопорошков. Субмикропорошки оксида цинка при одинаковых условиях облучения демонстрируют более высокую радиационную стойкость к действию квантов солнечного спектра, чем микро- и нанопорошки.

Установлено, что основной вклад в формирование интегральной полосы поглощения, ответственной за деградацию оптических свойств микро- и нанопорошков ZnO, дают дефекты катионной подрешетки. Для субмикропорошков ZnO наблюдали равнозначный вклад как дефектов катионной и анионных подсистем, так и акцепторно-донорных пар.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokolovskiy A., Plis E., Hoffmann R., Bengtson M., Ferguson D. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 451. P. 129030.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129030>
2. Kiamarsipour N., Razavi R. S., Ghani K. // Dyes and Pigments. 2013. V. 96. P. 403.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.08.019>
3. Михайлов М.М., Ланин А.Н., Юрьев С.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 9. С. 63.  
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021090107>
4. Lv J., Yang J., Li X., Chai Z. // Dyes and Pigments. 2019. V. 164. P. 87.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.01.014>
5. Юрина В.Ю., Дудин А.Н., Нецименко В.В., Михайлов М.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 2. С. 33.  
<https://www.doi.org/10.17223/00213411/65/8/3>
6. Дудин А.Н., Юрина В.Ю., Нецименко В.В., Ли Ч. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3.1. С. 101.  
<https://www.doi.org/10.18721/JPM.153.117>
7. Lv J., Fang M. // Mater. Lett. 2018. V. 218. P. 18.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.137>
8. Neshchimenko V., Li Ch., Mikhailov M., Lv J. // Nanoscale. 2018. V. 10. Iss. 47. P. 22335.  
<https://www.doi.org/10.1039/C8NR04455D>
9. Нецименко В.В., Ли Ч., Михайлов М.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 1. С. 88.  
<https://www.doi.org/10.1134/S0207352819010165>
10. Нецименко 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. Томск: ТУСУР, 2017. 273 с.

11. *Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N., Karanskiy V.V.* // *Symmetry*. 2020. V. 12. P. 1021.  
<https://www.doi.org/10.3390/sym12061021>
12. *Верхотурова И.В., Нещименко В.В., Юрина В.Ю., Бурова А.И.* // *Вестник АМГУ. Естественные и экономические науки*. 2022. № 97. С. 28.  
[https://www.doi.org/10.22250/20730268\\_2022\\_97\\_28](https://www.doi.org/10.22250/20730268_2022_97_28)
13. *Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Ya., Dvoretzskii M.I.* // *Instrum. Exp. Tech.* 1985. V. 28. № 4. P. 929.
14. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
15. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. West Conshohocken: ASTM International, 2012.
16. *Varley J.H.O.* // *Nature*. 1954. V. 174. P. 886.
17. *Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Анненков Ю.М., Лисицын В.М., Воробьев В.С.* // *Известия Томского ордена трудового красного знамени политехнического Института им. С.М. Кирова*. 1969. Т. 199. С. 119.
18. *Крегер Ф.* *Химия несовершенных кристаллов*. М.: Мир, 1969. 654 с.

## Influence of Solar Electromagnetic Radiation on the Optical Properties of Micro-, Submicro- and Nanopowders of ZnO

I. V. Verkhoturova<sup>1,\*</sup>, V. V. Neshchimenko<sup>1,\*\*</sup>, M. M. Mikhailov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Amur State University, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

<sup>2</sup>*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050 Russia*

\*e-mail: [rusia@mail.ru](mailto:rusia@mail.ru)

\*\*e-mail: [vItaIy@mail.ru](mailto:vItaIy@mail.ru)

The diffuse reflection spectra of micro-, submicro- and nanopowders of ZnO after irradiation with solar electromagnetic radiation were researched. High purity ZnO powders purchased from Aladdin Chemistry were used. Average particle sizes of the studied powders were: from 800 to 3000 nm for micropowders, from 100 to 300 nm for submicropowders, 20–50 nm for nanopowders. Irradiation of the powders under study with electromagnetic radiation from the Solar was carried out for 2, 5, 10 and 15 h. The research results showed that the reflectivity of the surface of zinc oxide micropowders in the wavelength range from 200 to 2000 nm is higher than that of submicro- and nanopowders. The contribution to the formation of the integral absorption band responsible for the degradation of the optical properties of ZnO micro- and nanopowders is made by induced defects of the cationic sublattice, and of submicropowders — defects of the anionic sublattice and acceptor-donor pairs. Approximately the same intensity of absorption bands of defects in ZnO submicropowders explains the small change in the integral absorption coefficient of solar radiation for this type of powder. This explains the higher radiation resistance of zinc oxide submicropowders to the action of solar spectrum quanta under the same irradiation conditions.

**Keywords:** zinc oxide, microparticles, submicroparticles, nanoparticles, optical properties, irradiation, quanta of the solar spectrum.