

УДК 629.7.023.222:535.362

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОПОРОШКА ZrO_2 , МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ MgO

© 2025 г. М. М. Михайлов^{а, *}, Д. С. Федосов^{а, **},
В. А. Горончко^а, А. Н. Лапин^а, С. А. Юрьев^а

^аТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634000 Россия

*e-mail: membrana2010@mail.ru

**e-mail: phedosov99@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2024 г.

После доработки 10.01.2025 г.

Принята к публикации 10.01.2025 г.

Представлены результаты исследования радиационной стойкости оптических свойств микропорошка ZrO_2 , модифицированного наночастицами MgO после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см⁻²). Установлено, что модифицирование наночастицами MgO не приводит к образованию радиационных дефектов новых типов, однако количество образовавшихся дефектов с увеличением содержания MgO уменьшается. При модифицировании радиационная стойкость увеличивается в 1.7 раза по сравнению с немодифицированными образцами.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид магния, оптические свойства, облучение, электроны, радиационные дефекты.

DOI: 10.31857/S1028096025030069, EDN: ELJIV

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид циркония (ZrO_2) широко используется в различных отраслях промышленности благодаря своим химическим и физическим свойствам, таким как превосходная тугоплавкость [1, 2], химическая стойкость [3, 4], хорошая механическая прочность [5], высокая ионная проводимость [6, 7]. Порошок ZrO_2 обладает высокой отражательной способностью [8] и применяется в качестве пигмента входящих в состав терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Однако при эксплуатации космических аппаратов пигменты, входящие в состав их покрытий, подвержены воздействию факторов космического пространства, например, воздействию электронов, протонов и квантов солнечного света.

Согласно предыдущим исследованиям повышения фото- и радиационной стойкости материалов можно добиться высокотемпературным модифицированием наночастицами оксидных

соединений [8–10], так как наночастицы, осажденные на поверхности микропорошка, действуют как центры релаксации радиационных дефектов, образовавшихся при облучении, что снижает концентрацию накопленных дефектов и минимизирует изменения оптических свойств и рабочих характеристик модифицированных материалов.

Целью работы было исследование спектров диффузного отражения (ρ_λ), интегрального коэффициента поглощения (a_λ) порошка диоксида циркония, модифицированного наночастицами оксида магния, и их изменений после облучения электронами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были взяты порошок ZrO_2 с размером частиц 0.3 мкм (производство Zhong Hang Zhong Mai Metal Material Co., Ltd., Китай), чистотой 99.9% и нанопорошок

MgO, средний размер частиц 40–60 нм (производство ООО “Плазмотерм”, Россия).

Для получения модифицированного пигмента ZrO_2/MgO нанопорошок $nMgO$ растворяли в дистиллированной воде при воздействии ультразвуковых волн, затем в полученный раствор добавляли порошок $mZrO_2$ и перемешивали в течение 2 ч в магнитной мешалке. Были изготовлены образцы, в которых доля MgO составляла $C = 0.1, 1, 3, 5$ и 10 мас. %. Полученные смеси высушивали при температуре 150°C, после перетирали в керамической ступке и прогревали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 800°C. После остывания полученный модифицированный пигмент ZrO_2/MgO повторно перетирали в керамической ступке. Полученные образцы запрессовывали в специальные алюминиевые подложки диаметром 24 мм. Спектры диффузного отражения (ρ_λ) регистрировали в имитаторе условий космического пространства “Спектр” [11]. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) рассчитывали из спектров ρ_λ согласно международным стандартам [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры диффузного отражения (ρ_λ) микропорошка ZrO_2 , модифицированного наночастицами MgO до облучения электронами, представлены на рис. 1. Край основного поглощения исходного микропорошка ZrO_2 составляет 235 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны 5.3 эВ. Это значение согласуется с данными других работ [14, 15]. Максимального коэффициента отражения 97% достигают в видимой области спектра при $\lambda = 430$ нм. В области от 440 до 1900 нм коэффициент отражения выше 95%. С дальнейшим увеличением длины волны коэффициент отражения плавно уменьшается и достигает значения 85% при длине волны 2500 нм.

При концентрации наночастиц MgO 0.1 и 1 мас. % изменения в спектре отражения практически не наблюдаются. Однако с ростом концентрации наночастиц от 3 до 10 мас. % отражательная способность пигмента уменьшается во всем диапазоне длин волн спектра на 17.8%.

В спектрах диффузного отражения исходного микропорошка ZrO_2 и модифицированного наночастицами MgO (рис. 1) в ближней ИК-области регистрируются широкие полосы поглощения при $\lambda = 1445$ и 1940 нм. Эти полосы могут быть обусловлены сорбированными молекулами H_2O и радикалами –ОН-групп на поверхности порошков [16, 17].

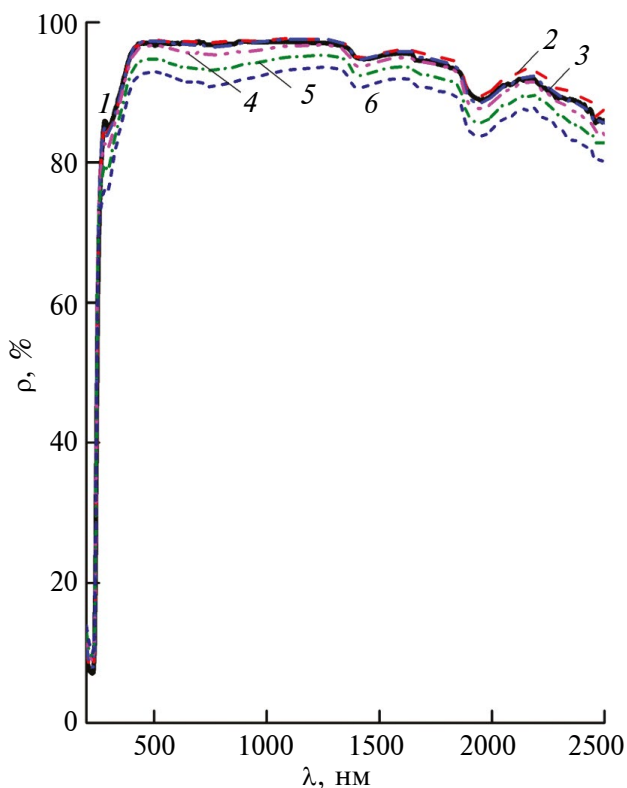


Рис. 1. Спектры диффузного отражения исходного (1) и модифицированного порошка ZrO_2 с содержанием наночастиц $nMgO$: 0.1 (2); 1 (3); 3 (4); 5 (5); 10 (6) мас. % до облучения электронами.

Из анализа спектров ρ_λ порошков ZrO_2 и $ZrO_2/nMgO$ после облучения электронами (рис. 2) следует, что спектр отражения исходного микропорошка ZrO_2 изменяется в основном в УФ- и видимой областях. Так, отражательная способность плавно увеличивается в этих областях спектра и достигает своего максимального значения 95% в ближней ИК-области при длине волны 1100 нм. С дальнейшим увеличением длины волны коэффициент отражения плавно уменьшается, достигая минимального значения 85% при $\lambda = 2500$ нм. При модифицировании диоксида циркония оксидом магния с концентрациями 0.1 и 1 мас. % отражательная способность пигмента $ZrO_2/nMgO$ после облучения электронами увеличивается по сравнению с немодифицированным ZrO_2 во всем диапазоне длин волн спектра.

Максимального значения 97% коэффициент отражения достигает при концентрации MgO 0.1 мас. % в ближней ИК-области при длине волны 1250 нм. При увеличении концентрации MgO отражательная способность пигмента уменьшается во всем исследуемом диапазоне длин волн. После облучения электронами интенсивность широких полос поглощения при 1445 и 1940 нм

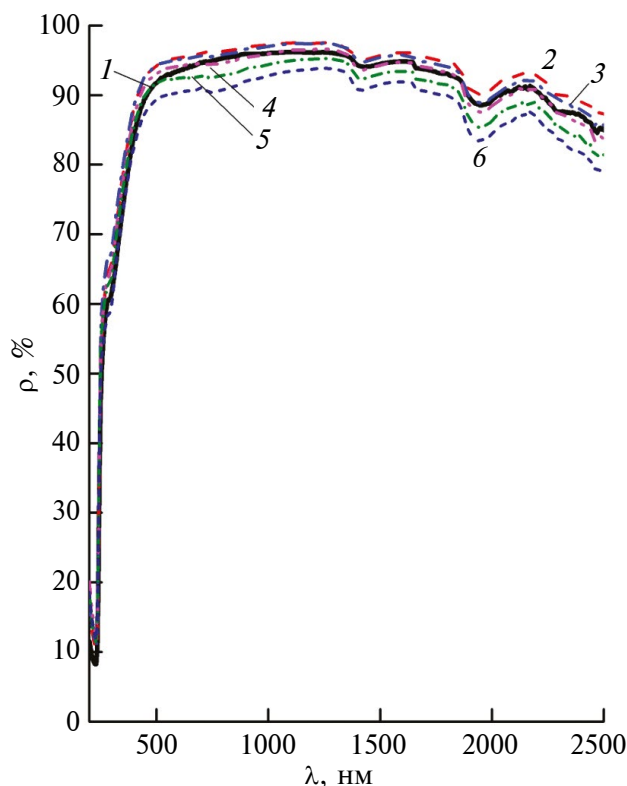


Рис. 2. Спектры диффузного отражения исходного (1) и модифицированного порошка ZrO_2 с содержанием наночастиц $nMgO$: 0.1 (2); 1 (3); 3 (4); 5 (5); 10 (6) мас. % после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ и флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

уменьшается, что в свою очередь может указывать на частичное удаление сорбированных молекул воды и радикалов $-OH$ с поверхности порошков после облучения электронами.

Разностные спектры диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) исходного порошка ZrO_2 и модифицированного наночастицами MgO , полученные вычитанием спектров после облучения ($\rho_{\lambda\phi}$) из спектров до облучения ($\rho_{\lambda 0}$), представлены на рис. 3. Появляющиеся в них полосы — полосы поглощения, обусловленные различными дефектными состояниями, образовавшимися при облучении. В разностных спектрах модифицированных порошков ZrO_2 максимум значения $\Delta\rho$ для всех концентраций регистрируется при длине волны 275–280 нм. Изменения коэффициента отражения модифицированных порошков в максимуме полосы наведенного поглощения меньше, чем немодифицированного микропорошка ZrO_2 , и не превышают 22%. С увеличением длины волны значения $\Delta\rho_\lambda$ практически не изменяются.

С целью интерпретации дефектных состояний, образовавшихся после облучения электронами, разностные спектры наведенного поглощения

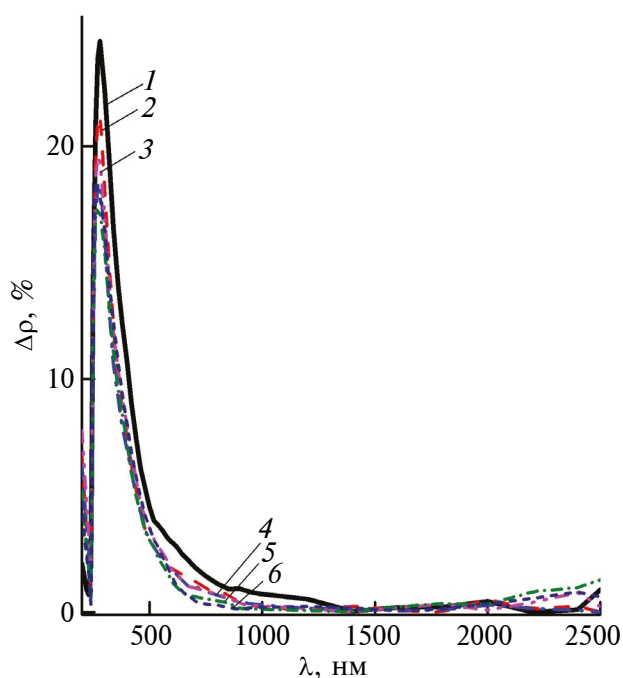


Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения исходного (1) и модифицированного порошка ZrO_2 с содержанием наночастиц $nMgO$: 0.1 (2); 1 (3); 3 (4); 5 (5); 10 (6) мас. % после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ и флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

исходного ZrO_2 были разложены на элементарные составляющие гауссовой формы (рис. 4). В результате было получено шесть полос (табл. 1), положение которых определяется межузельными ионами кислорода и циркония и кислородными вакансиями в различных зарядовых состояниях [18–21]. Полоса с энергетическим положением 2.28 эВ не интерпретирована и может быть обусловлена переходами и взаимодействиями между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями. Как видно из рис. 4, наибольший вклад в интегральную полосу поглощения вносят дефекты, связанные с межузельными ионами $Zr_i^{\bullet\bullet}$, $O_i^{\bullet}$ и O_i^X . Отсюда можно сделать вывод, что при облучении микропорошка диоксида циркония преимущественно образуются межузельные дефекты кристаллической решетки.

Качественно разностные спектры наведенного поглощения исходного ZrO_2 и модифицированного наночастицами MgO одинаковы. Поэтому можно предположить, что после модифицирования наночастицами MgO независимо от концентрации наночастиц дефекты новых типов не образуются. Вместе с тем интенсивность полос наведенного поглощения уменьшается при увеличении концентрации наночастиц MgO . Из этого можно сделать вывод, что количество образовав-

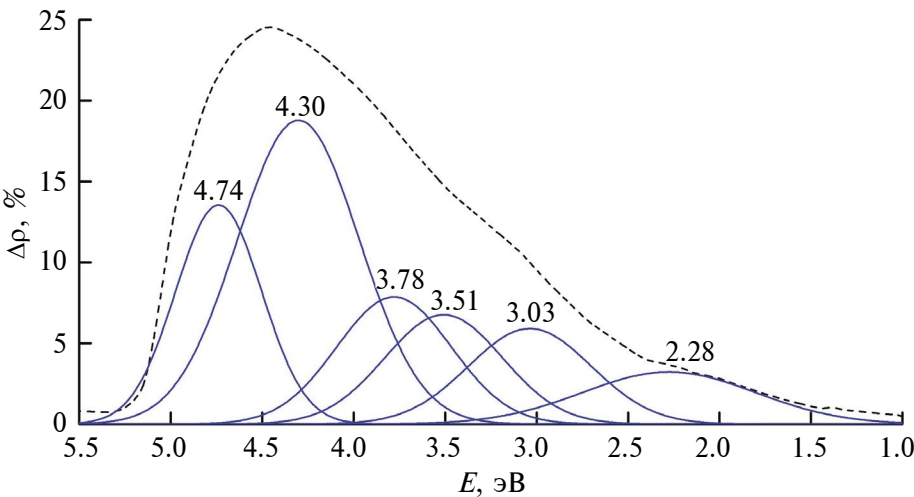


Рис. 4. Разложение на элементарные составляющие спектров $\Delta\rho_\lambda$ после облучения микропорошка ZrO_2 .

Таблица 1. Типы дефектов в микропорошке ZrO_2

Тип дефекта	Дефект	E_g , эВ
Междоузельные дефекты кристаллической решетки	$\text{O}i'$	4.74
	$\text{O}i^x$	3.78
	$\text{Zr}_i^{\cdots}$	4.3
Кислородные вакансии	$\text{VO}^{\cdots}$	3.51
	VO^x	3.03

шихся радиационных дефектов с увеличением содержания MgO уменьшается.

Основной рабочей характеристикой терморегулирующих покрытий космических аппаратов является интегральный коэффициент солнечного поглощения (a_s), показывающий, какую долю солнечного спектра поглощает исследуемый материал. Интегральный коэффициент поглощения определяется по спектрам диффузного отражения порошков, нормированных на спектр излучения Солнца. Его изменение после облучения Δa_s рассчитывается по выражению:

$$\Delta a_s = a_{s\phi} - a_{s0}, \tag{1}$$

где $a_{s\phi}$ — интегральный коэффициент поглощения после облучения, a_{s0} — до облучения.

Значение a_s для немодифицированного порошка ZrO_2 (табл. 2) составляет 0.046. Как следует из табл. 2, модифицирование наночастицами MgO с концентрацией до 1 мас. % приводит к уменьшению коэффициента поглощения a_s , а при концентрации от 3 до 10 мас. % — к его увеличению. Наименьший коэффициент поглощения после облучения соответствует образцу, модифицированному 0.1 мас. % наночастиц оксида магния, и составляет 0.061.

Значение Δa_s для модифицированных нанопорошков MgO микропорошков ZrO_2 незначительно изменяется во всем диапазоне исследуемых концентраций от 0.021 до 0.024 и достигает минимального значения при концентрации MgO 5 мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование спектров диффузного отражения, спектров поглощения, наведенного облучением, и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при облуче-

Таблица 2. Значения интегрального коэффициента поглощения и его изменения после облучения электронами порошка ZrO_2 , модифицированного наночастицами MgO

Φ , см^{-2}	C , мас. %					
2×10^{16}	Исходный	0.1	1	3	5	10
a_s	0.046	0.038	0.041	0.050	0.069	0.089
Δa_s	0.035	0.023	0.022	0.024	0.021	0.022

нии микропорошка ZrO_2 , не модифицированного и модифицированного наночастицами MgO .

Установлено, что край основного поглощения исходного микропорошка ZrO_2 составляет 235 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны 5.3 эВ. До облучения электронами максимального коэффициента отражения немодифицированного ZrO_2 97% достигают при длине волны 430 нм в видимой области спектра. При дальнейшем увеличении длины волны отражательная способность постепенно снижается до 85%. При модифицировании наночастицами MgO концентрацией 0.1 и 1 мас. % изменений в спектре отражения почти нет. Однако при увеличении концентрации до 3–10 мас. % отражательная способность пигмента уменьшается во всем диапазоне длин волн.

После облучения порошков ZrO_2 и $ZrO_2/nMgO$ изменения спектра отражения исходного микропорошка ZrO_2 происходят в основном в УФ- и видимой областях спектра. При модифицировании наночастицами MgO концентрацией 0.1 и 1 мас. % отражательная способность пигмента $ZrO_2/nMgO$ увеличивается по сравнению с немодифицированным ZrO_2 во всем диапазоне длин волн спектра. Максимального значения 97% коэффициент отражения достигает при концентрации MgO 0.1 мас. %. Облучение электронами способствует уменьшению количества сорбированных на поверхности порошка молекул H_2O и радикалов –ОН.

Предложены механизмы формирования радиационных дефектов порошка ZrO_2 . Облучение приводит к образованию в первую очередь межузельных ионов $Zr_i^{\bullet\bullet}$, O_i' и O_i^x , которые вносят основной вклад в интегральную полосу поглощения в УФ-области спектра.

Наименьший коэффициент поглощения после облучения 0.061 наблюдается у образца, модифицированного наночастицами MgO концентрацией 0.1 мас. %. Значение $\Delta\alpha_s$ для модифицированных MgO микропорошков ZrO_2 незначительно варьируется от 0.021 до 0.024, достигая минимума при 5 мас. % MgO . Радиационная стойкость модифицированного порошка ZrO_2 при облучении электронами в 1.7 раза выше по сравнению с немодифицированным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № FEWM-2022-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jing P., Liu M., Wang P., Yang J., Tang M., He C., Liu M. // Chem. Eng. J. 2020. V. 388. P. 124259.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124259>
2. Bhamare V.S., Kulkarni R.M. // Advanced Ceramic Coatings. Elsevier, 2023. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99659-4.00008-5>
3. Romaniv O.M., Zalite I.V., Simin'kovych V.M., Tkach O.N., Vasylyv B.D. // Mater. Sci. 1996. V. 31. № 5. P. 588.
<https://doi.org/10.1007/BF00558793>
4. Atkinson I., Mocioiu O.C., Anghel E.M. // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2022. V. 61. № 6. P. 677.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.07.002>
5. Song X., Ding Y., Zhang J., Jiang C., Liu Z., Lin C., Zeng Y. // J. Mater. Res. Technol. 2023. V. 23. P. 648.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.040>
6. Lee S., Zhang W., Khatkhatay F., Wang H., Jia Q., MacManus-Driscoll J.L. // Nano Lett. 2015. V. 15. № 11. P. 7362.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02726>
7. Xu H.M., Jing M.X., Li J., Huang Z.H., Wang T.F., Yuan W.Y., Shen X.Q. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 33. P. 11118.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02886>
8. Михайлов М.М., Юрьев С.А., Лапин А.Н., Горонченко В.А., Утебеков Т.А. // Изв. вузов. Физика. 2023. Т. 66. № 6. С. 2023.
<https://doi.org/10.17223/00213411/66/6/15>
9. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li C. // Dyes and Pigments. 2016. V. 131. P. 256.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.012>
10. Li C., Neshchimenko V.V., Mikhailov M.M. // Int. J. Chem., Nucl., Metall. Mater. Eng. 2014. V. 8. P. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.04.014>
11. Kositsyn L.G., Duoretskii M.I., Kuznetsov N.Y., Mikhailov M.M. // Instrum. Experim. Tech. 1985. V. 28. № 4. P. 929.
12. ASTM E490-00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. 2019.
13. ASTM E903-96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. 2005.
14. Lee T., Selloni A. // J. Phys. Chem. C. 2023. V. 127. № 28. P. 13936.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02833>
15. Feng S., Zhao J., Liang X., Li H., Wang C. // Mol. Catal. 2023. V. 544. P. 113205.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113205>

16. *Mikhailov M.M., Dvoretzskii M.I.* // Soviet Phys. J. 1988. V. 31. P. 591.
17. *Kuznetsov V.N., Serpone N.* // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 15110.
<https://doi.org/10.1021/jp901034t>
18. *Zheng J.X., Ceder G., Maxisch T., Chim W.K., Choi W.K.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 104112.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104112>
19. *Полежаев Ю.М., Кортов В.С., Мишкевич М.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 3. С. 486.
20. *Михайлов М.М., Дворецкий М.И., Кузнецов Н.Я.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 3. С. 449.
21. *Foster A.S., Sulimov V.B., Gejo Lopez F.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 224108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.224108>

Study of Radiation Resistance of Optical Properties of ZrO₂ Micropowder Modified with MgO Nanoparticles

M. M. Mikhailov^{1,*}, D. S. Fedosov^{1,}, V. A. Goronchko¹, A. N. Lapin¹, S. A. Yuryev¹**

¹*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia*

^{*}*e-mail: membrana2010@mail.ru*

^{**}*e-mail: phedosov99@gmail.com*

The results of the study on the radiation resistance of optical properties of ZrO₂ micropowder modified with MgO nanoparticles after electron irradiation ($E = 30$ keV, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ cm⁻²) are presented. It has been found that modification with MgO nanoparticles does not lead to the formation of new types of radiation defects; however, the number of formed radiation defects decreases with an increase in MgO content. When modified, radiation resistance increases by 1.7 times compared to unmodified samples.

Keywords: zirconium oxide, magnesium oxide, optical properties, irradiation, electrons, radiation defects.