

14. Morar, J.F. Metallic CaSi_2 epitaxial films on $\text{Si}(111)$ / J.F. Morar, W. Wittmer, Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 2618-2623.
15. Wurz, J.F. Solid-phase epitaxy of CaSi_2 on $\text{Si}(111)$ and the Schottky-barrier height of $\text{CaSi}_2/\text{Si}(111)$ / R. Wurz, M. Schmidt, A. Schopke, W. Fuhs // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 190. – P. 437.
16. Vogg, G. From CaSi_2 to siloxene: epitaxial silicide and sheet polymer films on silicon / G. Vogg, M.S. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht // J. Crystal Growth. – 1999. – V. 203. – P. 570-581.
17. Galkin, N.G. Formation and optical properties of semiconducting thick Ca silicide films and $\text{Si}/\text{Ca}_x\text{Si}/\text{Si}$ heterostructures on $\text{Si}(111)$ substrate / N.G. Galkin, D.A. Bezbabnyi, K.N. Galkin, S.A. Dotsenko, E. Zielony, R. Kudrawiec, J. Misiewicz // Phys. St. Sol. C. – 2013. – V. 10. – P. 1819-1823.
18. Galkin, N.G. Epitaxial relations, crystalline structure and defects in the double $\text{Si}(111)/\text{hR6 CaSi}_2/\text{Si}(111)$ heterostructures / N.G. Galkin, S.A. Dotsenko, K. N. Galkin, L. Dózsa, I. Cora, B. Pécz // JJAP Conf. Proc. – 2017. – V. 5. – P. 011403.
19. Manfrinetti, P. The phase diagram of the Ca–Si system / P. Manfrinetti, M.L. Fornasini, A. Palenzona // Intermetallics – 2000. – V. 8. – P. 223-228.
20. Wen, C. Phase selection during calcium silicide formation for layered and powder growth / C. Wen, A. Kato, T. Nonomura, H. Tatsuoka, J. // Alloys and Compounds. – 2001. – V. 509. – P. 4583.
21. Imai, Y. Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method / Y. Imai, A. Watanabe // Intermetallics. – 2002. – V. 10. – P. 333-337.
22. Li, X.D. Structural, electronic, elastic, and thermodynamic properties of CaSi , Ca_2Si , and CaSi_2 phases from first-principles calculations / X.D. Li, C.H. Wei, W.D. Han, N.G. Zhou, Physica B: Cond. Matt. – 2018. – V. 538. – P. 54-61.
23. W.B. Pearson, A handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys. – New York: Pergamon Press, 1958.
24. Galkin, N.G. Comparison of the structural, optical and thermoelectrical properties of Ca silicide films with variable composition on Si substrates / Galkin, N.G. N.G. Galkin, K.N. Galkin, I.M. Chernev, D.L. Goroshko, E.A. Chusovitin, A.V. Shevlyagin, A.A. Usenko, V.V. Khovailo // Defect and Diffusion Forum. - 2018. – V. 386. – P. 3-8.
25. Galkin, N.G. Optical and photospectral properties of CrSi_2 A-type epitaxial films on $\text{Si}(111)$ / N.G. Galkin, A.M. Maslov, A.V. Konchenko // Thin Solid Films. – 1997. – V. 311. – P. 969-972.

УДК 535.34

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПОЛЫХ ЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦИНКА, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОТОНОВ

А.Н. Дудин, В.В. Нещименко

Амурский государственный университет (г. Благовещенск)

andrew.n.dudin@gmail.com

RADIATION DEFECTS IN HOLLOW PARTICLES OF ZINC OXIDE, INDUCED BY EXPOSURE TO LOW-ENERGY PROTONS

A.N. Dudin, V.V. Neshchimenko

Amur State University (Blagoveshchensk)

andrew.n.dudin@gmail.com

DOI: 10.2250/PFARE.2019.82-86

Порошки на основе оксида цинка (ZnO) обладают разнообразными электрическими, оптическими, люминесцентными, фотоэлектронными и каталитическими свойствами, а также широким рядом потенциальных применений. Высокая актуальность, данного материала, связана с большой шириной запрещенной зоны и стабильной структурой обеспечивающей относительно высокую фото- и радиационную стойкость. Особый интерес вызывает применение данного материала в качестве пигментов терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов [1, 2].

Как и другие пигменты ТРП, порошки оксида цинка подвержены воздействию различных видов космического излучения. Возникающие при облучении, различного рода дефекты кристаллической решетки ведут к уменьшению отражающей способности и к увеличению интегрального коэффициента поглощения. Определение типов наведенных радиационных дефектов и их концентраций для различных конфигураций частиц оксида цинка, является весьма актуальной задачей, связанной с ТРП.

Метод Монте-Карло, используемый в система библиотек GEANT4 [3], является одним из самых эффективных способов моделирования прохождения частиц через вещество. Применения данного метода, дает возможность с высокой точностью оценить траекторию частицы, потерю энергии на каждом шаге моделирования и проектировать изделия космической техники с проведения меньшего количества лабораторных экспериментов и натуральных испытаний.

Целью настоящей работы является анализ спектров наведенного поглощения полых частиц ZnO, а также сравнение результатов с расчётными данными полученными в программном комплексе GEANT4.

Полые частицы ZnO получены гидротермическим методом из раствора, содержащего 2,5 моля $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1 моль деионизированной воды и 7,5 моля NH_4HCO_3 , который был перелит в автоклав с тефлоновым стаканом и нагрет до 180 °C со временем выдержки 15 часов [4]. После синтеза порошки были промыты спиртом, высушены при 60 °C на воздухе и термообработаны при температуре 650°C. Морфологию поверхности анализировали на РЭМ Helios NanoLab 660.

Облучение осуществляли протонами с энергией 100 кэВ, флюенс $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, плотностью потока $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, в вакууме $5 \cdot 10^5$ Па. Аналогичные значения величин задавались в GEANT4. Интегральный коэффициент поглощения рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

Моделирование производилось в программном комплексе GEANT4, где были построены полые частицы диаметром 1000 нм с формой сферы и толщиной стенки 50 нм. Построенные геометрические формы помещались в вакуум мирового объема, размером в 2 мкм. Для генерации пучка протонов с энергией 100 кэВ используется общий источник частиц. Процесс взаимодействия частиц с мишенью описывается гауссовым распределением. Пороговая энергия смещения для атомов ZnO имела значение – 57 эВ. Регистрация рожденных частиц осуществлялась на всем протяжении мирового объема.

При моделировании учитывались процессы используемы в наборе физики QGSP_BIG_EMU, включающие в себя: ионизацию среды, множественное рассеивание, упругое и неупругое рассеивание адронов, тормозное излучение и т.д.

Расчет концентрации центров поглощения производился на основании формулы Смакулы-Декстера [5]:

$$N = A \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_m \Delta E f^{-1}, \quad (1)$$

где n – показатель преломления ZnO; K_m – максимальный коэффициент поглощения (см^{-1}); ΔE – полуширина полосы (эВ); f – сила осциллятора (принимаемая за единицу); за числовой коэффициент A принято значение $0,96 \cdot 10^{17}$, учитывающие используемые при разложении 20% лоренцевой и 80% гауссовой формы полосы поглощения.

Сила осциллятора f согласно [5], определяется по формуле:

$$f = \frac{2}{3} \frac{m_e x^2 \omega}{\hbar}, \quad (2)$$

где m_e – масса электрона; \hbar – редуцированная постоянная Планка; x – координата электрона в системе; ω – энергия уровней перехода.

Согласно основной теореме Томаса-Рейхе-Куна [6] о сумме сил осцилляторов, имеем $f = 1$ (для многих сильно окрашенных соединений). В общем случае сила осциллятора принимает значения $0,1 < f \leq 1$.

Концентрация дефектов по Френкелю, рассчитанная в GEANT4, определялась с помощью модифицированной формулы Кинчина-Пиза [7]:

$$FP \sim E_{dis} / 2,5E_d, \quad (3)$$

где E_d – пороговая энергия смещения; E_{dis} – диссипируемая энергия в ядерных столкновениях.

Из полученных на растровом электронном микроскопе изображений следует (рис.1.А), что при синтезе гидротермальным методом образуются полые частицы ZnO сферической формы размером от 500 до 2000 нм, часть из которых скреплена между собой. Выход частиц сферической формы составляет порядка 90%. Изображение аналогичной модельной частицы представлено на рис. 1.Б.

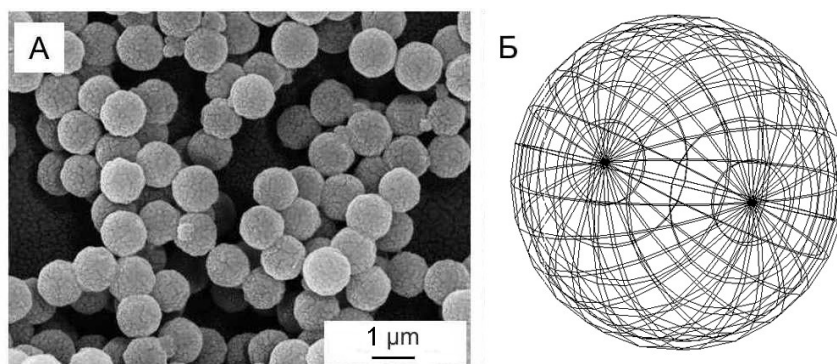


Рис. 1. РЭМ полых частицы ZnO (А) и модель аналогичной частицы в GEANT4 (Б).

Рентгеноструктурный анализ показал, что при синтезе полых частиц ZnO регистрируются пики, относящиеся к структуре вюрцит (*P63mc*), аморфные фазы отсутствуют. Изменения постоянных решеток связаны с различными растягивающими напряжениями, обусловленными дефектами упаковки и приводящими к неупругой деформации решётки [4]. Такие искажения происходят вдоль оси *a* [8].

Из спектров диффузного отражения, полученных на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950, следует [9], что коэффициент отражения в УФ- и видимой областях достигает 90%. Отражательная способность порошков из объемных частиц выше, чем у полых порошков [9], в области длин волн от края основного поглощения и до ближней ИК-области. Меньшее значение коэффициента отражения полых частиц обусловлено высокой концентрацией собственных дефектов в кристаллической решетке наноструктурированных частиц.

Из спектров наведенного поглощения после облучения протонами ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ – спектры диффузного отражения до и после облучения соответственно) с энергией 100 кэВ, флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис.2) порошков полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для порошков ZnO характерны полосы поглощения с высокой интенсивностью в области от 2 до 3,2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительная.

Концентрация наведенных центров, из разложения спектров (рис.2), рассчитывалась по формуле (1). Помимо обозначенных дефектов (рис.2) относящихся к соответствующим пологам поглощения, также имеется наличие неидентифицированных полос 2,02, 1,76, 1,53, 1,4 эВ, а также регистрируются полосы вблизи энергий 1,65, 0,87, 0,8, 0,64 эВ, которые идентифицируются как полосы поглощения различных мод ОН-групп.

Из анализа спектров $\Delta\rho_E$ (рис.2) облученных протонами порошков оксида цинка 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' , связанная с ней пара $V_{Zn}''-Zn_i'$, кислородные вакансии V_O'' , вакансии цинка V_{Zn}' и V_{Zn}'' . Полосы поглощения в диапазоне энергий от 1 до 2 эВ имеют малую интенсивность. Эти полосы обусловлены междоузельным кислородом O_i' и O_i^X и вакансиями кислорода V_O^X . Помимо этого, в данной области наблюдается восстановление дефектов, т.е. отжиг возникших до облучения дефектов, связанных с неидеальной морфологией поверхности.

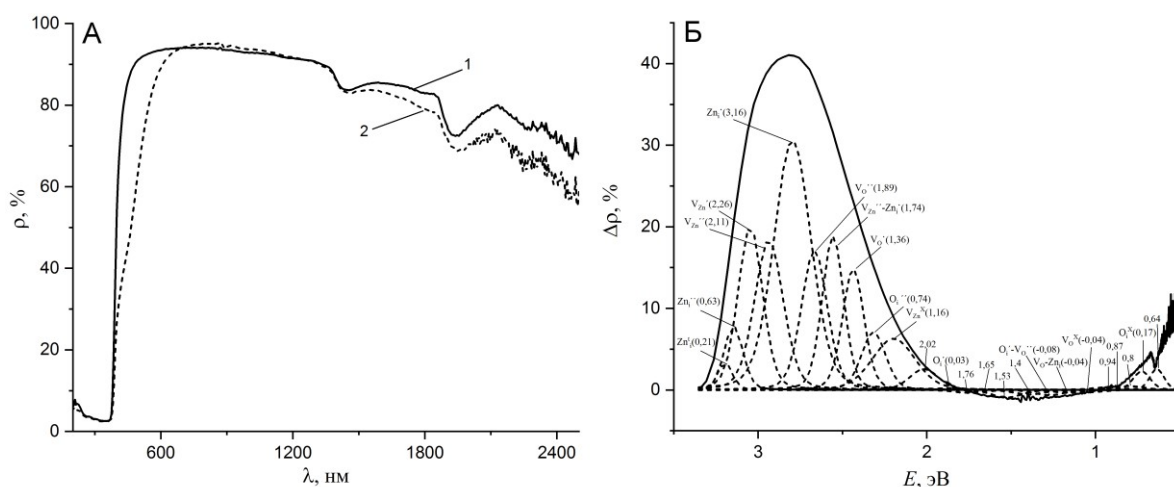


Рис. 2. Спектры диффузного отражения А (1 – до, 2 – после облучения) и наведенного поглощения Б полых частиц ZnO, разложенный на элементарные составляющие

В таблице представлены результаты численного моделирования воздействия протонов на полые частицы ZnO, построенные в комплексе GEANT4.

Результаты численного моделирования в комплексе GEANT4

Длина свободного пробега, Å	8,12
Количество первично-выбитый атомов	1345129
Средняя кинетическая энергия ПАВ, эВ	1,602
Концентрация пар Френкеля, см ⁻³	17,76·10 ¹⁷
Удельные потери энергии, МэВ*см ² /г	330,4

При анализе экспериментальных и расчетных данных, можно заметить соответствие концентраций образовавшихся дефектов по порядку величины у полых частиц оксида цинка. Суммарная концентрация дефектов, исходя из экспериментальных результатов, равна $17,7 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$, против $17,16 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ из расчетной модели.

Повышенная радиационная стойкость к действию протонов полых частиц по сравнению с объемными частицами, вероятно, связана с тем, что в данных частицах вероятность образования радиационных дефектов в объеме сферических частиц мала из-за отсутствия материала внутри полых частицы. Такие структуры обладают малыми ионизационными потерями и высокой способностью к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сферы.

Результаты выполненных исследований показали, что отражательная способность полых частиц ZnO во всей области спектра от 200 до 2500 нм меньше, чем у объемных частиц микронных размеров [9]. Причиной такого уменьшения является большая удельная поверхность полых частиц. Анализ экспериментальных и расчетных данных, демонстрирует соответствие концентрации образовавшихся дефектов по порядку величины.

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

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

3. Agostinelli, S., Allison, J., Amak, K., Apostolakis, J. et al. Geant4 – a simulation toolkit // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2003. – V.506. – P. 250.
4. 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 // Physics and Technology of Nanostructured Materials IV. – 2018. – P. 338-342.
5. Dexter, D.L. Absorption of light by atoms in solids // Phys. Rev. – 1956. – V. 101B. – P. 48-55.
6. Давыдов, А.С. Квантовая механика. – М.: Наука, 2014. – С. 704.
7. Leroy, C., Rancoita, P. Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection // World scientific publishing. – 2016. – P. 1344.
8. Kahoulia, M., Barhoumia, A., Bouzida, A. et al. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method // Superlattices and Microstructures. – 2015. – V.85. – P. 7-23.
9. Нецименко, В.В., Чундун, Ли, Михайлов, М.М. Деградация оптических свойств микро- и нанопорошков оксида цинка при облучении протонами и электронами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 1. – С.88-91.

УДК 549.67:537.226

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

С.В. Ланкин

Благовещенский государственный педагогический университет (г. Благовещенск)

svlankin@yandex.ru

ELECTRICAL PROPERTIES OF NATURAL CLINOPTILOLITE

S.V. Lankin

Blagoveshchensk State Pedagogical University (Blagoveshchensk)

svlankin@yandex.ru

DOI: 10.2250/PFARE.2019.86-89

Цеолиты – кристаллические водные алюмосиликаты, структура которых имеет однородные поры молекулярных размеров, вмещающие слабо связанные с каркасом различные катионы и молекулы воды. Вода может быть удалена при нагреве или вакуумировании цеолита, что мало влияет на алюмосиликатный жесткий каркас [2, 3, 9, 13, 15]. Передвижение слабо связанных катионов металлов и молекул воды в порах приводит к изменениям электрических свойств цеолита, которые полностью определяются онами металлов [2, 11].

Природные цеолиты выходят на первое место по востребованности среди полезных ископаемых. 70-е гг. прошлого столетия человечество вступило в «цеолитовый» век в связи с большой актуальностью проблемы всемирного оздоровления и охраны окружающей среды. Природные месторождения цеолитов не были хорошо известны. Поэтому мировая промышленность базировалась на их синтетических аналогах. В прошлом столетии высокая стоимость, небольшие объемы производства цеолитов определяли узкие области их использования (нефтехимическая промышленность). По целому ряду свойств [1, 5, 15] природные цеолиты (клиноптилолит, морденит) не уступают и превосходят синтетические, при стоимости в 20-100 раз меньшей. Исследования последних десятилетий показали, что природные цеолиты обладают хорошей адсорбцией, избирательностью, прочностью гранул, фильтрацией, регенерацией, каталитической активностью, низкой электропроводностью и теплопроводностью, большой удельной поверхностью и т.д. Цеолиты и цеолитоподобные регулярные диэлек