

УДК 629.7.023.222:535.362

СРАВНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ Gd_2O_3

© 2024 г. М. М. Михайлов^а, *, В. А. Горончко^а, **, Д. С. Федосов^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: W_Goronchko@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Представлены результаты сравнительных исследований фазового состава, спектров диффузного отражения, спектров поглощения, наведенного облучением и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при облучении микро- и нанопорошков оксида гадолиния. Для оценки радиационной стойкости оптических свойств образцы помещали в камеру установки-имитатора условий космического пространства, где спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне 0.2–2.5 мкм в вакууме 2×10^{-6} Торр до и после каждого периода облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = (1-3) \times 10^{16}$ см⁻²). Микропорошки редкоземельных элементов используют для повышения радиационной стойкости материалов за счет поглощения образованных в них при облучении свободных электронов при их переходах с d - на f -оболочку. Нанопорошки редкоземельных элементов, добавленные к микропорошкам различных соединений, дают дополнительный механизм повышения радиационной стойкости – за счет аннигиляции на наночастицах первичных дефектов, образованных при облучении. В работе получен противоположный этим механизмам результат – радиационная стойкость микропорошка значительно (более 4 раз) выше по сравнению с нанопорошком, в связи с более интенсивным поглощением излучения в ультрафиолетовой области для нанопорошка, обусловленным собственными дефектами. Дано объяснение полученным результатам.

Ключевые слова: оксид гадолиния, микропорошки, нанопорошки, спектры диффузного отражения, оптические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096024030079, EDN: HFMKGX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработано несколько способов увеличения фото- и радиационной стойкости материалов вообще и оксидных порошков в частности. Одним из наиболее эффективных из них является модифицирование материалов редкоземельными элементами (РЗЭ). В РЗЭ происходит аннигиляция образованных дефектов (электронов и дырок). Данную методику широко применяют при создании стойких к действию излучения стекол [1, 2]. Наиболее эффективным среди современных способов является модифицирование материалов наночастицами, особую

значимость и реальное практическое применение он получил при модифицировании порошковых оксидных соединений [3–6]. Наночастицы, осажденные на поверхности зерен и гранул порошков, выступают в качестве центров аннигиляции первичных дефектов, образованных при облучении. Это приводит к уменьшению концентрации накопленных дефектов и меньшему изменению свойств и рабочих характеристик модифицированных материалов.

Ранее были проведены исследования коэффициента эффективности ($K_{эфф}$) модифицирования порошков диоксида циркония порошками ок-

сидов различных РЗЭ. Установлена зависимость изменений оптических свойств порошка ZrO_2 от атомного номера РЗЭ в составе оксидов, которыми модифицировали этот порошок [7]. Кроме того, были выполнены исследования по определению эффективности модифицирования наночастицами различных оксидных микропорошков [3–6, 8, 9]. Однако отсутствуют результаты сравнительных исследований радиационной стойкости самих микро- и нанопорошков Gd_2O_3 .

Целью настоящей работы являлось проведение сравнительных исследований оптических свойств и радиационной стойкости микро- и нанопорошков оксида гадолиния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения исследований использовали порошки производства фирмы China Rare Metal Material Co., Ltd: mGd_2O_3 с частицами размером 0.4–30.0 мкм (средний размер – 5.65 мкм) и nGd_2O_3 с частицами размером 20–30 нм. Порошки запрессовывали в специальные алюминиевые подложки диаметром 24 мм. Изготовленные образцы закрепляли на предметном столике установки “Спектр”, в которой спектры диффузного отражения (ρ_λ) регистрировали в диапазоне 0.2–2.5 мкм в вакууме 2×10^{-6} Торр до и после каждого периода облучения [10]. Облучение осуществляли электронами с энергией $E = 30$ кэВ флуенсом $\Phi = (1, 2 \text{ и } 3) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при температуре 300 К. Структуру порошков исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционный анализ показал наличие пиков, характерных для оксида гадолиния как в образцах mGd_2O_3 , так и в nGd_2O_3 [11]. На дифрактограммах отсутствуют отражения от примесей в обоих типах порошков (рис. 1).

Сравнение спектров диффузного отражения (ρ_λ) исследуемых порошков оксида гадолиния в диапазоне длин волн 200–2500 нм показало (рис. 2), что в ультрафиолетовой (УФ) и частично в видимой областях коэффициент отражения (ρ) нанопорошка (nGd_2O_3) значительно больше по сравнению с микропорошком (mGd_2O_3). Разность значений ρ достигает 17%. В ближней инфракрасной (ИК) области при $\lambda \geq 760$ нм их соотношение другое: коэффициент отражения микропорошка больше, чем нанопорошка. С увеличением длины

волны излучения их разность увеличивается, и при $\lambda = 2500$ нм различие составляет почти 30%. По отношению к спектру излучения Солнца отражательная способность нанопорошка выше в той области, в которой заключено 50% излучаемой им энергии [12].

В спектрах обоих порошков в ближней ИК области регистрировали полосы поглощения при 1400 и 1940 нм. Данные полосы ранее исследовали в спектрах отражения порошков и в спектрах пропускания жидкостей. Они определяются поглощением излучения ОН-группами, сорбированными на поверхности порошков [13, 14] или находящимися в объеме жидкостей [15, 16]. Такие ОН-группы всегда сорбируются из атмосферы на поверхности различных соединений и порошков и могут диффундировать в их объем. Физически сорбированные ОН-группы могут частично уходить с поверхности при помещении образцов в вакуум. Для удаления большей части физически и

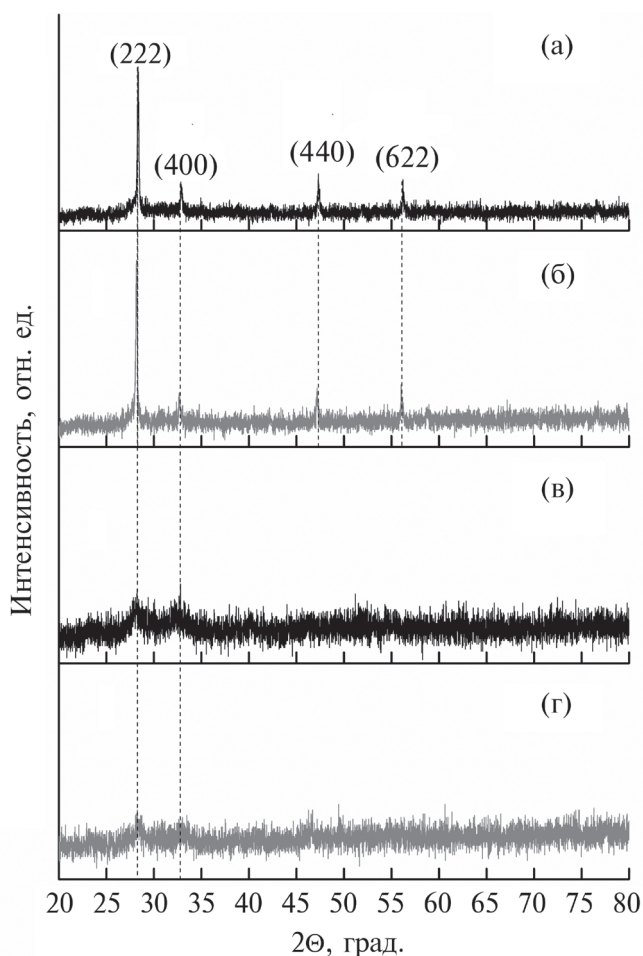


Рис. 1. Рентгенограммы порошков: mGd_2O_3 до (а) и после (б) облучения электронами, nGd_2O_3 до (в) и после (г) облучения электронами.

химически сорбированных газов необходимо нагревать образцы или воздействовать потоками энергии.

Большая отражательная способность микропорошка в УФ и частично в видимой области спектра по сравнению с микропорошком Gd_2O_3 определяется отличием размеров частиц. Если размеры наночастиц находятся в области 20–30 нм, то размеры частиц микропорошка соответствуют длине волны излучения в ближней ИК области (рис. 3). Размеры наночастиц значительно ближе к диапазону длин волн в УФ области по сравнению с частицами микропорошка, что дает большее рассеяние квантов и большее их отражение. В то же время, размеры частиц микропорошка близки к значениям длин волн в ближней ИК области, поэтому рассеяние квантов в этой области на микрочастицах большее, чем на наночастицах.

Сравнение края основного поглощения микро- и нанопорошков Gd_2O_3 определяли аппроксимацией коэффициента отражения до нулевого значения (рис. 4). Получили значения 5.5 эВ для микропорошка и 6.9 эВ для нанопорошка. Для нанопорошка также возможно значение 6.1 эВ, наличие двух значений может быть обусловлено гранулометрическим составом этого порошка: при большей концентрации мелких частиц, край поглощения будет смещен в коротковолновую область. Значение ширины запрещенной зоны (E_g) для микропорошка близко к полученным ра-

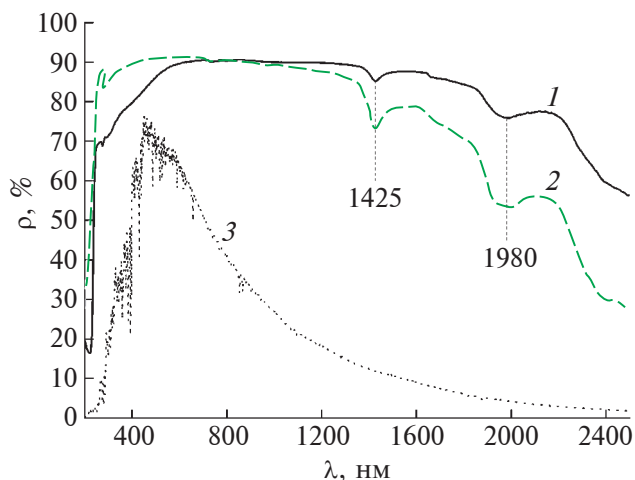


Рис. 2. Спектры диффузного отражения микропорошка mGd_2O_3 (1), нанопорошка nGd_2O_3 (2) и спектр излучения Солнца (3).

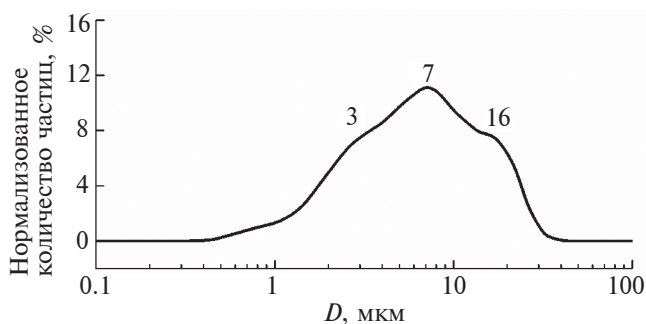


Рис. 3. Гранулометрический состав порошка mGd_2O_3 .

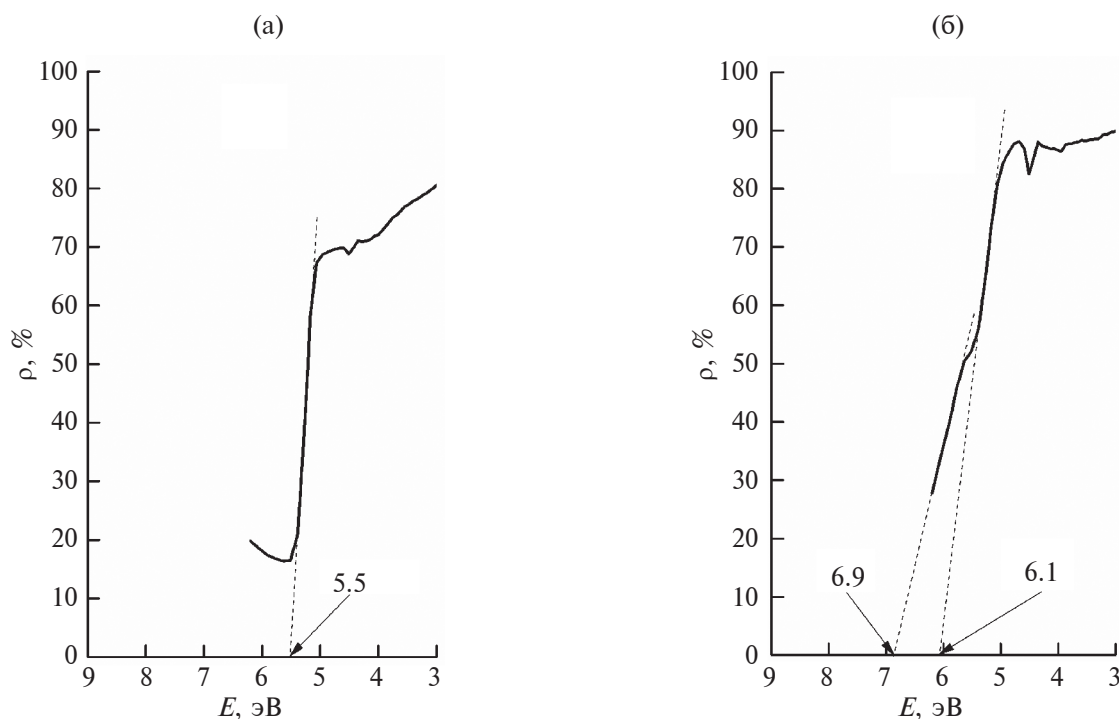


Рис. 4. Край основного поглощения микро- и нанопорошков Gd_2O_3 .

нее значениям [17]. Край основного поглощения нанопорошка смещен на 1.4 эВ, что определяется увеличением E_g нанопорошка по сравнению с микропорошком. Такое увеличение обусловлено тем, что в объемном веществе зоны образуются в результате слияния множества соседних энергетических уровней большого числа атомов и молекул. Когда размер частиц достигает наномасштаба, где каждая частица состоит из меньшего числа атомов или молекул, количество перекрывающихся орбиталей или уровней энергии уменьшается. Это приводит к увеличению энергетического барьера между валентной зоной и зоной проводимости, и, соответственно, к увеличению значения ширины запрещенной зоны.

Сравнение спектров ρ_λ порошков после облучения показывает (рис. 5), что уменьшение отражательной способности происходит в основном в УФ и видимой областях спектра. В нанопорошке изменения значительно больше по сравнению с микропорошками. В ближней ИК области изменения незначительные. Интенсивность полосы поглощения при 1400 нм не изменяется, полосы при 1940 нм — уменьшается. Следует отметить, что в спектре нанопорошка уменьшение более значительное по сравнению с микропорошком.

Представляют интерес разностные спектры диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$), получаемые вычитанием спектров после облучения ($\rho_{\lambda\Phi}$) из спектра до облучения ($\rho_{\lambda 0}$). Так как при указанных энергии и флуенсе электронов изменение размеров частиц при облучении не происходит, то рассеяние порошков при облучении не изменяется. Поэтому такие спектры $\Delta\rho_\lambda$ являются спектрами поглощения, наведенного облучением. Появляющиеся в них полосы являются полосами поглощения, обусловленными радиационными дефектами, образованными при облучении.

Из разностных спектров диффузного отражения (рис. 6) следует, что облучение приводит к появлению двух полос поглощения при 255 и 300 нм в спектрах $\Delta\rho_\lambda$ обоих типов порошков. Интенсивность обеих полос в спектре нанопорошка Gd_2O_3 более чем в три раза превышает интенсивность соответствующих полос в спектрах микропорошка. Соотношение значений $\Delta\rho$ полосы при 255 нм при различном флуенсе электронов следующее: $20 : 5.1 = 3.92$ ($\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$); $32 : 8.8 = 3.64$ ($\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$); $45 : 12.8 = 3.52$ ($\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), т.е. уменьшается с увеличением флуенса электронов. В ближней ИК области отражательная способность после облучения порошков незначительно (на 1–2%) увеличива-

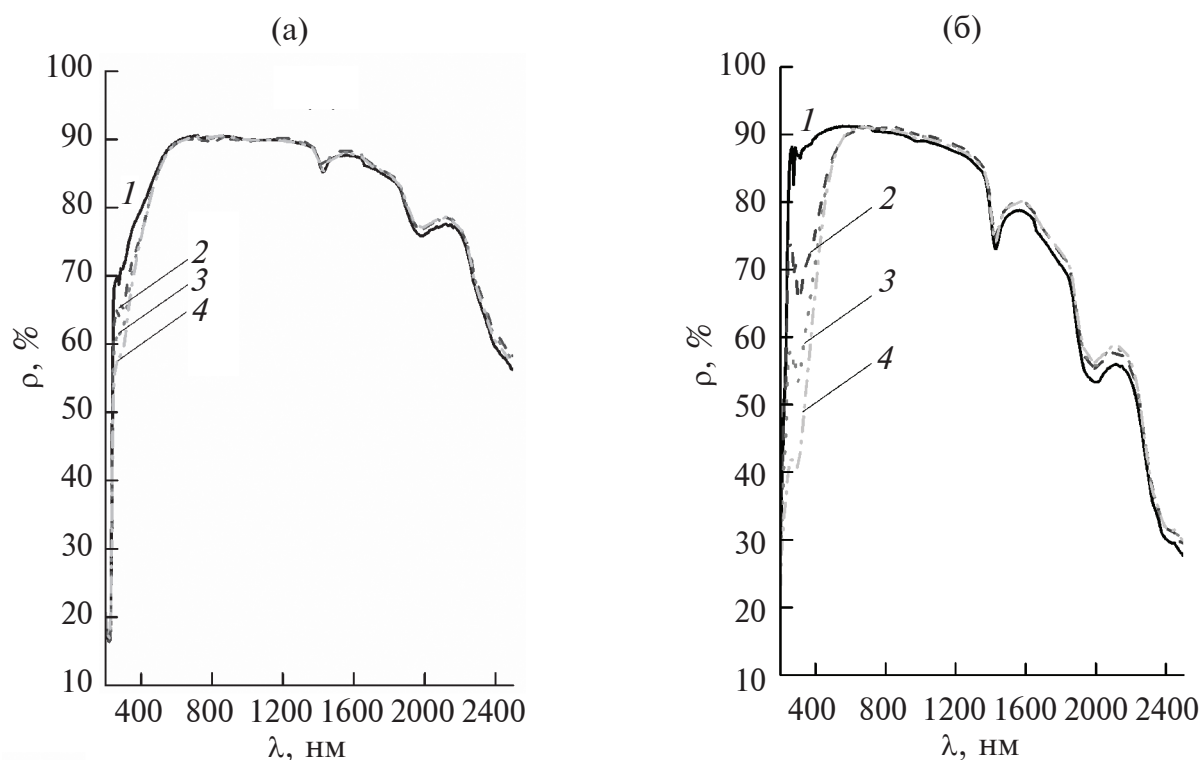


Рис. 5. Спектры диффузного отражения до (1) и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флуенсом 1 (2), 2 (3), 3×10^{16} (4) см^{-2} микро- (а) и нанопорошков (б) Gd_2O_3 .

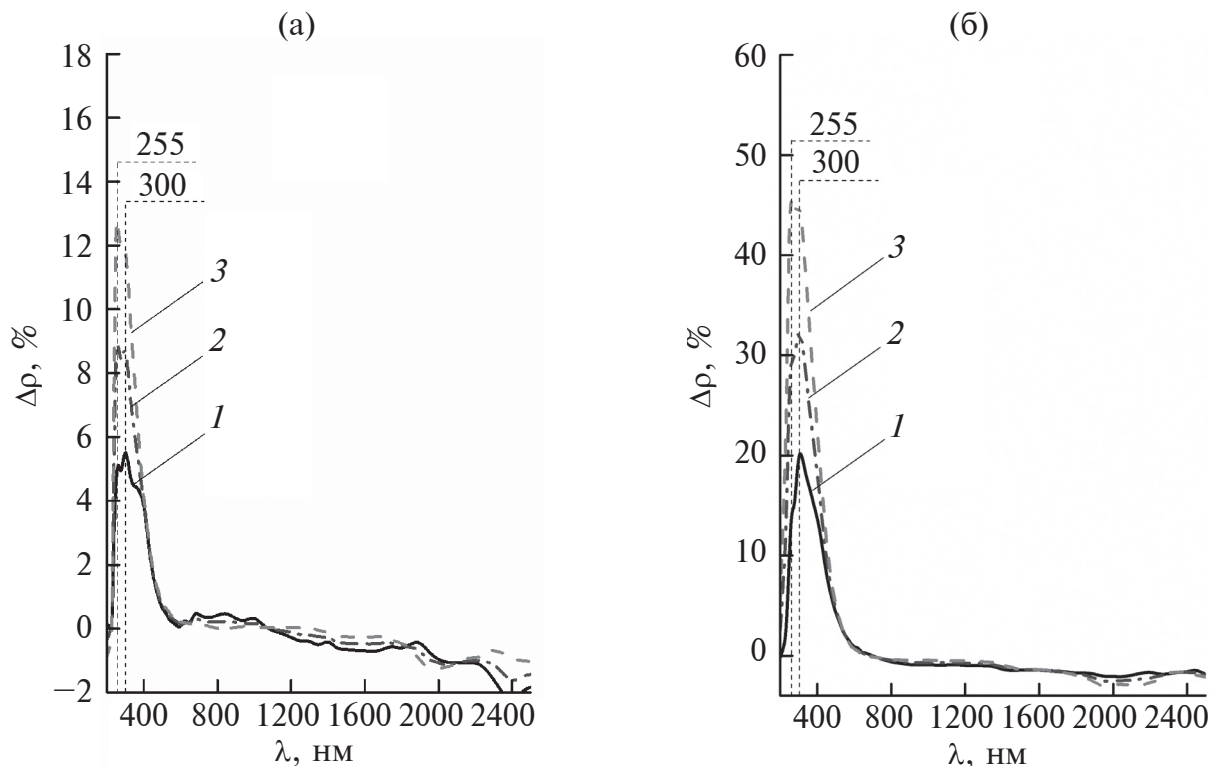


Рис. 6. Разностные спектры отражения микропорошка (а) и нанопорошка (б) Gd_2O_3 после облучения электронами флуенсом 1 (1), 2 (2), 3×10^{16} (3) cm^{-2} .

ется. Увеличение близко к ошибке определения коэффициента отражения в этой области.

Характеристикой, включающей все полосы поглощения и их интенсивность по отношению к спектру излучения Солнца, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s). Его определяют по спектрам диффузного отражения порошков, нормированным на спектр излучения Солнца и рассчитывают согласно международным стандартам [12, 18, 19]. Его изменение при облучении (Δa_s) определяется выражением:

$$\Delta a_s = a_{sf} - a_{s0}, \quad (1)$$

где a_{s0} и a_{sf} — значения интегрального коэффициента поглощения до и после облучения соответственно.

Расчеты показали, что значения коэффициента поглощения a_s составляют 0.134 для микропорошка и 0.128 для нанопорошка Gd_2O_3 . Его изменение в зависимости от флуенса электронов (рис. 7) у нанопорошка значительно больше по сравнению с микропорошком Gd_2O_3 .

В этих порошках образованные при облучении первичные дефекты будут аннигилировать

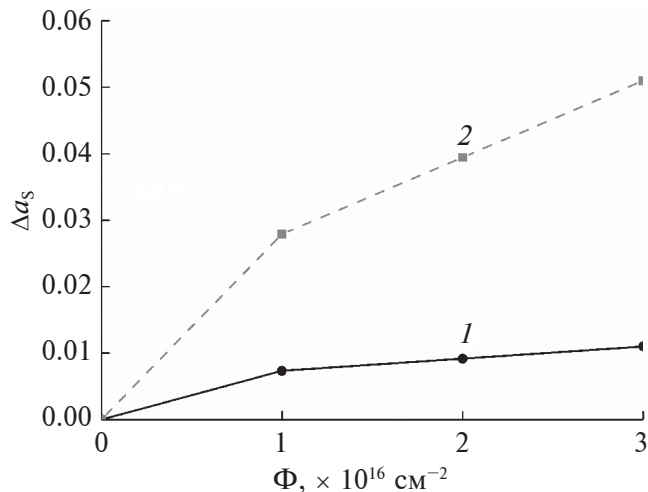


Рис. 7. Зависимость изменения коэффициента поглощения Δa_s от флуенса электронов для mGd_2O_3 (1) и nGd_2O_3 (2).

на катионах редкоземельных элементов. В нанопорошке существует дополнительный источник аннигиляции по сравнению с микропорошком — аннигиляция на малых частицах, являющихся центрами рекомбинации электронов и дырок, образованных облучением. Поэтому можно было ожидать большей стабильности оптических свойств нанопорошков к облучению по сравне-

нию с микропорошком. Однако экспериментальные результаты показывают обратное.

Отношение значений Δa_s нанопорошка к Δa_s микропорошка составляет: 4.0; 4.33 и 4.64 для флуенса электронов 1, 2 и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно, т.е. увеличивается с увеличением флуенса электронов. Поэтому можно заключить, что радиационная стойкость нанопорошка Gd_2O_3 значительно меньше радиационной стойкости микропорошка в широком диапазоне флуенса ускоренных электронов. Такое значительное отличие радиационной стойкости микро- и нанопорошков диоксида гадолиния может быть вызвано несколькими причинами. Главной причиной является отличие размеров микро- и наночастиц. Если средний размер зерен микропорошка Gd_2O_3 равен 5.65 мкм, то для наночастиц он находится в диапазоне от 20 до 30 нм. Отличие составляет от 188 до 282 раз. При одинаковой пористости во столько же раз может отличаться и удельная поверхность этих порошков. Примерно во столько же раз будет отличаться и концентрация дефектов на поверхности, в качестве которых выступают ненасыщенные связи, осажденные при сорбции атмосферные газы (O_2 , CO , CO_2 , H_2O , OH -группы) и различные органические примеси.

Согласно расчетам, средний пробег электронов с энергией 30 кэВ в оксиде цинка с плотностью 5.61 г/см³ составляет 3.5 мкм [20], для Gd_2O_3 с плотностью 7.6 г/см³ он в 1.4 раза меньше, т.е. составляет 2.5 мкм. В микропорошке со средним размером зерен 5.65 мкм ускоренный электрон проникает не на всю толщину одного зерна, а в нанопорошке он проходит несколько слоев частиц, образуя радиационные дефекты как на всей их поверхности, так и в объеме. Поэтому относительное число радиационных дефектов в нанопорошке будет больше, чем в микропорошке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены сравнительные исследования фазового состава, спектров диффузного отражения, спектров поглощения, наведенного облучением и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при облучении микро- и нанопорошков оксида гадолиния. Установлено, что отражательная способность нанопорошка больше по сравнению с микропорошком в той области солнечного спектра, в которой заключено 50% энергии. В видимой области она примерно одинакова, в ближней ИК области она значительно меньше по сравнению с микропорошком. Край основного поглощения нанопорошка смещен

в высокоэнергетическую область на 1.4 эВ, что определяется увеличением ширины запрещенной зоны (E_g) нанопорошка по сравнению с микропорошком.

После облучения в спектрах обоих порошков появляются полосы поглощения в УФ области при 255 и 300 нм, обусловленные собственными дефектами. Интенсивность этих полос в спектре нанопорошка значительно больше по сравнению с микропорошком. Такое отличие определяет значительно большее изменение интегрального коэффициента поглощения нанопорошка (4.64 раза) при облучении электронами с энергией 30 кэВ флуенсом $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Предложены механизмы процессов образования радиационных дефектов и полос поглощения в микро- и нанопорошках оксида гадолиния, объясняющие отличие их радиационной стойкости. Основным фактором отличия концентрации радиационных дефектов является значительное отличие удельной поверхности микро- и нанопорошков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание), № FEWM-2023-0012.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vani P., Vinitha G., Sayyed M.I., Alshammari M.M., Manikandan N. // Nucl. Engineer. Technol. 2021. V. 53. Iss. 12. P. 4106. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.06.009>
2. Marzouk M.A., Ghoneim N.A. // Radiation Phys. Chem. 2020. V. 174. P. 108893. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108893>
3. Chen J., Yu Y., Feng A., Mi L., Xiu H. // Ceram. Int. 2022. V. 48. Iss. 1. P. 754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.155>
4. Kleiman J.I., Gudimenko Y., Iskanderova Z., Tennyson R.C., Morison W.D. Modification of Thermal Control Paints by PHOTOSIL™ Technology. // Protection of Space Materials from the Space Environment. Space Technology Proceedings, vol 4. / Eds. Kleiman J.I., Tennyson R.C. Dordrecht: Springer, 2001. P. 243. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0714-6_19
5. Mikhailov M.M., Vlasov V.A., Yuryev S.A., Neshchimenko V.V., Shcherbina V.V. // Dyes and Pigments. 2015. V. 123. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.024>
6. Bo Z., Gang L., Kangli C., Weimin C. Preparation and Space Environmental Stability of a Nano-Materials Modified Thermal Control Coating. // Protection of Space Materials from the Space Environment. Space

- Technology Proceedings, vol 47. / Ed. Kleiman J.I. Cham: Springer, 2017. P. 433.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-19309-0_43
7. Михайлов М.М., Нецименко В.В., Скрипка Н.Г., Хохлов Р.Н. // Перспективные материалы. 2010. № 3. С.14.
 8. Dudin A.N., Iurina V.Yu., Neshchimenko V.V., Li C.L. // St. Petersburg Polytechnic University Journal – Phys. Math. 2022. V. 15. Iss. 3.1. P. 259.
<https://doi.org/10.18721/JPM.153.117>
 9. Andrievskii R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 29.
 10. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretiskii M.I. // Instrum. Experimental Tech. 1985. V. 28. P. 929.
 11. Artini C., Costa G.A., Pani M., Lausi A. // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.056>
 12. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
 13. Mikhailov M.M., Dvoretiskii M.I. // Soviet Phys. J. 1988. V. 31. P. 591.
<https://doi.org/10.1007/BF00917556>
 14. Kuznetsov V.N., Serpone N. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. № 34. P. 15110.
<https://doi.org/10.1021/jp901034t>
 15. Blanco M., Coello J., Iturriaga H., Maspoch S., Pezuela C. // Analyst 1998. V. 123. Iss. 8. P. 135.
<https://doi.org/10.1039/A802531B>
 16. Blanco M., Villarroya I. // Trends in Analytical Chemistry. 2002. V. 21. Iss. 4. P. 240.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00404-1)
 17. Trofimova E., Pustovarov V., Zatsepin A. // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. P. 763.
<https://doi.org/10.1134/S1063783419050366>
 18. ASTM E903 – 96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
 19. Johnson F.S. // J. Meteorological. 1954. V. 11. № 5. P. 431.
[https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1954\)011<0431:TSC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1954)011<0431:TSC>2.0.CO;2)
 20. Новиков Л.С. // Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов. М.: Унив. книга, 2010. С. 191.

Comparison of Optical Properties and Radiation Stability of Gd₂O₃ Micro- and Nanopowders

M. M. Mikhailov^{1,*}, V. A. Goronchko^{1,**}, D. S. Fedosov¹, A. N. Lapin¹, S. A. Yuryev¹

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

^{*}*e-mail: Membrana2010@mail.ru*

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

The results of comparative studies of the phase composition, diffuse reflectance spectra, radiation-induced absorption spectra, and the integral absorption coefficient of solar radiation upon irradiation of micro- and nanopowders of gadolinium oxide are presented. To assess the radiation resistance of optical properties, the samples were placed in a chamber of an installation simulating space conditions, where diffuse reflection spectra were recorded in the range of 0.2–2.5 μm in a vacuum of 2×10^{-6} Torr before and after each period of electron irradiation ($E = 30$ keV, $\Phi = (1 - 3) \times 10^{16}$ cm⁻²). Micropowders of rare earth elements are used to increase the radiation stability of materials by absorbing free electrons formed in them during irradiation during their transitions from the *d*- to *f*-shell. Nanopowders of rare earth elements added to micropowders of various compounds provide an additional mechanism for increasing radiation stability due to the annihilation of primary defects formed during irradiation on nanoparticles. The work obtained a result opposite to these mechanisms - the radiation stability of micropowder is significantly (more than 4 times) higher compared to nanopowder, due to more intense absorption in the ultraviolet region for nanopowder, caused by its own defects. The paper gives an explanation of the results obtained.

Keywords: gadolinium oxide, micropowders, nanopowders, diffuse reflectance spectra, optical properties.