

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 629.7.023.2:535.362

DOI: 10.17223/00213411/65/12/46

ФОТОСТОЙКОСТЬ ПОРОШКА ZnO ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2 *М.М. Михайлов¹, С.А. Юрьев¹, А.Н. Лапин¹, В.В. Нещименко²¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия² Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

Исследовано влияние времени облучения квантами солнечного спектра (КСС) на спектры диффузного отражения (ρ_d) и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) порошков оксида цинка исходного и модифицированного наночастицами диоксида кремния. Проведенное сравнение изменений коэффициента поглощения a_s показало его меньшие в 2.89 раза изменения после 2 ч облучения и в 1.28 раза после 15 ч облучения КСС с интенсивностью, в 3 раза превышающей интенсивность излучения Солнца.

Ключевые слова: порошки, наночастицы, модифицирование, кванты, солнечный спектр, облучение, оптические свойства.

Введение

Порошки оксида цинка широко используются с самого начала освоения космического пространства – с 60-х гг. XX в. – и до настоящего времени в качестве пигментов терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов (КА) [1–3]. В последние годы при конструировании КА ставится задача использования материалов, способных выполнять свои функции на протяжении 15–20 лет. Одним из типов таких материалов являются ТРП, среди которых важное место отводится лакокрасочным и керамическим покрытиям, состоящим из пигментов (80–85 вес. частей) и связующих (15–20 вес. частей).

Для того чтобы ТРП поддерживали температуру КА на заданном уровне в течение длительных орбитальных полетов, необходима высокая стабильность их спектров диффузного отражения ρ_d и интегрального коэффициента поглощения a_s . Коэффициент a_s определяет, какую часть солнечного излучения поглощает ТРП. Для ТРП класса «оптические солнечные отражатели» значение коэффициента поглощения в начале полета КА должно быть на уровне $a_s \leq 0.2$.

В процессах орбитальных полетов под действием излучений и других факторов космического пространства в пигментах, связующих и самих ТРП создаются дефекты, которые образуют полосы поглощения, что приводит к уменьшению коэффициента отражения и увеличению интегрального коэффициента поглощения (Δa_s). Такое изменение оптических свойств приводит к увеличению температуры КА. Уменьшить деградацию пигментов и связующих ТРП можно с помощью их обработки различными способами. Одним из наиболее эффективных способов является их модифицирование наночастицами. Как показали исследования последних лет, выполненные в лабораториях различных стран, наночастицы диоксида кремния являются наиболее эффективным модификатором для различных пигментов [4, 5]. Электромагнитное излучение Солнца в УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра (0.2–3.0 мкм) является самым мощным источником ($J = 0.139 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) среди других видов излучения в КП – электронов, протонов, ионов, нейтронов на любых орбитах в солнечной системе [6].

Цель настоящей работы – исследование фотостойкости оптических свойств к действию КСС порошка пигмента ZnO , модифицированного наночастицами SiO_2 .

Методика эксперимента

Объектом исследования служили порошок оксида цинка квалификации ОСЧ 14-2 и нанопорошок SiO_2 чистоты 99.8%, закупленный в ООО «Плазмотерм». Удельная поверхность порошка ZnO составляла $4.8 \text{ м}^2/\text{г}$, нанопорошка SiO_2 – $180\text{--}220 \text{ м}^2/\text{г}$ (размер частиц 10–12 нм). Порошок ZnO смешивали в соотношении 100:3 с частицами SiO_2 . Выбор концентрации наночастиц осуще-

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

ставляли на основании ранее выполненных исследований по модифицированию порошков микронных размеров наночастицами [4, 7].

Для модифицирования нанопорошок SiO₂ растворяли в дистиллированной воде при наложении ультразвуковых волн. В полученный раствор добавляли порошок оксида цинка и перемешивали в течение 3 ч в магнитной мешалке. Смесь сушили при температуре 150 °С, перетирали в агатовой ступке и прогревали в атмосфере 2 ч при оптимальной для ZnO температуре, равной 650 °С [8]. Скорость подъема температуры в среднем составляла 50 °С/мин, остывания – 9 °С/мин. После охлаждения порошки прессовали в подложки диаметром 24 мм, высотой 2 мм под давлением 1 МПа со временем выдержки 2 мин.

Приготовленные образцы закрепляли в установке – имитаторе условий космического пространства «Спектр», имитирующей: высокий вакуум, температуру, электромагнитное излучение Солнца, потоки электронов с энергией 5–150 кэВ и протонов с энергией до 120 кэВ [9].

Поскольку при контакте с кислородом атмосферы после облучения происходит «отбеливание» – уменьшение концентрации образованных центров окраски оксидных отражающих порошков, то спектры диффузного отражения ρ_λ регистрировали в вакууме на месте облучения (*in situ*) квантами солнечного света (КСС) в течение 3, 6, 9, 12 и 15 ч при температуре 40–45 °С в вакууме $P = 10^{-7}$ Торр. Облучение осуществляли светом ксеноновой дуговой лампы мощностью 5 кВт с интенсивностью, в 3 раза превышающей интенсивность излучения заатмосферного Солнца (э.с.о. – эквивалент солнечного облучения, 1 э.с.о. = 0.139 Вт/см²). После каждого периода облучения регистрировали спектры диффузного отражения *in situ*. Для сравнения такие же исследования проводили и на немодифицированном порошке ZnO.

Фотостойкость оценивали по разностным спектрам ($\Delta\rho_\lambda$), получаемым вычитанием спектров после облучения ($\rho_{\lambda hv}$) из спектров до облучения ($\rho_{\lambda o}$):

$$\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda o} - \rho_{\lambda hv}. \quad (1)$$

Такие спектры $\Delta\rho_\lambda$ являются спектрами поглощения, наведенного действием излучений, проявляющиеся в них полосы являются полосами поглощения. Другой характеристикой фотостойкости является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s . Его рассчитывали путем разделения спектра излучения Солнца на 24 равноэнергетических участка по методике Джонсона [10] и определения среднего значения коэффициента отражения с использованием международных стандартов [11, 12].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из приведенных спектров диффузного отражения (рис. 1) следует, что край основного поглощения модифицированного наночастицами SiO₂ порошка ZnO составляет 375 нм, что соответствует

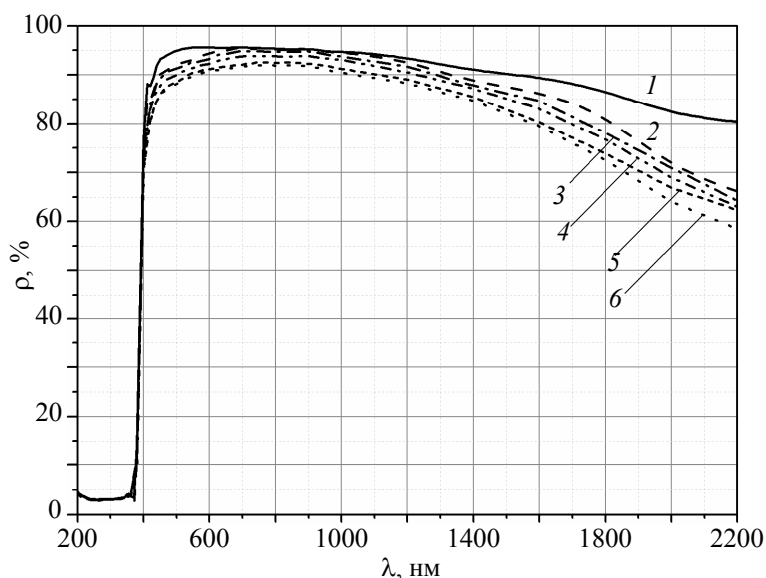


Рис. 1. Спектры ρ_λ до (1) и после облучения КСС модифицированного 3 мас.% наночастиц SiO₂ порошка ZnO в течение: 3 (2), 6 (3), 9 (4), 12 (5) и 15 ч (6)

ширине запрещенной зоны (E_g) 3.6 эВ. С увеличением длины волны коэффициент отражения возрастает и при $\lambda = 520$ нм достигает максимального значения, равного 92%. Затем он плавно уменьшается и при $\lambda = 2200$ нм составляет 78%.

Облучение в течение 3 ч приводит к уменьшению коэффициента отражения. Просматриваются два участка в областях 400–700 и 900–2200 нм. С увеличением времени облучения коэффициент отражения еще больше уменьшается. При максимальном времени облучения, равном 15 ч, в видимой области он уменьшается до 80%, в ближней ИК-области – до 56%.

В разностном спектре диффузного отражения $\Delta\rho_\lambda$ после 3 ч облучения регистрируется бесструктурная полоса с максимальными значениями $\Delta\rho$ в области от 380 до 530 нм (рис. 2). В области 700–900 нм коэффициент отражения не изменяется. С увеличением длины волны вплоть до 2200 нм значение $\Delta\rho$ увеличивается по степенному закону и при 2200 нм оно составляет 13.5%.

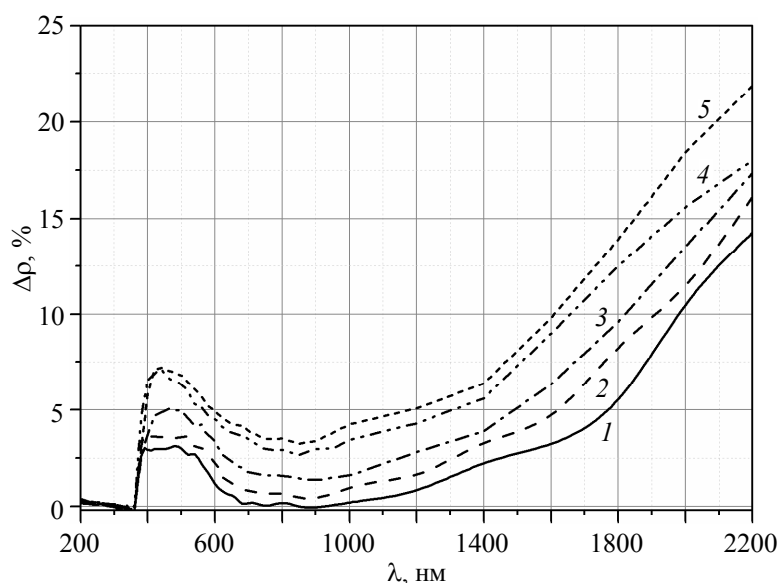


Рис. 2. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ после облучения КСС модифицированного 3 мас.% наночастиц SiO_2 порошка ZnO в течение: 3 (1), 6 (2), 9 (3), 12 (4) и 15 ч (5)

С увеличением времени облучения в видимой области спектр поглощения имеет форму полосы и при максимальном времени облучения регистрируется явно выраженная полоса с максимумом при 450 нм и затянутым длинноволновым крылом. Ее интенсивность достигает 7%. В ближней ИК-области форма наведенного поглощения такая же, как и при времени облучения 3 ч: значение $\Delta\rho$ увеличивается по закону, близкому к степенному, и при 2200 нм для максимального времени облучения, равного 15 ч, составляет 21.5%.

Такой вид спектров $\Delta\rho_\lambda$ является характерным для порошков оксида цинка. Ранее было определено, что интегральная полоса поглощения в видимой области спектра, регистрируемая после облучения, определяется суммой элементарных полос, обусловленных собственными точечными дефектами катионной и анионной подрешеток оксида цинка (вакансиями и междоузельными ионами кислорода и цинка в различном зарядовом состоянии и их комплексами) [4, 5]. Поглощение в ближней ИК-области определяется переходами свободных электронов между уровнями в зоне проводимости. Коэффициент поглощения в этой области в зависимости от длины волны изменяется по степенному закону [13, 14]:

$$K = \alpha \cdot \lambda^\beta, \quad (2)$$

где α и β – коэффициенты, зависящие от степени дефектности кристаллитов.

В исходном состоянии интегральный коэффициент поглощения модифицированного порошка равен 0.138. Рассчитанные значения изменений коэффициента поглощения Δa_s в зависимости от времени облучения показывают (рис. 3), что после 15 ч облучения значение Δa_s равно 0.057. Зави-

симость Δa_s от времени можно разделить на два участка: первый при времени облучения до 9 ч, второй – в период от 9 до 15 ч. На обоих участках заметно приближение значений Δa_s к насыщению, что указывает на нелинейную зависимость на каждом участке.

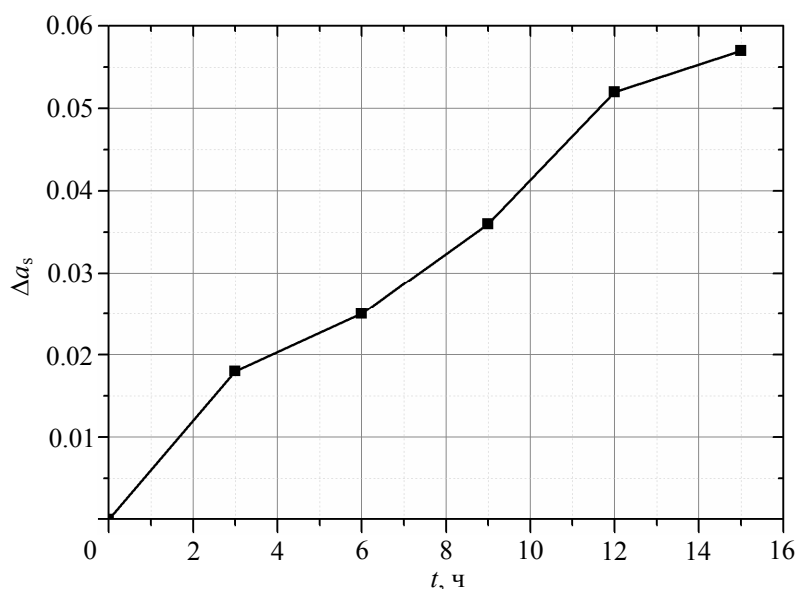


Рис. 3. Зависимость изменений коэффициента поглощения Δa_s от времени облучения КСС порошка ZnO, модифицированного наночастицами SiO₂ при концентрации 3 мас.%

Для определения эффективности модифицирования осуществляли облучение КСС с интенсивностью 3 э.с.о. немодифицированного порошка ZnO такой же марки ОСЧ 14-2 при таких же температурных и вакуумных условиях. Результаты изменений коэффициента поглощения a_s данных порошков приведены в таблице. Сравнение этих значений со значениями для модифицированного порошка nZnO показывает существенное их отличие. Коэффициент эффективности ($K_{эфф}$), определяемый отношением этих значений $K_{эфф} = \Delta a_{s(ZnO)} / \Delta a_{s(nZnO)}$, изменяется от 2.89 до 1.28 при увеличении времени облучения от 3 до 15 ч.

Зависимость изменений интегрального коэффициента поглощения порошков оксида цинка немодифицированного и модифицированного наночастицами SiO₂ в количестве 3 мас.% от времени облучения КСС с интенсивностью 3 э.с.о.

t, ч		3	6	9	12	15
Δa_s	ZnO	0.052	0.062	0.068	0.071	0.073
	nZnO	0.018	0.025	0.036	0.052	0.057
$K_{эфф}$		2.89	2.48	1.89	1.44	1.28

Полученные значения коэффициента эффективности модифицирования наночастицами диоксида кремния порошка оксида цинка микронных размеров показывают, что можно существенно уменьшить деградацию спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения при действии квантов солнечного спектра. Уменьшение деградации может быть обусловлено двумя факторами:

- релаксацией образованных первичных дефектов под действием квантов солнечного спектра (электронов и дырок);
- созданием защитных слоев из наночастиц SiO₂ на поверхности зерен и гранул порошка микронных размеров ZnO [5].

Такой недорогой способ увеличения фотостойкости пигмента для ТРП КА может быть рекомендован к применению на предприятиях, занимающихся разработкой КА с длительными сроками активного существования.

Заключение

Выполнено модифицирование наночастицами SiO_2 порошка микронных размеров ZnO , используемого на протяжении более 60 лет в качестве основного пигмента терморегулирующих покрытий КА. Облучение такого модифицированного наночастицами порошка КСС с интенсивностью, в 3 раза превышающей интенсивность излучения заатмосферного Солнца в течение времени 3, 6, 9, 12 и 15 ч, показало максимальное изменение интегрального коэффициента поглощения $\Delta a_s = 0.057$. Облучение в таких же условиях немодифицированного порошка приводит к существенно большей деградации оптических свойств: $\Delta a_s = 0.073$. Коэффициент эффективности модифицирования равен 2.89 при времени облучения 2 ч, уменьшается со временем облучения и после 15 ч составляет 1.28.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown R.R., Fogdall L.B., Connaday S.S. // Progress in Astronautics: Thermal Desing Principles of Spacecraft and Entru. – 1969. – V. 21. – P. 697–724.
2. Тепловой обмен и тепловой режим космических аппаратов / под ред. Н.А. Анфимова. – М.: Мир, 1974. – 324 с.
3. Durcanin J.T., Chalmers D.R., Visentine J.T. // AIAA Paper. – 1987. – V. 41. – No. 1599. – P. 1–12.
4. Нецименко В.В. Исследование структуры, свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных наночастицами: дис. ... д.ф.-м.н. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2017. – 345 с.
5. Mikhailov M.M. Optical properties and radiation stability of Metal Oxide Powders modified with Nanoparticles. V. 6. – Publishing house of Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics, 2019. – 312 p.
6. Макарова Е.А., Харитонов А.В. Распределение энергии Солнца и солнечная постоянная. – М.: Наука, 1972. – 88 с.
7. Fermi Detects Solar Flare's Highest-Energy Light [электронный ресурс]. – URL: https://www.nasa.gov/mission_pages/GLAST/news/highest-energy.html.
8. Mikhailov M.M., Lapin A.N., Sokolovskiy A.N., Yuryev S.A. // Opt. Mater. – 2021. – V. 115. – P. 111038.
9. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretckii M.I. // Instrum. Exp. Tech. – 1985. – V. 28. – P. 929–932.
10. Johnson J.A., Cerbus C.A., Haines A.I., Kenny M.T. // AIAA Paper. – 2005. – P. 1378.
11. ASTM E490 – 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. – 2005.
12. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. – 2005.
13. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1976. – 416 с.
14. Amico P., Calzolari A., Ruini A., Catellani A. // Sci. Rep. – 2017. – V. 7. – P. 16805.

Поступила в редакцию 16.09.2022,
принята в печать 03.10.2022.

Михайлов Михаил Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией ТУСУРа, e-mail: membrana2010@mail.ru;
Юрьев Семен Александрович, к.т.н., ст. науч. сотр. ТУСУРа, e-mail: yusalek@gmail.com;
Лапин Алексей Николаевич, к.т.н., ст. науч. сотр. ТУСУРа, e-mail: alexey_nl@mail.ru;
Нецименко Виталий Владимирович, д.ф.-м.н., доцент, зав. лабораторией АмГУ, e-mail: vitality@mail.ru.