

52 МТК

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ Gd_2O_3

М.М. Михайлов, **В.А. Горончко***, Д.С. Федосов, А.Н. Лапин, С.А. Юрьев
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), Томск, Россия

*e-mail: W.Goronchko@mail.ru

ТУСУР
TUSUR UNIVERSITY

GO

Аннотация

Представлены результаты сравнительных исследований оптических свойств и радиационной стойкости (РС) микро- и нанопорошков Gd_2O_3 после их облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = (1 - 3) \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$). Порошки редкоземельных элементов (РЗЭ) используются для повышения РС материалов за счет поглощения образующихся в них при облучении свободных электронов при их переходах с d- на f- оболочку. Нанопорошки РЗЭ, добавленные к микропорошкам различных соединений, дают дополнительный механизм повышения РС – за счет релаксации на наночастицах первичных дефектов, образующихся при облучении. В работе получен противоположный этим механизмам результат – радиационная стойкость микропорошка значительно (более 4 раз) выше по сравнению с нанопорошком.

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. В РЗЭ происходит релаксация образующихся первичных дефектов (электронов и дырок). Данная методика широко применяется при создании стойких к действию излучений стекол. Наиболее эффективным среди современных способов является модифицирование материалов наночастицами, особую значимость и реальное практическое применение он получил при модифицировании порошковых оксидных соединений. Наночастицы, осажденные на поверхности зерен и гранул порошков, выступают в качестве центров релаксации первичных дефектов, образующихся 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 оксидов с катионами различных РЗЭ. Установлена зависимость изменений оптических свойств порошка ZrO_2 от атомного номера РЗЭ, которыми модифицировали этот порошок. Однако отсутствуют результаты сравнительных исследований радиационной стойкости самих порошков микронных и наноразмеров.

Целью настоящей работы является 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 микронных размеров mGd_2O_3 со средним размером зерен 5,65 мкм и гранул до 30 мкм и нанопорошок nGd_2O_3 размером 20-30 нм. Порошки запрессовывали в специальные алюминиевые подложки диаметром 24 мм (рисунок 1).



Рисунок 1 – Исследуемые микро- и нанопорошки Gd_2O_3 , запрессованные в подложки

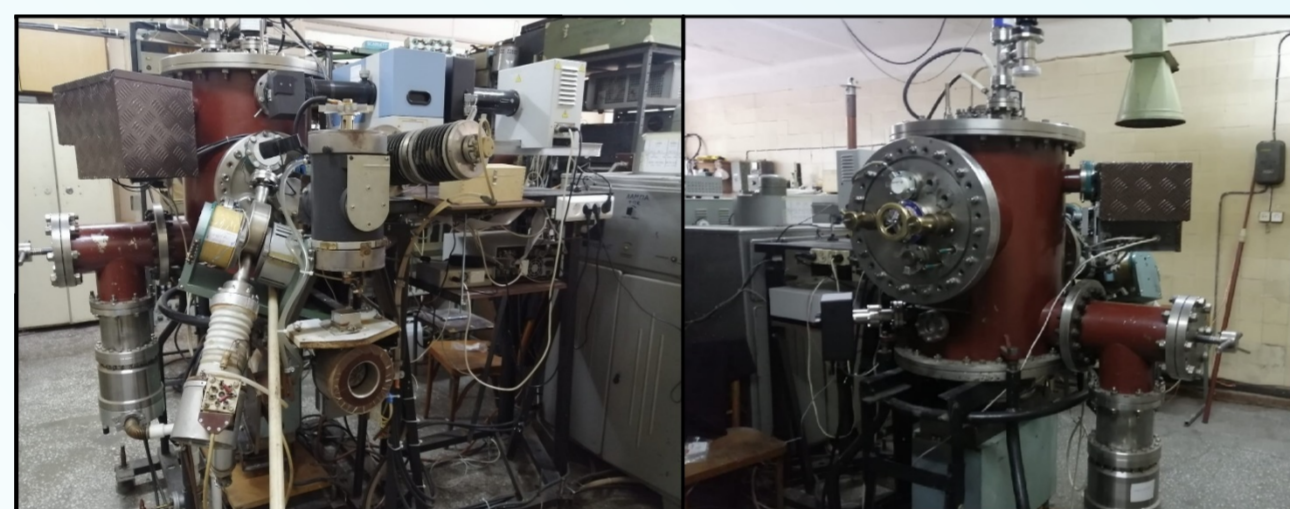


Рисунок 2 – Имитатор условий космического пространства «Спектр»

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 на месте облучения до и после каждого периода облучения (in situ). Облучение осуществляли электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $\Phi = (1, 2 \text{ и } 3) \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ Торр и температуре 300К.

Структуру порошков исследовали рентгеновским дифрактометром XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Сравнение спектров диффузного отражения (ρ_λ) исследуемых порошков оксида гадолиния в солнечном диапазоне показало (рисунок 3), что в УФ и частично в видимой областях коэффициент отражения (ρ) нанопорошка значительно больше по сравнению с микропорошком (mGd_2O_3). Большая отражательная способность в УФ и частично в видимой области спектра нанопорошка по сравнению с микропорошком Gd_2O_3 определяется отличием размеров частиц этих порошков. Если размеры наночастиц находятся в области 20-30 нм, то размеры частиц микропорошка соответствуют диапазону ближней ИК области (рисунок 4).

В спектрах обоих порошков в ближней ИК области регистрируются полосы поглощения при 1425 и 1980 нм, которые определяются поглощением ОН-групп, сорбированных на поверхности.

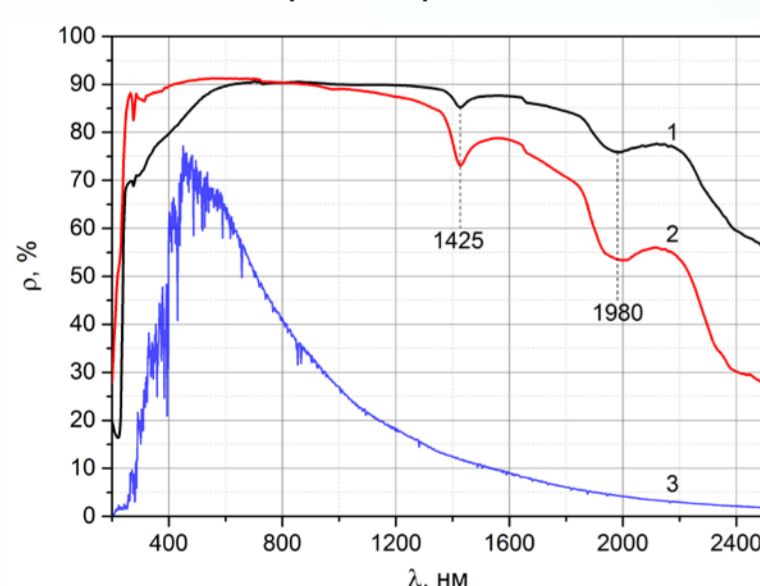


Рисунок 3 – Спектры диффузного отражения микропорошка mGd_2O_3 (1), нанопорошка nGd_2O_3 (2) и спектр излучения Солнца (3)

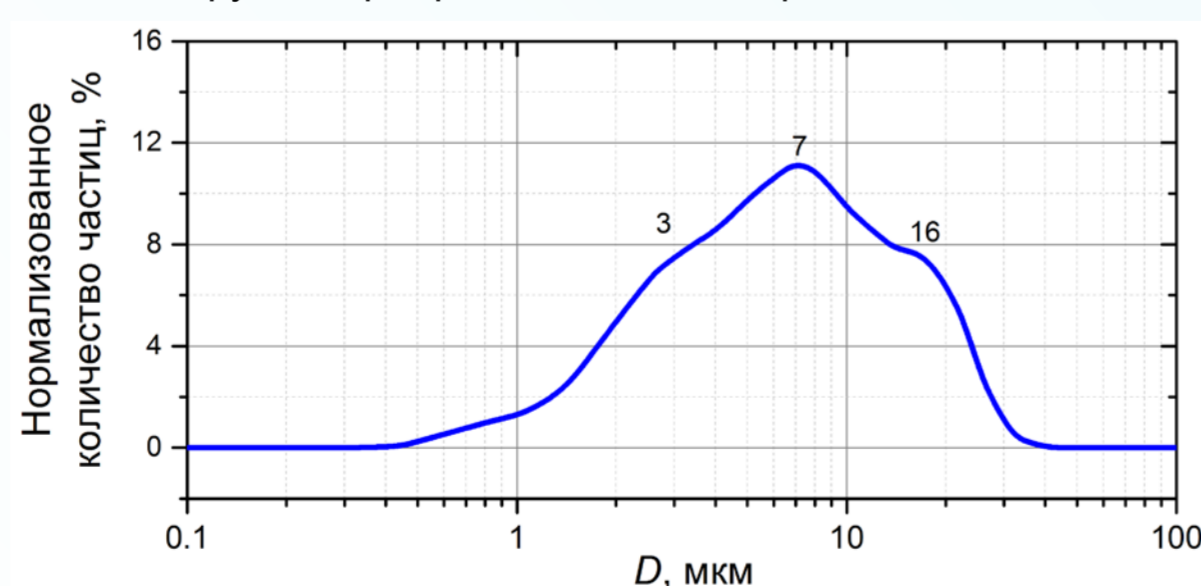
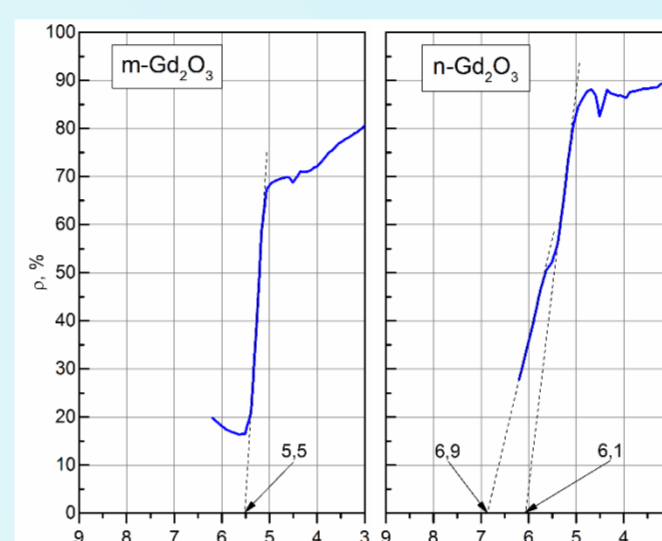


Рисунок 4 – Гранулометрический состав порошка mGd_2O_3

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



Край основного поглощения нанопорошка смещен на 1,4 эВ, что определяется увеличением ширины запрещенной зоны (E_g) нанопорошка по сравнению с микропорошком (рисунок 5). Величина смещения определяется типом и структурой соединений.

Рисунок 5 – Край основного поглощения микро- и нанопорошков Gd_2O_3

Сравнение спектров ρ_λ порошков после облучения (рисунок 6) показывает, что уменьшение отражательной способности происходит в основном в УФ и видимой областях спектра. В нанопорошке изменение значительно большее по сравнению с порошком микронных размеров.

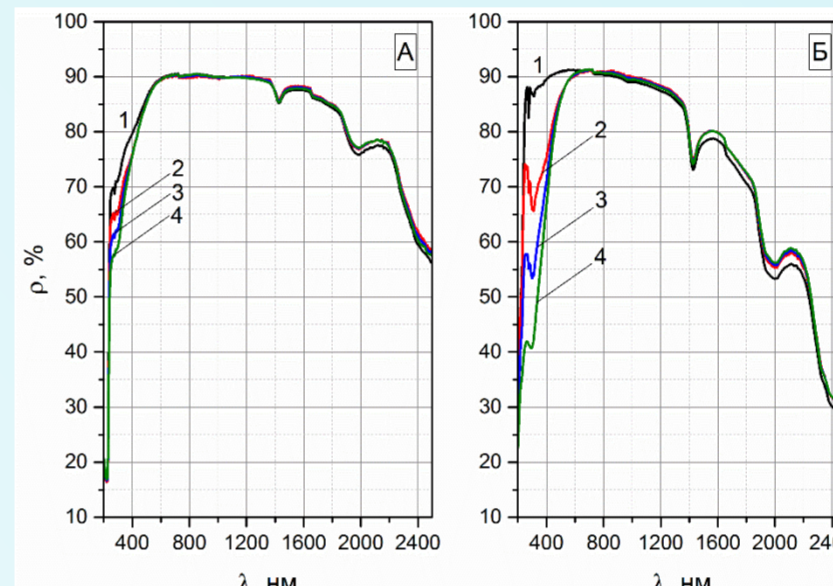


Рисунок 6 – Спектры диффузного отражения до облучения (1) и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $(2, 3, 4) \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ порошков Gd_2O_3 микронных размеров (А) и наноразмеров (Б)

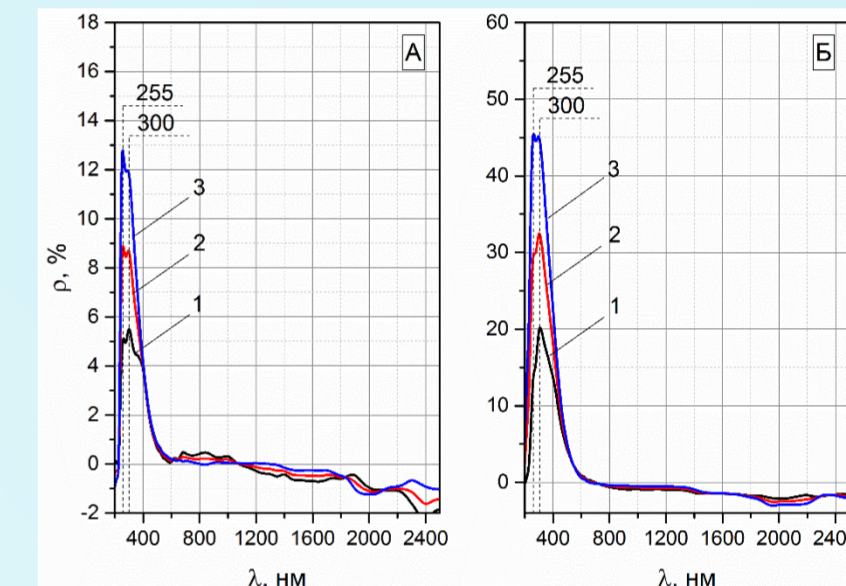


Рисунок 7 – Разностные спектры диффузного отражения микро- Gd_2O_3 (А) и нано- Gd_2O_3 (Б) после облучения электронами флюенсом: 1(1), 2(2), 3(3) $\cdot 10^{16}$ см $^{-2}$

Из разностных спектров диффузного отражения следует (рисунок 7), что облучение приводит к появлению двух полос поглощения при 255 и 300 нм в спектрах ($\Delta\rho_\lambda$) обоих порошков. Интенсивность обеих полос в спектре нанопорошка Gd_2O_3 более чем в три раза превышает интенсивность соответствующих полос в спектрах микропорошка.

Характеристикой, включающей все полосы поглощения и их интенсивность по отношению к спектру излучения Солнца является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s и его изменение после облучения Δa_s (рисунок 8). Он определяется по спектрам диффузного отражения порошков, нормированным на спектр излучения Солнца и рассчитывается согласно международным стандартам [1, 2]. Расчеты показали, что значения коэффициента поглощения a_s составляют 0,134 для микропорошка и 0,128 для нанопорошка Gd_2O_3 .

Отношение значений Δa_s нанопорошка к Δa_s микропорошка составляет: 4,0, 4,33 и 4,64 для флюенса электронов $(1, 2 \text{ и } 3) \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ соответственно. Радиационная стойкость нанопорошка Gd_2O_3 значительно меньше радиационной стойкости порошка микронных размеров в широком диапазоне флюенса ускоренных электронов.

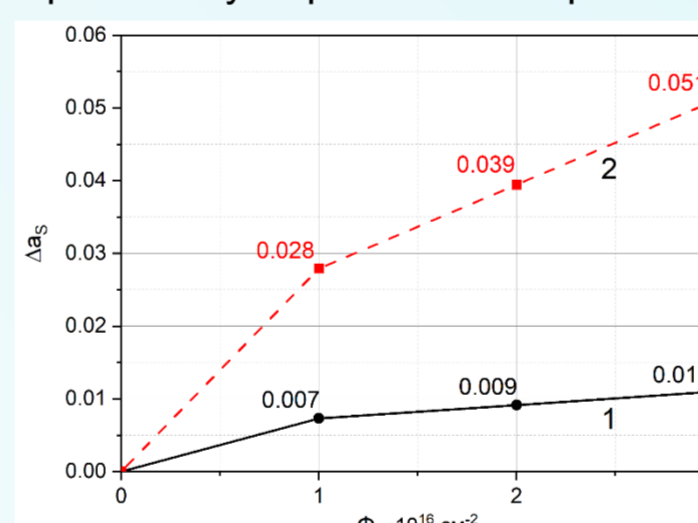
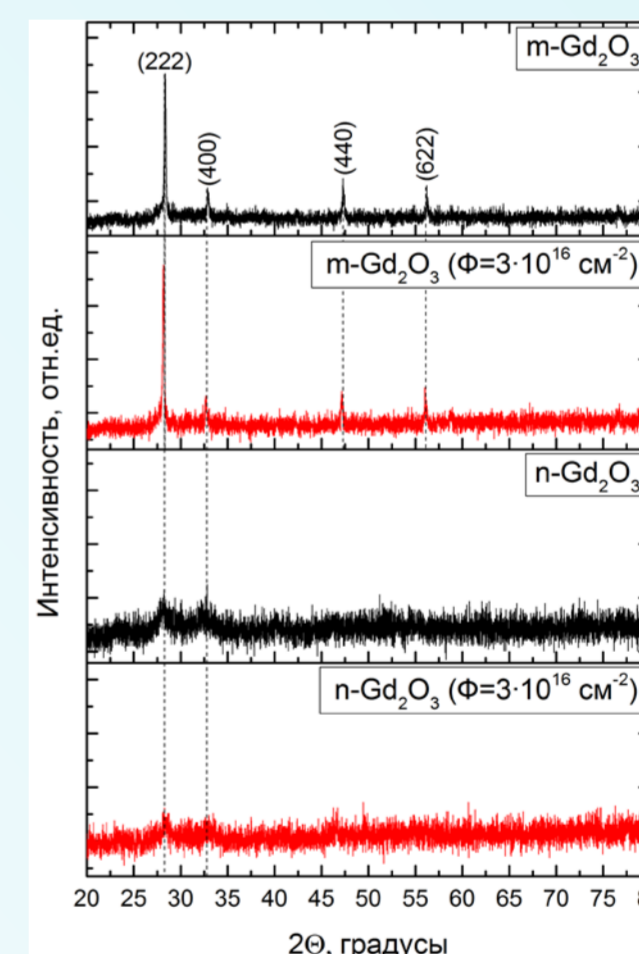


Рисунок 8 – Зависимость изменения коэффициента поглощения Δa_s от флюенса электронов для микро- Gd_2O_3 (1) и нано- Gd_2O_3 (2)



Рентгенодифракционный анализ показал наличие пиков, характерных для оксида гадолиния как микронных, так и наноразмеров. В спектрограммах отсутствуют пики примесей в обоих типах порошков (рисунок 9)

Рисунок 9 – Рентгенограммы микро- и нанопорошков Gd_2O_3 до и после облучения электронами

Заключение

Выполнены сравнительные исследования фазового и гранулометрического составов, спектров диффузного отражения, спектров наведенного поглощения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при облучении микро- и нанопорошков оксида гадолиния. Отражательная способность нанопорошка выше по сравнению с микропорошком в области, в которой заключено 50% излучаемой солнечной энергии, в видимой области она примерно одинакова, в ближней ИК области значительно меньше по сравнению с микропорошком. Край основного поглощения нанопорошка смещен на 1,4 эВ, что определяется увеличением ширины запрещенной зоны (E_g) нанопорошка по сравнению с микропорошком.

После облучения в разностных спектрах микро- и нанопорошков появляются полосы в УФ области при 255 и 300 нм, обусловленные собственными точечными дефектами. Интенсивность этих полос в спектре нанопорошка значительно больше по сравнению с микропорошком. Такое отличие определяет значительно большее изменение интегрального коэффициента поглощения нанопорошка при облучении электронами: при флюенсе электронов $3 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ с энергией 30 кэВ отличие составляет 4,64 раза.

Литература

1. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
2. ASTM E903 – 96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.