

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

В.В. АРУТЮНЯН<sup>1\*</sup>, Е.М. АЛЕКСАНИЯН<sup>1</sup>, А.О. БАДАЛЯН<sup>1</sup>,  
А.Г. АРЕСТАКЯН<sup>1</sup>, В.В. АРЗУМАНИЯН<sup>1</sup>, Н.Е. ГРИГОРЯН<sup>1</sup>,  
А.О. ОГАНЕСЯН<sup>1</sup>, В.В. БАГРАМЯН<sup>2</sup>, А.А. САРГСЯН<sup>2</sup>, Х.В. МАНУКЯН<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Манвеляна  
НАН Армении, Ереван, Армения

<sup>3</sup>Nuclear Science Laboratory, Department of Physics, University of  
Notre Dame, Notre Dame, USA

\*e-mail: vharut@yerphi.am

(Поступила в редакцию 24 марта 2022 г.)

Исследовалось влияние электронного облучения на оптические свойства терморегулирующих покрытий- силиката цинка. Образцы получены методом гидротермального микроволнового (ГТМВ) синтеза. Для изучения радиационной стойкости, взаимосвязи между структурами и характеристиками материалов использованы методы спектроскопического и структурного анализа. Результаты сканирующей электронной микроскопии, фотолюминесценции, коэффициента диффузного отражения и поглощения показали, что покрытия на основе  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$  обладают высокой радиационной стойкостью по сравнению с чистым  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

### **1. Введение**

Известно что космический аппарат (КА) и приборы в нем содержит много разнотипных элементов, существенно различающихся повышенной радиационной надежностью. Несмотря на то, что к настоящему времени накоплен значительный опыт, касающийся поведения материалов и отдельных узлов КА в условиях космического полета, непрерывное усложнения программ полетов и обновление элементной базы аппаратур требует дальнейшего развития методов как прогнозирования радиационной надежности изделий космической техники, так и ее повышения. Поскольку вся совокупность повреждающих факторов космического пространства не может быть точно воспроизведена в земных условиях, при исследовании радиационной надежности космической аппаратуры широко используется метод моделирования, состоящий в замене всего спектра космических излучений одним-двумя видами излучений и сокращения времени

испытаний. Многообразие радиационных процессов, протекающих в материалах под действием излучения, не позволяет установить единую для всех случаев методику моделирования. Выбор методики испытания радиационной надежности проводится с учетом индивидуальных свойств исследуемых объектов [1–11].

Воздействие на некоторые классы диэлектриков заряженных частиц излучений радиационных поясов Земли может приводить к аккумулярованию этих зарядов в объеме и на поверхности таких материалов. Нескомпенсированность электрических зарядов в диэлектриках – к электрическому пробое и механическому разрушению элементов, например, терморегулирующих покрытий, оптических стекол на внешней поверхности КА, изменению их оптических и других свойств, за счет радиационно-стимулированных процессов, вызывают структурные и фазовые изменения [4–11]. Исследования в области синтеза высокочистых материалов показали, что нанопорошки силикатов цинка, циркония, легированные оксидами иттрия, церия, и др. могут применяться в качестве пигментов для солнечных отражателей КА [5–9, 12–21].

Процессы поглощения и рассеяния тепла поверхностью КА характеризуются коэффициентом поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$  и коэффициент излучения поверхности  $\varepsilon$ . Для эффективного отвода избыточного тепла с поверхности КА необходимы ТРП, имеющие  $\alpha_s \sim 0.1–0.3$  и  $\varepsilon \sim 0.8–0.9$ . Этим требованиям удовлетворяют, в частности белые эмали, состоящие из пигментов–окислов металлов ( $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  и др.) [7–11]. Под действием ионизирующего излучения белые ТРП окрашиваются, вследствие чего увеличивается коэффициент  $\alpha_s$ : уменьшается срок службы КА [7–10].

Целью данной работы является исследование радиационной стойкости терморегулирующих покрытий в видимой области спектра.

## 2. Методика эксперимента

Для изучения радиационно-оптических свойств ТРП был использован метод гидротермального синтеза образцов  $Zn_2SiO_4$  и  $Ce/Y-Zn_2SiO_4$ . Синтез указанных пигментов осуществляли при следующих условиях: температура 240°C, давление – 33 атм, время – 90 минут. Синтез проводили взаимодействием растворов хлорида цинка, нитрата церия и силиката натрия, поддерживая pH среды равным  $\sim 7.0$ . Легирование ортосиликата цинка церием осуществляли непосредственно во время жидкофазного микроволнового (МВ) синтеза силиката цинка одновременным перемешиванием всех компонентов. После выдержки в МВ печи при температуре 240°C смесь отфильтровывали. Полученные образцы имеют кристаллическую структуру виллемита. Для удаления связанной воды проводили термообработку образцов ортосиликата цинка и  $Ce/Y-Zn_2SiO_4$  пигмента при температуре 1050°C (1.5–3.5 ч) [5–8].

Спектры диффузионного отражения и фотолюминесценции пигментов на основе виллемита ( $Zn_2SiO_4$  и  $Ce/Y-Zn_2SiO_4$ ) измерены в области 350–950 нм и 450–750 нм при температурах 300К. Облучение образцов высокоэнергетичными

электронами ЭЛУ-50, проведены в Национальной Научной Лаборатории им А Алиханяна с энергией 20 МэВ и дозой  $10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> при температуре 300 К.

### 3. Результаты и их обсуждение

По результатам исследований влияния высокоэнергетических электронов на радиационно-оптические характеристики ТРП покрытий с применением методов диффузионного отражения, люминесцентной и электронной спектроскопии выявлены некоторые эффекты, обусловленные их стойкостью к радиации. Из результатов измерений коэффициентов диффузионного отражения ТРП образцов  $Zn_2SiO_4$  и  $Ce/Y-Zn_2SiO_4$  установлено изменение отражательной способности в области 350–950 нм (рис.1).

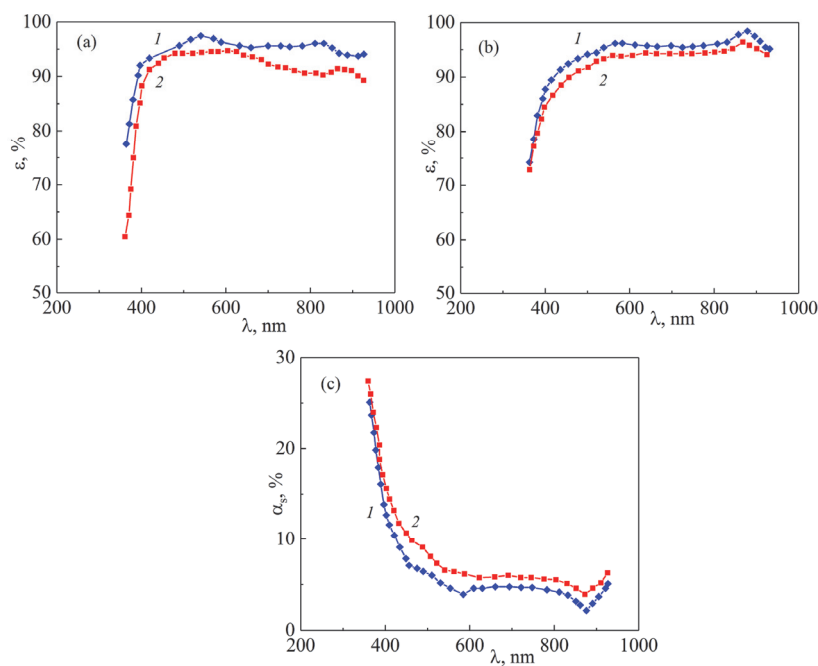


Рис.1. Спектры диффузионного отражения (a,b) и поглощения (c): образцов  $Zn_2SiO_4$  (a) и  $Zn_2SiO_4$  ( $Ce_2O_3$ -5%) (b, c) 1 – необлученный (МВ синтез, 240°C, 1.5 ч), 2 – облученный электронами с энергией 20 МэВ и дозой ( $10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>).

Образцы ТРП облучались быстрыми электронами энергией 20 МэВ с дозой  $10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>. Эта доза больше 15 летнего облучения в космосе что позволит определить степень деструкции терморегулирующих покрытий синтезированные в различных режимах и условиях [7–9, 25].

Как видно из рис.1, после электронного облучения ТРП образцов наблюдается изменение величин коэффициентов диффузионного отражения не более 20% что по-видимому обусловлено образованием новых дефектов в структуре и изменением поверхности покрытия вследствие взаимодействия пигментов и связующего с образованием новых видов химических связей. Синтезированные МВ

методом образцы ортосиликата цинка и  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$  пигмента имеют относительно высокую отражательная способность к воздействию электронного облучения. Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) ортосиликата цинка, а также легированных церием и иттрием образцы  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  при температуре 300 К (рис.2). Изменения в спектрах ФЛ после воздействия электронами можно объяснить, если считать, что наблюдаемые максимумы в области 476–729 нм обусловлены как созданием собственных дефектов в кристаллической тетраэдрической структуре, так и образованием большого количества других комплексных дефектов-примесные активаторы, радиационные дефекты (точечные, агрегатные), которые имеют достаточно высокую энергию образования.

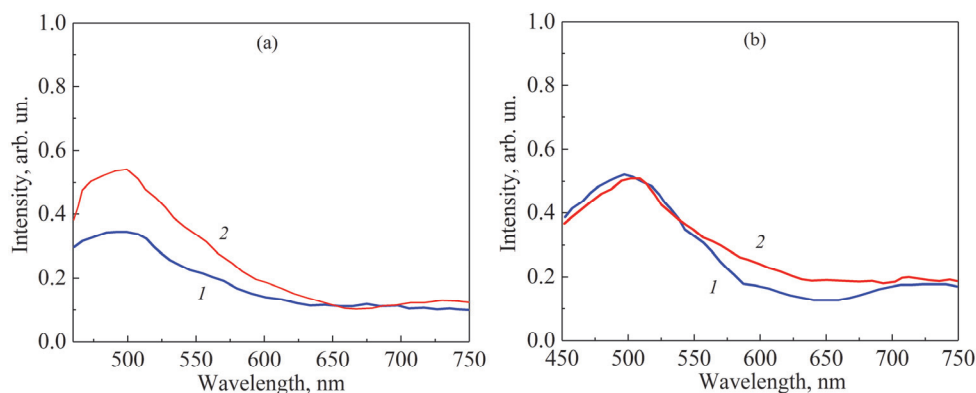


Рис.2. Спектры фотолюминесценции  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$  – 5%) (а) и  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 5%) (б),  $T = 300\text{K}$ ,  $E_{\text{exc}} = 3.06\text{ eV}$ , 1 – не облученный, 2 – облученный 20 МэВ энергией, дозой  $10^{17}\text{ эл/см}^2$ .

Наблюдаемые полосы в спектрах ФЛ исследуемых образцов характерны для люминесценции многих силикатов, обычно связывают с излучением, например, дефектных центров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , обусловленных локальными искажениями кремний-кислородных тетраэдров. Ионы цинка могут находиться в тетраэдрическом окружении в виде групп  $(\text{OH})\text{-Zn-(OSi)}$  или  $\text{Zn-(OSi)}_2$ . Позиция как центр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  является более выгодным и появляется при нарушении кристаллической симметрии кремнекислородного тетраэдра из-за близко расположенного дефекта после электронами облучения с энергией 20 Мэв. В формировании указанных люминесцентных центров и их метастабильных состояний важную роль могут играть вид примеси и их концентрация—как зарядовые компенсаторы или факторы изменения распределения электронной плотности в тетраэдре. Полосы излучения наблюдаемые в спектрах ФЛ облученных электронами и активированных различными примесями связана главным образом с созданием примесных дефектов, а также радиационных комплексных дефектов: вакансий цинка, кислорода соответственно, а максимумы после облучения в области 496–539 нм обусловлены промежуточной стадией формирования экситонно-дефектных комплексов или короткоживущие дефекты в виде вакансий  $\text{V}_{\text{Zn}}$ - и междоузельных ионов  $\text{Zn}^+$  образующимся при разрыве связи, как оптические переходы

в  $V_{Zn}$ -центре [5–8, 24].

Изучение морфологии поверхностного состояния для синтезированных терморегулирующих пигментов показала структурные изменения при различных режимах синтеза. На (рис.3) показана морфология образцов  $Zn_2SiO_4$  и  $Ce-Zn_2SiO_4$ , полученных микроволновым облучением длительностью 1.5 и 3.5 часа. На рис.3а видно, что после 1.5 ч МВ-облучения продукт содержит три различных морфологических признака: рисовидные агрегаты, агломераты мелких частиц и крупные частицы с гладкой поверхностью. Результаты локального микроанализа показывают, что рисоподобные частицы представляют собой  $Zn_2SiO_4$ , тогда как наночастицы и более крупные кристаллы представляют собой  $ZnO$  и  $SiO_2$  соответственно [10–25].

На (рис.3b) показано, что легирование церием помогает получать продукты с более однородной морфологией. Из изображения поверхности (рис.3с) видно, что наностержни зародились в одном и том же месте, а затем вертикально выросли во время синтеза с помощью микроволнового излучения.

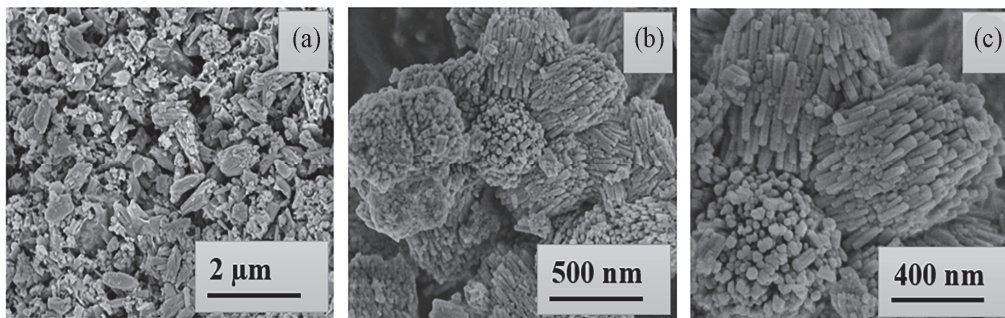


Рис.3. СЭМ-изображения  $Zn_2SiO_4$  (a) и  $Ce-Zn_2SiO_4$  (b, c), синтезированных в условиях МВ-облучения в течение 1.5 ч (a) и 3.5 ч (b, c).

Из (рис.4а) следует, что термообработанный образец  $Zn_2SiO_4$  (приготовленный 3.5-часовым микроволновым облучением) состоит из спеченных частиц с широким распределением по размерам (100–2000 нм). Термообработанные образцы  $Ce-Zn_2SiO_4$  (приготовленные 3.5-часовым микроволновым излучением, состоящие из спеченных почти сферических частиц, образуют агломераты размером 500–1000 нм (рис.4b). Размеры отдельных частиц варьируют в диапазоне 200–300 нм. Можно предположить, что спекание агрегатов наностержней (рис.2). Облученный электронами образец  $Ce-Zn_2SiO_4$  имеет аналогичную микроструктуру по сравнению с образцом до облучения (рис.4с,4b) [25].

Полученные СЭМ изображения морфологий поверхностного состояния показала, что характеристики покрытий, по-видимому, определяются объемными долями составляющих с различными кристаллическими решетками. Объем каждой из этих метастабильных фаз возможно зависит от температуры синтеза и изменением периодичности структуры в результате влияния электронного

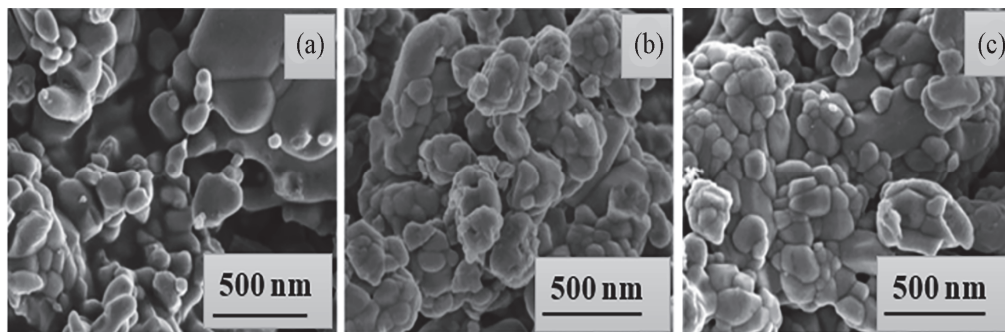


Рис.4. СЭМ-изображения образцов  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (a) и  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$  (b), термообработанных при  $1050^\circ\text{C}$ , а также  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$ , подвергнутых облучению электронами с энергией 20 МэВ и флюенсом  $10^{17}$  электронов/см<sup>2</sup> (c).

облучения. Можно предположить, что излучательная способность определяется суммой этих метастабильных объемов и комплексных дефектов. Наночастицы, осажденные на поверхности кристалликов (зерен) порошков являются центрами, на которых образующиеся при облучении первичные дефекты релаксируют (погибают), что приводит к существенному уменьшению их концентрации и возможно к повышению стабильности свойств и характеристик образцов – пигментов.

#### 4. Заключение

Таким образом по результатам комплексных исследований с применением методов диффузного отражения, люминесценции установлено, что в силикатах может быть наличие несколько подрешеток и структурных фрагментов разного типа после термообработки и соответственно различных видов дефектов, в том числе и радиационных в структуре – центров излучения. Изменение величин коэффициентов диффузионного отражения обусловлено образованием новых дефектов в структуре из-за изменения поверхности покрытия вследствие взаимодействия пигментов к воздействию электронного облучения. Показано что в формировании люминесцентных центров важную роль играют вид примеси и их концентрация – как зарядовые компенсаторы или факторы изменения зарядового состояния центров излучения. Измерения поглощения/отражения материалов, облученных электронами, показывают, что  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$  проявляет высокую радиационную стойкость. Морфология поверхностного состояния ТРП материалов позволила дать оценку повышения радиационной стойкости благодаря образованию стимулированных процессов дефектообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство образования, науки, культуры и спорта Республики Армении, Комитет по науке (грант 21-АА-1С020).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **M. Holyńska, A. Tighe, C. Semprimoschnig.** Adv. Mater. Interfaces, **5**, 1 (2018).
2. **J.A. Dever, M.V. Nathal, J.A. DiCarlo, J.** Aerosp. Eng., **26**, 500 (2013).
3. **A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **117**, 494 (2013).
4. **S. Corpino, M. Caldera, F. Nichele, M. Masoero, N. Viola.** Acta Astronaut., **115**, 247 (2015).
5. **V.V. Bagramyan, A.A. Sargsyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, **49**(5), 731 (2015).
6. **V.V. Baghrmian, A.A. Sargsyan, N.V. Gurgenyan, A.S. Sargsyan, N.B. Knyazyan.** Bulletin of the State Engineering University of Armenia, **1**, 55 (2016).
7. **V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, E.A. Hakhverdyan, N.E. Grigoryan, V.S. Baghdasaryan, A.A. Sahakyan, V.B. Gavalyan, S.B. Sghomonyan, T.S. Harutyunyan, V.V. Baghrmian, A.A. Sargsyan.** Armenian Journal of Physics, **9**(3), 225 (2016).
8. **V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, E.A. Hakhverdyan, N.E. Grigoryan, V.S. Baghdasaryan, A.A. Sahakyan, V.B. Gavalyan, S.B. Sghomonyan, T.S. Harutyunyan, V.V. Baghrmian, A.A. Sargsyan.** Armenian Journal of Physics, **9**(3), 201 (2016).
9. **M.M. Mikhailov.** J. Advanced Materials, **2**(3), 200 (1995).
10. **V. Heydari, Z. Bahreini, M. Heidari, A. Sedrpoushan.** J. Coat. Technol. Res., **13**, 727 (2016).
11. **M.M. Mikhailov, V.Y. Ul'yanitskii, V.A. Vlasov, A.N. Sokolovskiy, A.A. Lovitskii.** Surf. Coat. Technol., **319**, 70 (2017).
12. **R. Ye, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, Z. Cui, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, C. Li, S. Xu.** J. Phys. Chem. C, **115**, 10851 (2011).
13. **J. Zhou, J. Liu, X. Wang, J. Song, R. Tummala, N.S. Xu, Z.L. Wang.** Nano.microSmall, **3**, 622 (2007).
14. **F. Huang, D. Chen.** J. Mater. Chem. C, **5**, 5176 (2017).
15. **K. Omri, O.M. Lemine, L. El Mir.** Ceram. Int., **43**, 6585 (2017).
16. **C.E. Rivera-Enríquez, A. Fernández-Osorio, J. Chávez-Fernández.** J. Alloy. Comp., **688**, 775 (2016).
17. **S. Zhang, L. Ren, S. Peng.** CrystEngComm, **16**, 6195 (2014).
18. **S. Zhang, L. Hou, M. Hou, H. Liang.** Mater. Lett., **156**, 82 (2015).
19. **E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi.** J. Eur. Ceram. Soc., **30**, 3319 (2010).
20. **A.E. Lavat, G.X. Gayo.** Ceram. Int., **40**, 11947 (2014).
21. **X. Wang, H. Huang, B. Liu, B. Liang, C. Zhang, Q. Ji, D. Chen, G. Shen.** J. Mater. Chem., **22**, 5330 (2012).
22. **P.V. Ramakrishna, D.B.R.K. Murthy, D.L. Sastry.** Ceram. Int., **40**, 4889 (2014).
23. **M. Takesue, A. Suino, Y. Hakuta, H. Hayashi, R.L. Smith.** J. Solid State Chem., **181**, 1307 (2008).
24. **P. Švančárek, R. Klement, D. Galusek.** Ceram. Int., **42**, 16852 (2016).
25. **V.V. Baghrmian, A.A. Sargsyan, N.B. Knyzyan, V.V. Harutyunyan, A.H. Badalyan, N.E. Grigorya, A. Aprahamian, K.V. Manukyan.** Ceramics International, **46**(4), 4992 (2020).

ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶԵՐՄԱԿԱՐԳԱՎՈՐԻՉ  
ԾԱԾԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐԱՅԻՆ ԵՎ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՍՊԵԿՏՐԻ ՏԵՍԱՆԵԼԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Վ.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Է.Մ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Ն. ԲԱԴԱԼՅԱՆ,  
Ա.Գ. ԱՐԵՍՏԱԿՅԱՆ, Վ.Վ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ն.Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ա.Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱՂԲԱՄՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Խ.Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էլեկտրոնների ճառագայթման ազդեցությունը ցինկի սիլիկատի հիմքով ջերմակարգավորիչ ծածկույթների օպտիկական հատկությունների վրա: Նմուշները ստացվել են հիդրոթերմալ միկրոալիքային (ՀԹՄԱ) սինթեզի մեթոդով: Սպեկտրոսկոպիկ և կառուցվածքային վերլուծության մեթոդները օգտագործվել են ճառագայթման հանդեպ կայունությունը, նյութերի կառուցվածքների և բնութագրերի փոխհարաբերությունները ուսումնասիրելու համար: Սկանավորող էլեկտրոնային մանրադիտակի, ֆոտոլյումինեսցենցիայի, դիֆուզ անդրադարձման և կլանման գործակիցների արդյունքները ցույց են տվել, որ  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$ -ի վրա հիմնված ծածկույթներն ունեն ավելի բարձր ճառագայթային կայունություն ի համեմատ մաքուր  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -ի:

#### INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON THE RADIATION-OPTICAL PROPERTIES OF THERMOREGULATING MATERIALS IN THE VISIBLE REGION OF THE SPECTRUM

V.V. HARUTYUNYAN, E.M. ALEKSANYAN, A.O. BADALYAN,  
A.G. ARESTAKYAN, V.V. ARZUMANYAN, N.E. GRIGORYAN,  
A.H. HOVHANNESYAN, V.V. BAGHRAMYAN,  
A.A. SARGSYAN, Kh.V. MANUKYAN

We investigated the effect of electron irradiation on the optical properties of thermal control coatings – zinc silicate. Samples were obtained by hydrothermal microwave (HTMW) synthesis. Methods of spectroscopic and structural analysis were used to study the radiation resistance, the relationship between the structures and characteristics of materials. The results of scanning electron microscopy, photoluminescence, diffuse reflection, and absorption coefficients showed that coatings based on  $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$  have a high radiation resistance compared to pure  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .