

ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНА

**В.В. Баграмян¹, А.А. Саргсян¹, Н.Б. Князян¹, В.В. Арутюнян²,
Э.М. Алексанян², Н.Е. Григорян², А.А. Саакян²**

¹*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА*

²*Национальная научная лаборатория им. А.И. Аликханяна (ЕрФИ)*

Изучены оптические характеристики и радиационная стойкость циркона и Ce-ZrSiO₄ пигмента, полученного гидротермально-микроволновым методом. Исследовано влияние облучения на свойства цирконовых пигментов и терморегулирующих покрытий ускоренными электронами с энергиями 5 и 20 МэВ с различными интенсивностями. Установлено, что облучение приводит к образованию полос наведенного поглощения – люминесценции в ультрафиолетовой, вакуум- ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Показано, что легирование повышает радиационную стойкость циркона вследствие образования радиационных дефектов при облучении электронами разной энергии из-за присутствия ионов церия. Установлено, что циркон и Ce-ZrSiO₄ пигмент имеют высокий коэффициент отражения и радиационную стойкость.

Ключевые слова: циркон, гидротермально-микроволновый синтез, радиационная стойкость, люминесценция, терморегулирующее покрытие.

Введение. Силикаты циркония, благодаря своим специфическим свойствам, в настоящее время получили широкое применение в качестве поглотителей, обесцвечивающих агентов, катализаторов, наполнителей для красок, пигментов, в производстве стекла, керамики, для тонкослойного хроматографического разделения смесей веществ, извлекаемых из биологических объектов. Цирконовые пигменты характеризуются исключительной стойкостью к действию высоких температур и агрессивных сред [1,2]. Проведенные нами работы по получению высокочистых силикатов показали [3-8], что силикат циркония может быть использован также в качестве пигментов для терморегулирующих покрытий (ТРП). Для предотвращения перегрева космических аппаратов (КА) на их поверхность наносят специальные ТРП [9]. В космосе теплообмен между телами происходит путем излучения, перенос же тепла за счет конвекции и теплопроводности пренебрежимо мал. Процессы поглощения и рассеяния тепла поверхностью КА характеризуются коэффициентом поглощения солнечного излучения α_s и степенью черноты поверхности ε . Для эффективного отвода избыточного тепла с поверхности КА необходимы ТРП, имеющие $\alpha_s \sim 0,1 \dots 0,3$ и $\varepsilon \sim 0,8 \dots 0,9$. Этим требованиям удовлетворяют, в частности, белые эмали, состоящие из пигмента – окислов металлов (ZnO₂, ZrO₂, TiO₂ и др.), вводимых в связующее в виде порошков с размерами частиц $\sim 0,1 \dots 1$ мкм [10-13]. Под действием космического ионизирующего излучения белые ТРП окрашиваются, вследствие чего увеличивается коэффициент α_s и, как следствие, уменьшается срок службы КА. Пигменты для ТРП получают на основе высокочистых дорогих химических веществ. Они модифицируются нанопорошками определенного состава при высоких температурах. Разработка новых пигментов, способов их получения и использования в производстве ТРП более дешевых материалов представляет собой актуальную задачу. Проведенные нами исследования в области синтеза высокочистых материалов показали, что нанопорошки

силикатов циркония, легированные оксидами иттрия, церия, алюминия и др., могут успешно применяться в качестве пигментов для солнечных отражателей КА [6-8].

Цель данной работы – изучение оптических характеристик и радиационной стойкости циркона и Ce-ZrSiO_4 пигмента, полученного гидротермально-микроволновым методом.

Методы исследования. Состав исходных и полученных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотокалориметрическим, пламенно-фотокалориметрическим). Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63, $\text{CuK}\alpha$ излучение, а дифференциально-термический и термогравиметрический анализы - до температуры 1500°C на дериватографе венгерской фирмы MOM.

Коэффициенты диффузионного отражения облученных и необлученных образцов определяли на спектрофотометре SPECORD-M-40-UV VIS. Облучение полученных образцов проводили на линейном ускорителе электронов ЭЛУ- 5 в режиме низких давлений ($10^{-5}\dots 10^{-6}$ Па) и температур (90 K) электронами с энергиями 5 и 20 МэВ, дозой 10^{17} эл/см². Спектры фотoluminesценции (ФЛ) измерены на специализированной экспериментальной установке LUMEN, обеспечивающей широкие возможности для проведения исследований в области люминесцентной ультрафиолетовой (УФ) и видимой спектроскопии с энергетическим разрешением при температуре 300 К. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКсЭЛ 1000-5 сверхвысокого давления. Мощность спектра излучения ксеноновой лампы в области 240...360 нм составляет 1000 кВт. Спектры ФЛ ZrSiO_4 при воздействии УФ фотонами с энергией возбуждения $E_{\text{exc}} = 3,5\text{ eV}$ измерены при температуре 300 К.

Эксперименты и их обсуждение. Получены силикат циркония и легированный церием цирконовый пигмент методом осаждения из водных растворов силиката натрия и растворимых солей циркония, церия в условиях микроволнового (МВ) нагрева при температуре 240°C . Для синтеза использовали оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”, нитрат церия и очищенный от красящих примесей соединений железа раствор метасиликата натрия. Легирование силиката циркония церием осуществляли непосредственно во время жидкофазного МВ синтеза силиката циркония. Для получения циркона проводили термообработку силиката циркония при температуре 1200°C в электрической печи марки ЛНТ 08/17 фирмы “Nabertherm”. Проведены физико-химические анализы образцов. Измерены спектры люминесценции, коэффициенты диффузионного отражения. Исследовано влияние радиационного облучения на свойства циркона. Радиационная стойкость оценивается по изменению степени поглощения α_s ($\Delta \alpha_s$) при действии определенной дозы УФ излучения Солнца. При этом физические свойства должны сохраняться на допустимом уровне в течение длительного радиационного и температурного воздействий космической среды. Проведены соответствующие ускоренные имитационные испытания космического пространства: облучение образцов ускоренными электронами с энергиями 5 и 20 МэВ, дозой 10^{17} эл/см² при температурном режиме 90 К и давлении $10^{-5}\dots 10^{-6}$ Па. Определена радиационная стойкость полученных образцов циркона и Ce-ZrSiO_4 пигмента. Исследованы характеристики спектров оптического поглощения исходных и облученных образцов синтезированного силиката циркония в ближней инфракрасной области спектра. Измерения проводились в идентичных для всех образцов условиях в области длин волн от 1 до 2,2 мкм. Результаты экспериментальных измерений спектров поглощения приведены на рис.1. Как видно из спектров поглощения, центры окраски ответственны за полосы 1,32 и 1,54 мкм. Видно, что вследствие облучения уменьшаются интенсивности поглощения обеих полос.

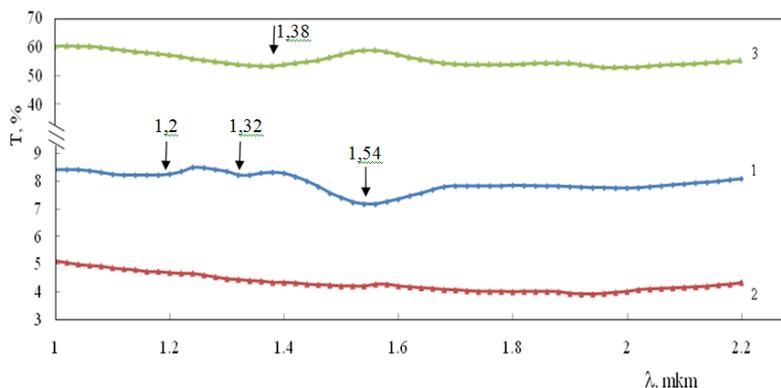


Рис.1. Спектры оптического поглощения $ZrSiO_4$, термообработанного при $1200^\circ C$, 2 ч: 1- необлученный, 2- облученный, 3 - наведенное поглощение

Наблюдаемое изменение в спектрах поглощения исследованных образцов после термообработки и электронного облучения подтверждает факт образования радиационных структурных нарушений в виде точечных дефектов различного зарядового состояния. УФ излучение способствует перераспределению интенсивности, ответственной за дефектообразование в кристаллической решетке, и тем самым увеличению радиационной стойкости материалов .

Люминесцентные характеристики силиката циркония. Спектры ФЛ образцов силиката циркония, циркона и $Ce-ZrSiO_4$ пигмента до и после облучения ускоренными электронами представлены на рис. 2-8.

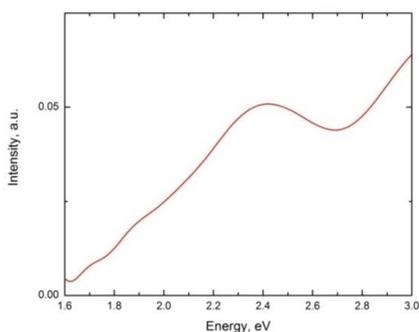


Рис.2. Спектры фотолуминесценции $ZrSiO_4$ (полученного МВ нагревом при $240^\circ C$), $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

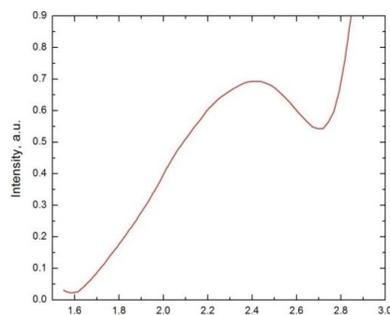


Рис.3. Спектры фотолуминесценции облученного $ZrSiO_4$ ($10^{17} e/cm^2$, 20 MeV), $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

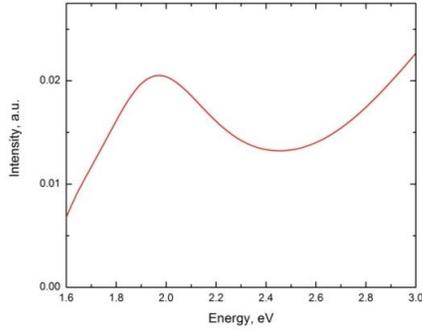


Рис.4. Спектры фотолюминесценции $ZrSiO_4$ (термообработанного при $1200^\circ C$), $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

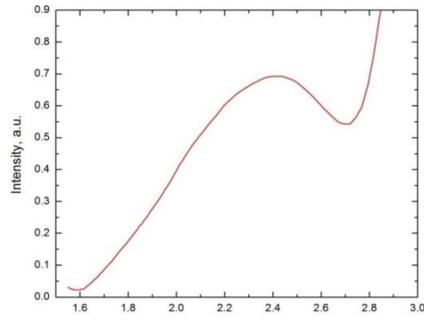


Рис.5. Спектры фотолюминесценции $ZrSiO_4$, термообработанного при $1200^\circ C$ ($10^{17} e/cm^2$, $20 MeV$), $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

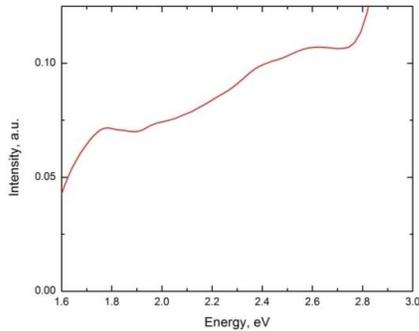


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции облученного $ZrSiO_4$ ($10^{17} e/cm^2$, $5 MeV$), $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

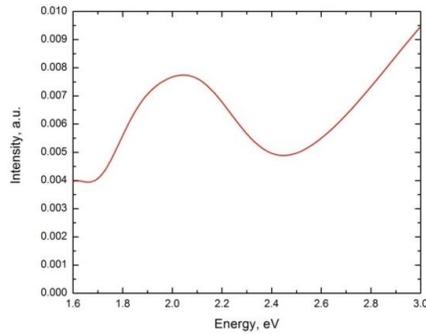


Рис.7. Спектры фотолюминесценции $Ce-ZrSiO_4$ пигмента, $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

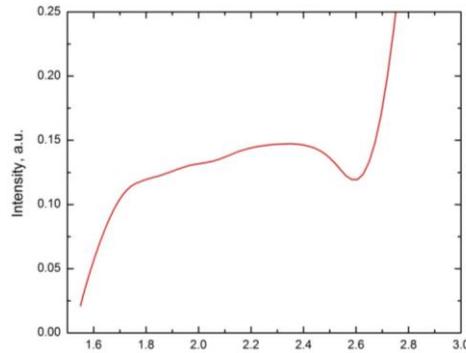


Рис.8. Спектры фотолюминесценции $Ce-ZrSiO_4$ пигмента, облученного ($10^{17} e/cm^2$, $20 MeV$) и термообработанного при $1200^\circ C$, $T = 300 K$, $E_{exc} = 3,5 eV$

При воздействии УФ фотонами с энергией возбуждения $E_{exc} = 3,5 eV$ на обработанные при различных температурах образцы наблюдается интенсивная люминесценция в спектральном диапазоне $1,8...2,6 eV$, причем максимумы полос излучения смещаются в зависимости от

температуры обработки и наличия Се с различными концентрациями, что говорит о присутствии нескольких механизмов возбуждения центров излучения.

С повышением температуры обработки уменьшается интенсивность ФЛ, и максимум полосы люминесценции наблюдается в области $1,9 \text{ eV}$. Наблюдаемые в спектрах ФЛ циркона полосы $1,9 \text{ eV}$; $2,4 \dots 2,6 \text{ eV}$, характерные для люминесценции многих силикатов, обычно связывают с излучением дефектных центров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, обусловленных локальными искажениями кремнекислородных тетраэдров. Ионы циркония могут находиться в тетраэдрическом окружении в виде групп $(\text{OH}) - \text{Zr} - (\text{OSi})_3$ или $\text{Zr} - (\text{OSi})_4$. Позиция как центр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ является более выгодной и появляется при нарушении кристаллической симметрии кремнекислородного тетраэдра из-за близко расположенного дефекта после высокотемпературной обработки. В формировании указанных люминесцентных центров и их метастабильных состояний важную роль могут играть примеси в качестве зарядовых компенсаторов или факторов изменения распределения электронной плотности в тетраэдре в зависимости от концентрации. Изменение плотности в кристаллической структуре в образцах с примесями, по-видимому, связано с образованием особых дефектных центров излучения Ce^{3+} , Zr^{4+} , SiO_4^{2-} , имеющих вклад в формирование ФЛ. Полосы излучения, наблюдаемые при максимумах $1,8 \text{ eV}$ и $2,2 \dots 2,6 \text{ eV}$ в цирконе, облученном электронами и активированном примесями, главным образом вызваны созданием примесных дефектов, а также радиационных дефектов - вакансий циркония и кислорода соответственно, а максимум после облучения в области $2,5 \text{ eV}$ обусловлен промежуточной стадией формирования экситон-дефектных комплексов или короткоживущих дефектов в виде вакансий V_{Zr} и междоузельных ионов Zr^+ , образующихся при разрыве связи в качестве оптических переходов в V_{Zr} центре. При этом ионы Ce^{3+} обладают интенсивной полосой люминесценции, имеющей максимум в диапазоне от УФ до синего света в зависимости от конфигурации и силы кристаллического поля лигандов.

Проведённые расчёты показали, что спектры ФЛ, наведённые термообработкой активаторами и электронами с различными энергиями, могут быть представлены суперпозицией отдельных полос излучения. Эти полосы можно отождествить с центрами окраски: Zr^* , F^* центрами V_{Zr} ($V_{\text{Zr}} - \text{Zr}^+$), F -центрами V_{O} , $\text{K}(\text{Vo})$, $\text{K}(\text{Vjr})$, $\text{K}(\text{CVZr})$ соответственно. Здесь $\text{K}(\text{Vo})$, $\text{K}(\text{Vjr})$, $\text{K}(\text{CVZr})$ - комплексные дефекты с участием вакансий кислорода и циркония. Кинетика изменения интегральных полос люминесценции и интенсивности индивидуальных полос люминесценции показывает, что при малых энергиях электронов, например 5 МэВ , изменение в спектрах ФЛ объясняется простыми электронными и дырочными центрами-дефектами. При увеличении энергии электронов (20 МэВ) существенным становится вклад сложных комплексных дефектов, обусловленных ассоциациями простых дефектов - F , F^* - центров и V^n , V_{Zr} . Полученные результаты можно объяснить так же, как рассмотрение эффекта, вызываемого смещением уровня Ферми, в результате которого могут изменяться зарядовое состояние центров и характер их участия в процессе люминесценции.

Таким образом, теоретические расчёты и экспериментальные исследования показали, что модифицирование редкоземельным элементом является достаточно эффективным методом повышения радиационной стойкости благодаря тому, что они являются "стоками" для возникающих при облучении электронных возбуждений.

Диффузионное отражение ZrSiO_4 . Измерены коэффициенты диффузионного отражения циркона, Се- ZrSiO_4 пигмента и ТРП на основе этих пигментов. Изучено влияние радиации на оптические свойства образцов. Радиационная стойкость оценивается по изменению степени поглощения A_s при действии определенной дозы УФ излучения Солнца. При этом физические свойства должны сохраняться на допустимом уровне в течение длительного радиационного и температурного воздействий космической среды. Результаты измерений коэффициентов

диффузионного отражения образцов (циркон и Се-ZrSiO₄) в области 350...950 нм представлены на рис.9-11. Циркон и Се-циркон имеют высокую отражательную способность: коэффициент диффузионного отражения в видимой области спектра составляет 87...95%.

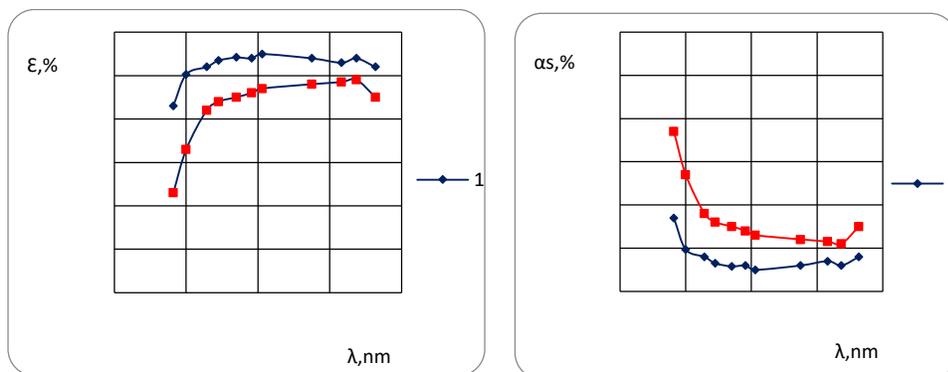


Рис. 9. Спектры диффузионного отражения (ϵ) и поглощения (α_s) образцов ZrSiO₄ (МВ синтез при 240⁰С, термообработка при 1200⁰С): 1- до облучения, 2- после облучения

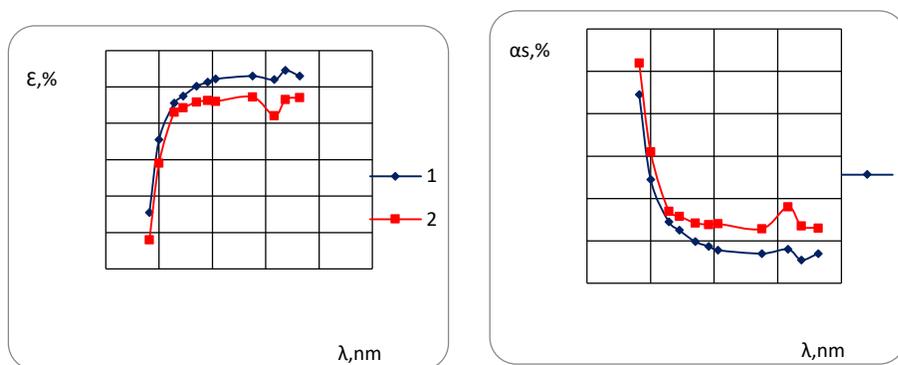


Рис.10. Спектры диффузионного отражения (ϵ) и поглощения (α_s) образцов Се- ZrSiO₄ пигмента (Ce₂O₃-5%, МВ синтез при 240⁰С, термообработка при 1200⁰С): 1- до облучения, 2- после облучения

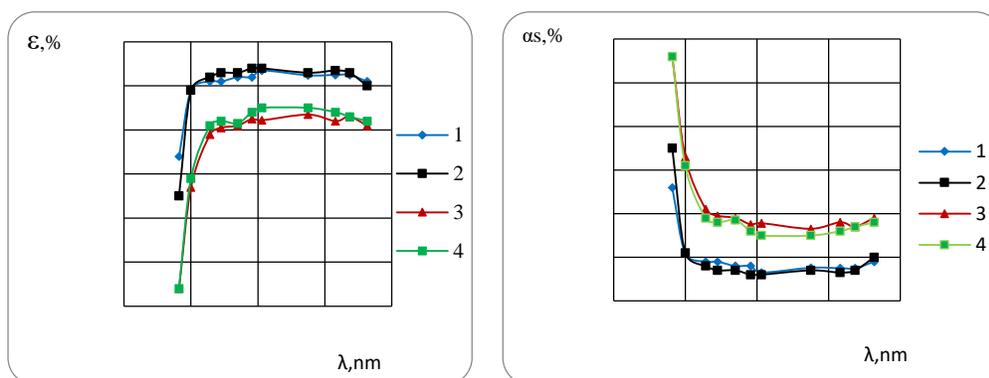


Рис.11. Спектры диффузионного отражения (ϵ) и поглощения (α_s): 1 - ZrSiO₄, 2- ТРП-(ZrSiO₄), 3 - облученное ТРП- (ZrSiO₄), 4- облученное ТРП- (Ce-ZrSiO₄)

Измерены коэффициенты отражения образцов ТРП на основе циркона. Для приготовления ТРП перемешивали синтезированный циркон или Се -циркон и раствор силиката калия (массовое

соотношение 1:1) в планетарной агатовой мельнице с агатовыми шарами в течение 45...60 мин, затем полученную гомогенную массу наносили на металлическую поверхность. Определена также радиационная стойкость пигментов и ТРП: измерены коэффициенты диффузионного отражения образцов после облучения дозой, большей 15-летнего облучения в космосе (облученных быстрыми электронами энергией 20 МэВ, дозой 10^{17} эл/см²) (рис.9-11).

Результаты экспериментов показали, что ТРП на основе синтезированного МВ методом легированного церием силиката циркония ($ZrSiO_4$) после радиации имеет высокую отражательную способность и по своим радиационно-оптическим характеристикам пригодно для применения в КА в качестве пигмента для ТРП. Оптимальное количество легирующего элемента церия – 5% массы циркона. Легирование приводит к повышению радиационной стойкости циркона: после радиации коэффициент отражения легированного циркона снижается меньше по сравнению с цирконом. Это может быть обусловлено изменением концентрации радиационных дефектов вследствие присутствия ионов церия, приводящим к изменению расстояния анион-катион и получению более стабильной кристаллической решетки.

После интенсивного облучения коэффициент отражения образцов снижается не более чем на 15% (рис. 9-11). Однако если учесть, что в экспериментах интенсивность высокоэнергетического облучения за несколько секунд превышает 15-летнюю дозу облучения в космосе, то эти пигменты можно применять для получения ТРП.

Заключение. Исследованы изменения спектров возбуждения люминесценции и интегрального коэффициента поглощения и диффузионного отражения циркона, $Ce-ZrSiO_4$ пигмента и ТРП на их основе. Проведены исследования влияния радиационного воздействия на физико-химические характеристики пигментов и ТРП. Предложен механизм радиационного дефектообразования при облучении высокоэнергетическими электронами. Установлено, что облучение создает стабильные радиационные дефекты - центры излучения.

Полученные результаты по повышению фото- и радиационной стойкости цирконовых пигментов открывают возможность для их использования в условиях космического пространства, характеризуемого действием на материалы различных видов ионизирующих излучений и квантов солнечного спектра.

Работа выполнена в рамках Проекта А-2133 при финансовой поддержке МНТЦ.

Литература

1. **Масленникова Г.Н., Пиш И.В.** Керамические пигменты.- М.: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2009. - 224 с.
2. **Носова З.А.** Циркониевые глазури.- М.: Стройиздат, 1976. - 191 с.
3. **Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Harutyunyan V.V.** Synthesis Natrium, Potassium Silicates for Thermoregulating Coatings Space Vehicles by Microwave Method // Biolog. Journal of Armenia. – 2016. -1 (68). - P.45-49.
4. Microwave Assisted Preparation of Sodium Silicate Solutions from Perlite / **V.V. Bagramyan, A.A. Sargsyan, C. Ponzoni**, et al // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2015. - V. 49, No. 5. - P. 731-735.
5. Microwave synthesis and investigating the behavior of zirconium hydrosilicate at heating / **V.V. Baghramyan., A.A. Sargsyan, N.V. Gurgenyanyan**, et al // Bulletin of the State Engineering University of Armenia. - 2016. - 1. - P. 55-62.
6. Effect of Simulated Factors on Spectroscopic Characteristics of Materials for Thermoregulating Coatings / **V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, E.A. Hakhverdyan, N.E. Grigoryan**, et al // Armenian Journal of Physics. - 2016. - V. 9(3). - P. 225-234.

7. Effect of Irradiation on Optical Properties of Materials for Synthesis of Thermoregulating Coatings / **V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, E.A. Hakhverdyan, N.E. Grigoryan, et al** // Armenian Journal of Physics. - 2016. - V. 9(3). - P. 201-210.
8. Optical properties and radiation resistance of zirconium silicate obtained by microwave method / **V.V. Baghranyan, A.A. Sargsyan, A.S. Sargsyan, N.B. Knyazyan, et al** // Armenian Journal of Physics. - 2017. - V. 10 (1). - P. 56-63.
9. **Малоземов В.В.** Тепловой режим космических аппаратов. - М.: Машиностроение, 1980. - 232 с.
10. **Михайлов М.М., Дворецкий М.И.** Изменение спектральной отражательной способности и интегрального коэффициента поглощения порошков TiO_2 под действием излучения, имитирующего солнечное // Гелиотехника. -1981. - Т.3. - С. 31-34.
11. **Михайлов М.М., Шарафутдинова В.В.** Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов под действием протонов солнечного ветра // Изв. Вузов. Физика. - 1998. - №6. - С. 83-88.
12. **Mikhailov M.M.** Models of Predicting of the Optical Properties of Thermal Regulating Coatings for Space Systems // J. of Advanced Materials. - 1995. - Vol.2, №3. - P. 200-208.
13. **Mikhailov M.M.** Radiation Stability of Zinc Oxide Pigment Modified by Zirconium Oxide and Aluminum Oxide Nanopowders // AIP Conference Proceedings of de 9-th ICPMSE. -2009. - P. 680-690.

*Поступила в редакцию 23.06.2017.
Принята к опубликованию 07.09.2017.*

ՑԻՐԿՈՆԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ.Վ. Բաղրամյան, Ա.Ա. Սարգսյան, Ն.Բ. Կնյազյան, Վ.Վ. Հարությունյան, Է.Մ. Ալեքսանյան, Ն.Ե. Գրիգորյան, Ա.Ա. Սահակյան

Հետազոտվել են միկրոալիքային եղանակով ստացված ցիրկոնի ($ZrSiO_4$) և Ce - ցիրկոն պիգմենտի օպտիկական հատկությունները և ճառագայթակայունությունը: Ուսումնասիրվել է 5 ՄէՎ և 20 ՄէՎ էներգիաներով և տարբեր ինտենսիվությամբ արագացված էլեկտրոններով ճառագայթահարման ազդեցությունը ցիրկոնե պիգմենտների և ջերմակարգավորիչ ծածկույթների (ՋԿԾ) վրա: Պարզվել է, որ ճառագայթահարումը հանգեցնում է մակաձված կլանման շերտերի առաջացմանը՝ լուսարձակմանը սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն, վակուում-ուլտրամանուշակագույն և տեսանելի ոլորտներում: Ցույց է տրվել, որ լեգիրացումը մեծացնում է ցիրկոնի ճառագայթակայունությունը ռադիացիոն խաթարումների հետևանքով, որոնք առաջանում են տարբեր էներգիաներով էլեկտրոններով ճառագայթահարելու դեպքում՝ ցերիումի առկայությամբ: Հաստատվել է, որ ցիրկոնը և Ce-ցիրկոն պիգմենտն ունեն անդրադարձման բարձր գործակից և ճառագայթակայունություն:

Առանցքային բառեր. ցիրկոն, հիդրոթերմալ միկրոալիքային սինթեզ, ճառագայթակայունություն, լուսարձակում, ջերմակարգավորիչ ծածկույթ:

OPTICAL AND RADIATION PROPERTIES OF ZIRCONIUM

**V.V. Baghranyan, A.A. Sargsyan, N.B. Knyazyan, V.V. Arutyunyan,
E.M. Aleksanyan, N.E. Grigoryan, A.A. Sahakian**

Optical characteristics and radiation resistance of zirconium and the Ce-ZrSiO₄ pigment obtained by hydrothermal-microwave method are studied. The influence of irradiation on the properties of zirconium pigments and thermoregulatory coatings (TRC) accelerated by electrons with energies of 5 MeV and 20 MeV with different intensities is investigated. It is found that irradiation leads to the formation of bands of induced absorption-luminescence in the UV-VUV visible region of the spectrum. It is shown that doping increases the radiation resistance of zirconium due to the formation of radiation defects when irradiated with electrons of different energies due to the presence of cerium ions. It is found that zirconium and the Ce-ZrSiO₄ pigment have a high reflection coefficient and radiation resistance.

Keywords: zirconium, hydrothermal-microwave synthesis, radiation resistance, luminescence, thermoregulatory coating.