

Влияние протонного облучения на свойства стекла с покрытием ИТО

© Р.Х. Хасаншин^{1,2}, Л.С. Новиков^{3,4}

¹ Акционерное общество „Композит“,
141070 Королев, Московской обл., Россия

² МГТУ им. Н.Э. Баумана,
111111 Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына,
119991 Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,
101000 Москва, Россия

e-mail: rhkhas@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2019 г.

В окончательной редакции 06.02.2019 г.

Принята к публикации 18.07.2019 г.

Исследованы изменения морфологии поверхностей и оптических свойств образцов стекла K208 с пленкой ИТО в результате воздействия протонов с энергией 20 keV и дозой 0.2–1.0 mC/cm² при плотности протонного тока 9 nA/cm². Экспериментально показано, что наличие пленки ИТО влияет на характер изменения морфологии и является основной причиной деградации оптических свойств образцов при протонном облучении.

Ключевые слова: спектр отражения, атомно-силовая микроскопия, немолекулярный кислород, микровыступы.

DOI: 10.21883/OS.2019.11.48521.49-19

Введение

Воздействие заряженных частиц на стекла сопровождается генерацией в них радиационных центров окраски (ЦО), аккумулярованием объемных зарядов, обуславливающих электрические поля, которые приводят к возникновению электростатических разрядов (ЭСР) [1–5], изменениями стехиометрии и структуры материалов и другими процессами [6–9]. Исследование радиационно-стимулированных процессов в стеклах представляет значительный интерес как с научной точки зрения, так и для создания новых материалов [10,11] и решения актуальных задач космического материаловедения. Например, взаимодействие высокоорбитальных спутников Земли с горячей магнитосферной плазмой (ГМП), особенно во время геомагнитных бурь, сопровождается рядом явлений, негативно влияющих на функционирование спутников. В частности, возникновение радиационных ЦО и ЭСР приводят к деградации оптических свойств терморегулирующих покрытий (ТРП) класса „солнечные отражатели“ и покровных стекол солнечных батарей, и как следствие, к повышению температуры спутников в первом случае и к снижению мощности солнечных батарей во втором. Для уменьшения вероятности возникновения ЭСР на солнечных батареях и терморадияторах спутников на покровные стекла и элементы ТРП методом магнетронного распыления наносят проводящую пленку оксида индия-олова (Indium tin oxide или ИТО) [12,13].

Известно, что основными компонентами ГМП являются электроны и протоны. При этом до настоящего

времени практически отсутствуют сведения о стойкости пленки ИТО к воздействию не только ГМП, но и протонов с энергиями, характерными для ГМП. В работе [14] показано, что пленки ИТО на стеклянных подложках стойки к облучению протонами с энергией 100 keV при дозах до 1.6 mC/cm². Однако доля частиц с энергией 100 keV в спектре протонов ГМП незначительна, а основной вклад в него вносят протоны с более низкими энергиями [15].

В настоящей работе исследуются изменения свойств стекла K208 с пленкой ИТО и отражающим покрытием под действием протонов с энергией 20 keV, характерной для энергетического спектра частиц ГМП. Полученные результаты дают новую информацию для понимания процессов, протекающих при воздействии ГМП на стекла, и для прогнозирования возможных негативных явлений, связанных с использованием пленок ИТО в качестве проводящего покрытия на оптических материалах спутников.

Методика эксперимента

В экспериментах использовались образцы двух типов, изготовленных на основе стеклянных пластин, полученных вытягиванием через валки из расплава стекла K208, имеющего следующий состав (мол. %): SiO₂ (69.5); CeO₂ (2.0); B₂O₃ (11.93); K₂O (6.25); Na₂O (10.33). На одну из поверхностей всех образцов, как и на ТРП класса „солнечный отражатель“, методом магнетронного напыления последовательно нанесены слои серебра и нержавеющей стали толщиной около 0.1 и 0.2 μm соответственно [16].

У образцов 1-го типа одна поверхность стекла оставалась свободной, а на стеклянную поверхность образцов 2-го типа магнетронным методом нанесена пленка ИТО толщиной до $0.08 \mu\text{m}$.

Образцы в виде квадратных пластин $40 \times 40 \text{ mm}$ толщиной $170 \pm 1 \mu\text{m}$ металлизированной стороной прикрепляли к полированной поверхности металлического термостатированного столика автоматизированного стенда УВ-1/2 АО „Композит“. Облучение протонами проводилось при следующих условиях:

- давление в вакуумной камере 10.4 Pa ;
- энергия протонов 20 keV ;
- плотность протонного тока 9 nA/cm^2 ;
- температура столика составляла $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Исследовались четыре партии образцов каждого типа, которые были пронумерованы в порядке возрастания дозы облучения: № 1 — 0.2 mC/cm^2 ; № 2 — 0.4 mC/cm^2 ; № 3 — 0.6 mC/cm^2 ; № 4 — 1.0 mC/cm^2 .

Поверхности исходных и облученных образцов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) с использованием полуконтактной атомно-силовой моды. Спектральные коэффициенты отражения образцов в диапазоне длин волн ($200\text{--}2500 \text{ nm}$) регистрировались с помощью двулучевого спектрофотометра.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Протоны с энергиями, характерными для ГМП, при взаимодействии со стеклом расходуют энергию на ионизацию атомов и возбуждение электронной подсистемы, что ведет в конечном итоге к их термализации и захвату соответствующим ловушками. Глубина проникновения протонов, рассчитанная методом Монте-Карло, в образцы 1-го и 2-го типа составляет соответственно около 0.38 и $0.35 \mu\text{m}$. Следовательно, в тонком приповерхностном слое образцов формируется область локализации положительного заряда, создающего электрическое поле, которое индуцирует на поверхности серебряной пленки отрицательный заряд.

На рис. 1 приводятся АСМ-изображения фрагментов поверхностей облученных образцов 1-го (рис. 1, *a*) и 2-го (рис. 1, *b*) типа из партии № 1. Из рисунка видно, что в результате облучения на поверхностях образцов образовались микровыступы, которые представляют собой газонаполненные пузырьки. При этом средние значения их высоты (1, *c*) и количество на единице поверхности для образцов 1-го типа приблизительно в два раза больше, чем для образцов 2-го типа.

Известно, что непрерывность в сетке стекла К208 нарушается из-за наличия в его структуре концевых группировок $\equiv\text{SiO}^- \dots \text{Na}^+(\text{K}^+)$ с атомами немостикового кислорода в середине. В процессе облучения в стекле происходит перераспределение натрия, полевая миграция ионов (Na^+) которого играет ключевую роль

в перестройке микроструктуры стекла и высвобождении атомов немостикового кислорода.

Согласно данным работ [17,18] подвижность ионов водорода на три порядка ниже, чем ионов натрия, что, в частности, объясняется тем, что ионы водорода встраиваются в микроструктуру стекла [19,20] или захватываются ловушками. Ионы Na^+ мигрируют из области локализации протонов как в направлении к облучаемой поверхности, так и к серебряной пленке. Воздействие протонов увеличивает энергии и, соответственно, амплитуды колебаний атомов в облучаемом слое стекла, что стимулирует как миграцию ионов натрия и их десорбцию с облучаемой поверхности в случае образцов 1-го типа [21], так и подвижность освобожденных при этом немостиковых атомов кислорода. Миграция этих атомов и их агрегация в кластеры в окрестностях точечных дефектов приводит к образованию микровыступов — молекулярных пузырьков в приповерхностном слое стекла, облучаемом электронами или ионами [22–24], что и подтвердили результаты наших экспериментов.

Разница в количестве и размерах микровыступов на поверхности облученных образцов 1-го и 2-го типа объясняется следующими причинами. В первом случае вся энергия протонов выделяется в стекле и микровыступы образуются на свободной поверхности, а во втором протоны после прохождения пленки ИТО попадают в стекло с энергией около 12 keV и микровыступы образуются на его поверхности под пленкой ИТО, являющейся дополнительным препятствием для роста микровыступов.

В партии № 2 отношения количества и средней высоты микровыступов на поверхности образцов 1-го и 2-го типов составили соответственно приблизительно $2.1:1$ и $1.3:1$. Результаты АСМ-исследований показали, что на поверхности образцов, облученных дозами $0.2\text{--}0.4 \text{ mC/cm}^2$, максимальные диаметр и высота микровыступов достигают соответственно 120 и 30 nm . Появление таких микроструктур на поверхности образцов не могло повлиять на их спектральные коэффициенты отражения в наблюдаемом в экспериментах диапазоне длин волн.

С ростом дозы облучения до 0.6 mC/cm^2 (партия № 3) наблюдаются существенные количественные и качественные отличия в изменении структуры поверхности образцов (рис. 2). Если на образцах 1-го типа увеличиваются как количество, так и размеры микровыступов (рис. 2, *a*), то на образцах 2-го типа (рис. 2, *b*) их количество снижается, а размеры возрастают, достигая по высоте и диаметру соответственно 70 и 460 nm (на рис. 2, *b* на них указывают стрелки). Образование таких микровыступов, по-видимому, связано с объединением газонаполненных пузырьков в приграничном слое стекла, находящемся под давлением пленки ИТО.

Параметры, характеризующие изменения структуры поверхностей облученных образцов, приведены в Таблице.

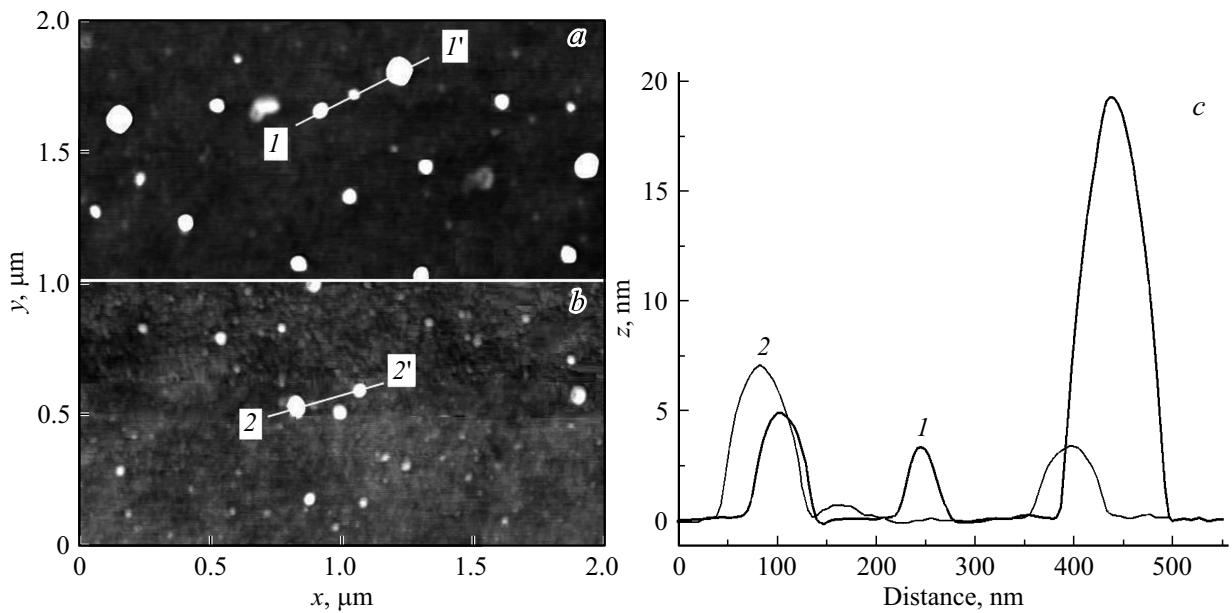


Рис. 1. АСМ-изображения облученных (дозой 0.2 mC/cm^2) образцов 1-го (a) и 2-го (b) типа; c — сечения кадров a и b соответственно вдоль линий I-I' (1) и 2-2' (2).

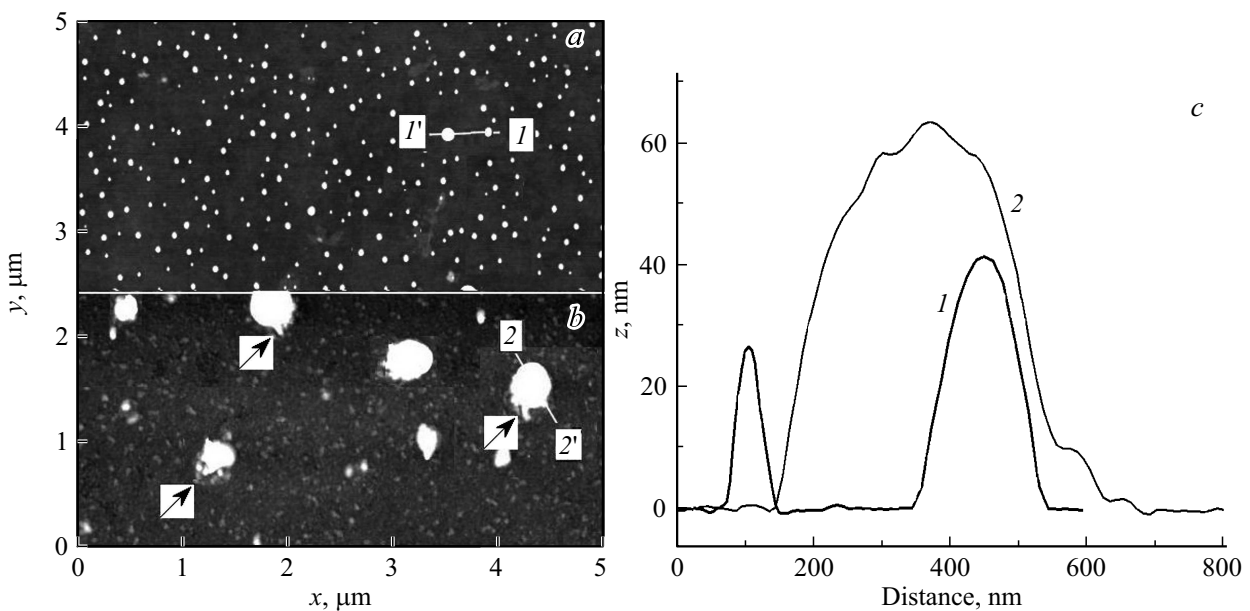


Рис. 2. АСМ-изображения облученных (дозой 0.6 mC/cm^2) образцов 1-го (a) и 2-го (b) типа; c — сечения кадров a и b вдоль линий I-I' (1) и 2-2' (2) соответственно.

В таблице n_1, n_2 — среднее число микровыступов высотой не менее 2 nm на единице поверхности образцов 1-го и 2-го типа; h_1, h_2 — средняя высота микровыступов на образцах 1-го и 2-го типа; H_1, H_2 и D_1, D_2 — соответственно максимальные значения высоты и диаметра основания микровыступов на образцах 1-го и 2-го типа.

При увеличении дозы до 1.0 mC/cm^2 (партия № 4) среднее количество микровыступов на поверхности образцов обоих типов практически совпадает с их средним количеством на образцах партии № 3, а размеры

микровыступов возрастают. Наличие на поверхности образцов 2-го типа микроструктур указанных в Таблице размеров может внести заметный вклад в изменение их отражательной способности.

Известно, что генерация носителей зарядов в облучаемом стекле, их миграция и локализация на соответствующих ловушках приводит к образованию электронных и дырочных ЦО. В стекле K208 локализованные состояния вблизи потолка валентной зоны сформированы орбиталями немоستيкового кислорода, а вблизи дна зоны

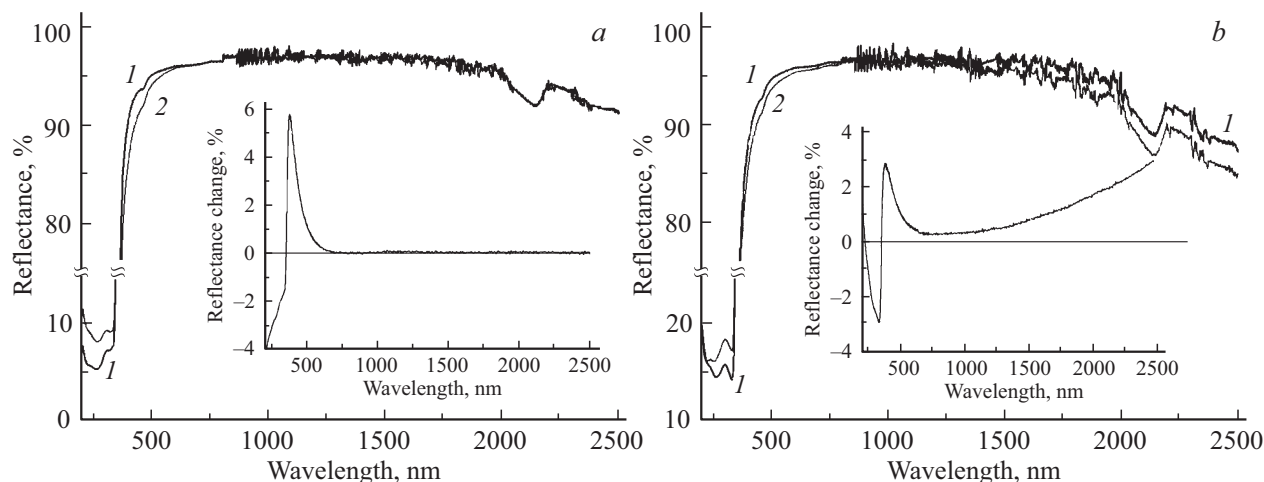


Рис. 3. Спектры отражения образцов 1-го (а) и 2-го (b) типа до (1) и после (2) облучения дозой 1.0 mC/cm^2 (на врезках разница спектров исходного и облученного образца).

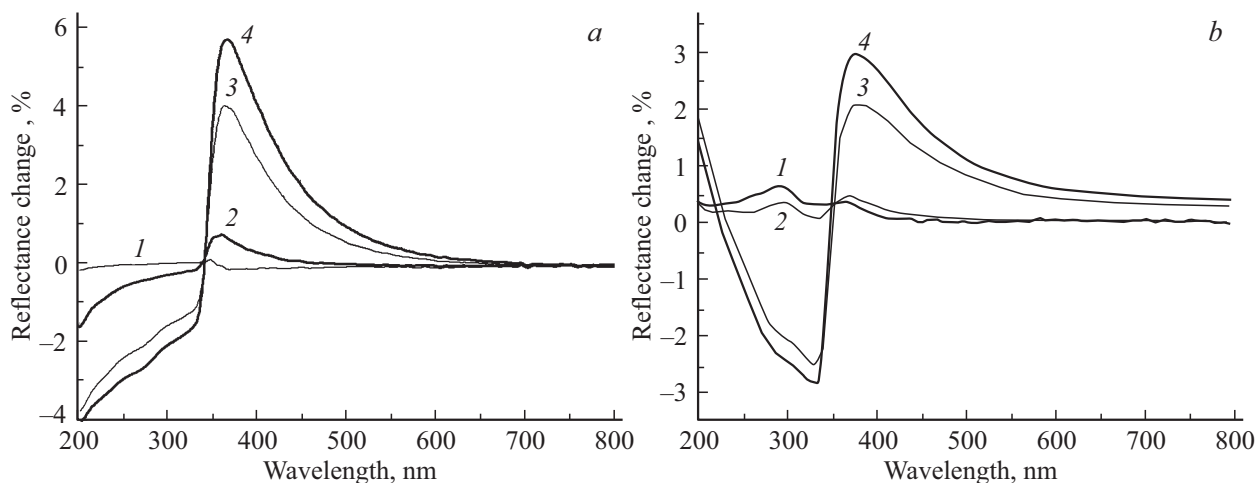


Рис. 4. Изменения спектров отражения образцов 1-го (а) и 2-го (b) типа, облученных дозами 0.2 (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 1.0 mC/cm^2 (4).

Параметры, характеризующие количество и размеры микровыступов на поверхности образцов

Номер партии	$n_1(n_2), \mu\text{m}^{-2}$	$h_1(h_2), \text{nm}$	$H_1(H_2), \text{nm}$	$D_1(D_2), \text{nm}$
1	9.6 (5.3)	7.4 (3.1)	19 (8)	110 (90)
2	14.3 (6.9)	14 (10.6)	28 (21)	120 (110)
3	17.1 (4.9)	18 (21)	44 (72)	130 (460)
4	16.8 (4.3)	24 (27)	70 (98)	210 (600)

проводимости — орбиталями натрия и калия. Повышенная радиационно-оптическая стойкость К208 обеспечивается наличием в его составе церия — элемента переменной валентности, который, в одной валентной форме — Ce^{3+} — является ловушкой для дырок, а в другой — Ce^{4+} — для электронов. При этом ионы Се, являющиеся активными конкурентами, существующим

в стекле ловушкам носителей заряда, не поглощают электромагнитное излучение в видимой части спектра.

На рис. 3 показаны изменения спектров отражения образцов 1-го (рис. 3, а) и 2-го типов (рис. 3, б) облученных дозой 1.0 mC/cm^2 (партия № 4). Разница между спектрами исходных и облученных образцов, представленная на вставках в рисунки, показывает, что спектр отражения образца 1-го типа изменяется в основном в диапазоне длин волн 200–600 нм, а для образцов 2-го типа изменения охватывают всю наблюдаемую в экспериментах часть спектра.

Рис. 4 демонстрирует изменения спектров отражения образцов обоих типов из четырех партий в диапазоне длин волн 200–800 нм. Из этого рисунка видно, что в диапазоне 200–340 нм коэффициент отражения образцов 1-го типа (рис. 4, а) растет вместе с дозой облучения. Это объясняется увеличением показателя преломления стекла в облучаемом слое.

Изменения спектров отражения образцов 2-го типа в диапазоне 200–340 nm (рис. 4, b) имеют более сложный характер зависимости от дозы. А именно, отражательная способность образцов, облученных дозами 0.2–0.4 мС/см², незначительно снизилась, а образцов, облученных дозами 0.6–1.0 мС/см², возросла в интервале (230–340) nm, т.е. в более узком диапазоне, чем у образцов 1-го типа. Такие изменения обусловлены конкурирующими процессами, сопровождающими облучение образцов 2-го типа. С одной стороны, отражательная способность образца возрастает за счет процессов, протекающих в облучаемом слое стекла, а с другой снижается за счет изменений морфологии пленки ИТО и генерации в нем дефектов.

Изменения спектров отражения образцов в диапазоне (350–500) nm обусловлено генерацией в стекле ЦО, количество которых растет вместе с поглощенной дозой. В стеклянной части образцов 2-го типа выделяется только часть начальной энергии протонов, поэтому и снижение их отражательной способности в указанном диапазоне меньше, чем у образцов 1-го типа.

Выводы

На основании исследования изменений характеристик стеклянных образцов со свободной поверхностью (образцы 1-го типа) и с нанесенной на нее пленкой ИТО (образцы 2-го типа) за счет облучения протонами с энергиями 20 keV при дозах от 0.2 до 1.0 мС/см² сделаны следующие выводы.

1. Изменения спектров отражения исследованных образцов в диапазоне длин волн (200–2500) nm обусловлены несколькими причинами: увеличением показателя преломления облучаемого стекла; накоплением в стекле и в пленке ИТО (при ее наличии) центров поглощения; образованием на поверхности образцов 2-го типа газонаполненных микровыступов, высота и диаметр которых достигают соответственно 90 и 600 nm.

2. Начиная с дозы облучения 0.6 мС/см², происходят значительные изменения спектров отражения образцов 1-го типа в диапазоне длин волн (200–600) nm и 2-го типа во всем исследованном диапазоне (200–2500) nm. Снижение отражательной способности образцов обоих типов в диапазоне (340–600) nm в основном обусловлено накоплением радиационных ЦО в стекле.

3. Отражательная способность в диапазоне (200–340) nm образцов 1-го типа возрастает вместе с дозой облучения, а образцов 2-го типа с увеличением дозы возрастает и снижается соответственно в диапазонах (230–340) nm и (200–230) nm.

4. Снижение отражательной способности образцов 2-го типа в диапазонах (200–230) и (600–2500) nm связано в основном с деградацией свойств пленки ИТО. Следовательно, нанесение пленки ИТО на зеркальные отражающие покрытия снижает их стойкость к воздействию протонов ГМП.

Список литературы

- [1] Ferguson D.C., Wimberly S.C. // Proceed. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, 2013. Nashville, Tennessee. AIAA 2013-0810. doi 10.2514/6.2013-810.
- [2] Hirokazu Masui, Kazuhiro Toyoda, Mengu Cho // IEEE Trans. on Plasma Sci. 2008. V. 36. P. 2387–2394. doi 10.1109/TPS.2008.2003191.
- [3] Cho M., Kawakita S., Nakamura M., et al. // J. Space. Rockets. 2005. V. 42. N 4. P. 740–748. doi 10.2514/1.6694.
- [4] Ferguson D.C., Katz I. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2015. V. 43. N 9. P. 3021–3026.
- [5] Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед., 2015. № 1. С. 88–93; Khasanshin R.H., Novikov L.S., Korovin S.B. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2015. V. 9. N 1. P. 81–86. doi 10.1134/s1027451015010115
- [6] Gedeon O., Zemek J., Jurek K. // J. Non-Crystalline Solids. 2007. V. 354. N 12–13. P. 1169–1171. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.125.
- [7] Meyza X., Goeriot D., Guerret-Pi.court C., Trheux D., Fitting H.-J. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. N 8. P. 5384–5392. doi 10.1063/1.1613807
- [8] Khasanshin R.H., Novikov L.S. // Advances in Space Res. 2016. V. 57. P. 2187–2195.
- [9] Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 28–34. doi 10.7868/S0207352817090049; Khasanshin R.H., Novikov L.S., Korovin S.B. // Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2017. V. 11. N 5. P. 917–923. doi 10.1134/S102745101705007X
- [10] Брунов В.С., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 8. С. 112–117; Brunov V.S., Podsvirov O.A., Sidorov I. et al. Tech. Phys. 2014. V. 59. N 8. P. 1215–1219. doi 10.1134/S1063784214080088.
- [11] Брунов В.С., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Просников М.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 12. С. 126–131; Brunov V.S., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Prosnikov M.A. Tech. Phys. 2014. V. 59. N 12. P. 1863–1868. doi 10.1134/S1063784214120032
- [12] Крылов П.Н., Закирова Р.М., Федотова И.В. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 10. С. 1421–1424; Krylov P.N., Zakirova R.M., Fedotova I.V. // Semiconductors. 2013. V. 47. N 10. P. 1412–1415. doi 10.1134/S1063782613100175
- [13] Амосова Л.П., Исаев М.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 10. С. 127–132; Amosova L.P., Isaev M.V. // Tech. Phys. 2014. V. 59. P. 1545–1549. doi 10.1134/S1063784214100053
- [14] Morgan D.V., Salehi A., Aliyu Y.H., Bunce R.W., Diskett D. // Thin Solid Films. 1995. V. 258. N 1–2. P. 283–285. doi 10.1016/0040-6090(94)06420-2
- [15] Garrett H.B., Spitalo G.S. // J. Spacecraft and Rockets. 1985. V. 22. N 3. P. 231–244.
- [16] Свечкин В.П., Савельев А.А., Соколова С.П., Бороздина О.В. // Космическая техника и технологии. 2017. № 2. В. 17. С. 99–107.
- [17] Kudlinski A., Quiquempois Y., Martinelli G. // Opt. Expr. 2005. V. 13. N 20. P. 8015–8024.
- [18] Doremus R.H. // Appl. Phys. Letter. 2005. V. 87. N 23. P. 232904–2. doi 10.1063/1.2140090
- [19] Skuja L., Kajihara K., Hirano M., Saitoh A., Hosono H. // J. Non-Cryst. Sol. 2006. V. 352. P. 2297–2302. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.101

- [20] *Skuja L., Kajihara K., Hirano M., Hosono H.* // Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 2971–2975. doi 10.1016/j.nimb.2008.03.150
- [21] *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 11. С. 48–58. doi 10.1134/S0207352818110136; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2018. V. 12. N 6. P. 1088–1098. doi 10.1134/S1027451018050452
- [22] *Ollier N., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G.* // J. Nucl. Mater. 2005. V. 340. N 2–3. P. 209–213. doi 10.1016/j.jnucmat.2004.11.011
- [23] *Zhang G.F., Wang T.S., Yang K.J., Chen L., Zhang L.M., Peng H.B., Yuan W., Tian F.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2013. V. 316. P. 218–221. doi 10.1016/j.nimb.2013.09.020
- [24] *Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D., Delaye J.M.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2000. V. 166. P. 445–450. doi 10.1016/S0168-583X(99)00695-3