ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ZNO–NIO И ZNO–NIO–CUO

Ташметов М.Ю.
Жумаев Б.З.
Мадаминов Б.Н.
Каримбаев Э.Х.
Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан
https://doi.org/10.5281/zenodo.23274274

АННОТАЦИЯ

Методом рентгеновской дифракции исследовано влияние γ-облучения на фазово-структурное состояние нанокомпозитов ZnO-NiO и ZnO-NiO-CuO. Образцы облучали γ-квантами источника ^{60}Co до экспозиционных доз 10^6, 10^7 и 10^8 Р. Установлено, что основные дифракционные максимумы сохраняются во всем исследованном диапазоне доз, что свидетельствует об устойчивости исходного многофазного состояния. Вместе с тем обнаружены немонотонные изменения положения и ширины отдельных рефлексов. Наиболее выраженный эффект в ZnO-NiO наблюдается для низкоуглового максимума около 11°, для которого при 10^8 Р межплоскостное расстояние увеличивается примерно на 3.18 %. В ZnO-NiO-CuO изменения межплоскостных расстояний значительно меньше, а характерные рефлексы CuO сохраняют высокую стабильность. Полученные результаты указывают на конкуренцию процессов радиационно-стимулированной релаксации и накопления структурных нарушений.

Ключевые слова: ZnO, NiO, CuO, нанокомпозит, γ-облучение, рентгеновская дифракция, межплоскостное расстояние, радиационные дефекты.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты на основе оксидов переходных металлов представляют значительный интерес благодаря возможности целенаправленного изменения их структурных, электронных и функциональных свойств за счёт сочетания нескольких оксидных фаз в единой системе. В частности, ZnO является широкозонным полупроводником n-типа, тогда как NiO относится к полупроводникам p-типа; их совместное присутствие создаёт условия для формирования гетерограниц p–n-типа и обусловливает перспективность систем ZnO–NiO для фотокаталитических, сенсорных и оптоэлектронных применений. Рентгеноструктурные исследования нанокомпозитов ZnO–NiO показывают возможность одновременного существования гексагональной вюрцитной фазы ZnO и кубической фазы NiO, причём структурные параметры и соотношение фаз существенно зависят от условий синтеза и последующей термической обработки [1].

Введение CuO в систему ZnO–NiO дополнительно усложняет её фазово-структурное состояние и расширяет возможности управления свойствами материала. Для нанокомпозита CuO–NiO–ZnO экспериментально установлено сосуществование моноклинной фазы CuO, кубической фазы NiO и гексагональной фазы ZnO. Такое сочетание трёх оксидных компонентов приводит к формированию сложной системы межфазных границ и двойных гетеропереходов, вследствие чего структурный отклик тройного нанокомпозита может существенно отличаться от поведения

бинарной системы ZnO–NiO [2]. В многофазных нанокомпозитах этот вопрос особенно важен, поскольку изменения параметров отдельных фаз, локальных деформаций и дефектного состояния могут происходить различным образом и проявляться в смещении, уширении и перераспределении интенсивности дифракционных рефлексов.

Одним из эффективных внешних факторов модификации структуры полупроводниковых оксидов является ионизирующее излучение. Высокоэнергетическое γ-излучение взаимодействует с веществом преимущественно посредством электронных процессов и образования вторичных электронов, что может сопровождаться изменением дефектного состояния, локальных напряжений и степени структурного упорядочения материала. Экспериментальные исследования ZnO показывают, что γ-облучение способно заметно изменять его микроструктурные характеристики даже при сохранении исходной гексагональной фазы. Так, в работе [3] после облучения наночастиц ZnO γ-квантами ^{60}Co дозами 25–75 кГр сохранение структуры вюрцита сопровождалось уменьшением размера областей когерентного рассеяния и увеличением микродеформаций и плотности структурных дефектов. Изменения структурных и функциональных характеристик после γ-облучения наблюдались также в ZnO-содержащих нанокомпозитах [4].

Радиационно-индуцированные изменения характерны также для NiO и CuO. Для NiO было установлено, что γ-облучение изменяет параметр кристаллической решётки, остаточные микродеформации и размер кристаллитов, причём характер этих изменений зависит от исходного структурного состояния материала и дозы облучения [5]. Для CuO сообщалось, что при γ-облучении моноклинная структура в целом сохраняется, однако происходят изменения кристалличности, размеров областей когерентного рассеяния и микродеформаций [6]. Аналогичные результаты получены позднее для γ-облучённых наночастиц CuO: отсутствие фазового превращения сопровождалось дозозависимым изменением степени кристалличности и размера кристаллитов [7]. Эти результаты показывают, что воздействие γ-излучения на оксидные наноматериалы не сводится к простому накоплению радиационных нарушений: в зависимости от состава, исходного дефектного состояния и дозы могут одновременно протекать процессы образования, перераспределения и релаксации структурных дефектов.

Несмотря на значительное число исследований отдельных оксидов ZnO, NiO и CuO, сравнительные данные о структурном отклике многофазных нанокомпозитов ZnO–NiO и ZnO–NiO–CuO на γ-облучение в одинаковых экспериментальных условиях остаются ограниченными. Особый интерес представляет установление устойчивости исходного фазового состава, анализ дозовых смещений дифракционных максимумов и связанных с ними изменений межплоскостных расстояний, а также выявление возможного немонотонного характера структурной перестройки. В связи с этим целью настоящей работы являлось сравнительное исследование методом рентгеновской дифракции фазово-структурных изменений в нанокомпозитах ZnO–NiO и ZnO–NiO–CuO после γ-облучения источником ^{60}Co при экспозиционных дозах 10^6, 10^7 и 10^8 Р. Особое внимание уделено идентификации составляющих фаз, анализу положения характерных дифракционных рефлексов и изменению межплоскостных расстояний в зависимости от дозы облучения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали порошкообразные нанокомпозиты ZnO–NiO и ZnO–NiO–CuO. Исходные нанокомпозитные материалы были синтезированы ранее и предоставлены для проведения радиационно-структурных исследований. Для нанокомпозита ZnO–NiO использован

фитогенный метод синтеза, подробно описанный S. Haq с соавторами [8]. В качестве восстановительного и стабилизирующего агента применяли водный экстракт листьев Diospyros kaki. Согласно исходной методике, прекурсоры Ni и Zn переводили в соответствующие гелеобразные системы в щелочной среде, после чего полученные компоненты смешивали, подвергали термической обработке и высушивали при 150 °C [8]. В исходной работе [8] показано формирование NiO–ZnO нанокомпозита и наличие в его рентгенограмме рефлексов Zn- и Ni-содержащих фаз.

Для исследования влияния ионизирующего излучения порошки каждого состава были разделены на четыре группы: необлучённую и облучённые до экспозиционных доз 10^6, 10^7 и 10^8 Р. Гамма-облучение проводили при комнатной температуре на установке типа ГИК-7-4 с радионуклидным источником ^{60}Co. Источник ^{60}Co испускает две основные γ-линии с энергиями около 1,17 и 1,33 МэВ, поэтому для характеристики поля использовали среднюю энергию γ-квантов ~1,25 МэВ. Мощность экспозиционной дозы в используемой позиции облучения составляла 68,72 Р/с. Образцы облучали в воздушной среде в канале №3, колодце №6. Таким образом, для обоих нанокомпозитов исследовали одинаковый ряд доз: 0, 10^6, 10^7 и 10^8 Р, что обеспечивало возможность непосредственного сравнительного анализа их структурного отклика на γ-воздействие.

Рентгенодифракционные исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 3 в геометрии 2θ с использованием Cu K_α-излучения. Рентгеновская трубка работала при напряжении 45 кВ и токе 40 мА; в оптической схеме использовали Ni-фильтр толщиной 0,02 мм, щели Соллера 0.04 рад и фиксированную расходящуюся щель 1/2°. Регистрацию дифрагированного излучения осуществляли детектором PIXcel1D-Medipix3. Дифрактограммы анализировали в интервале 2θ=5°–70°.

Фазовый состав определяли путём сопоставления экспериментальных положений дифракционных максимумов с эталонными данными соответствующих фаз ZnO, NiO и CuO. Положение дифракционных максимумов и значения полной ширины на половине высоты максимума (FWHM) определяли путем аппроксимации локальных участков дифрактограмм функцией Псевдо-Фойгта с учетом линейного фонового вклада. Особое внимание уделяли также дополнительным низкоугловым и слабым рефлексам, не относящимся однозначно к основным оксидным фазам. Для оценки дозовых структурных изменений определяли положение характерных дифракционных максимумов 2θ, их относительную интенсивность и межплоскостные расстояния d. Последние рассчитывали по закону Брэгга

$$2d\sin\theta = \lambda,$$

откуда

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}.$$

Смещение рефлексов относительно необлучённого состояния определяли как

$$\Delta(2\theta) = (2\theta)_D - (2\theta)_0$$

где $(2\theta)_0$ и $(2\theta)_D$ — положения соответствующего максимума до и после γ-облучения соответственно. Относительное изменение межплоскостного расстояния рассчитывали по выражению

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_D - d_0}{d_0} \times 100\%.$$

Такой подход использовали для выявления дозозависимого сжатия или расширения отдельных кристаллографических направлений и оценки характера радиационно-индуцированной структурной перестройки в бинарном и тройном нанокомпозитах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Фазовый состав и индексирование дифракционных максимумов

На рис. 1 и 2 представлены рентгенограммы нанокомпозитов ZnO–NiO и ZnO–NiO–CuO соответственно в исходном состоянии и после γ-облучения экспозиционными дозами 10^6, 10^7 и 10^8 Р. Для обоих материалов дифракционные картины характеризуются сочетанием сравнительно широких максимумов и отдельных узких рефлексов, что указывает на многофазный характер исследуемых систем и различную степень структурного упорядочения отдельных составляющих. При этом во всём исследованном диапазоне доз сохраняется основной набор дифракционных максимумов, т.е. уже на качественном уровне не наблюдается полного разрушения исходных кристаллических составляющих или образования новой доминирующей фазы. Количественные изменения положения и профиля рефлексов будут рассмотрены далее.

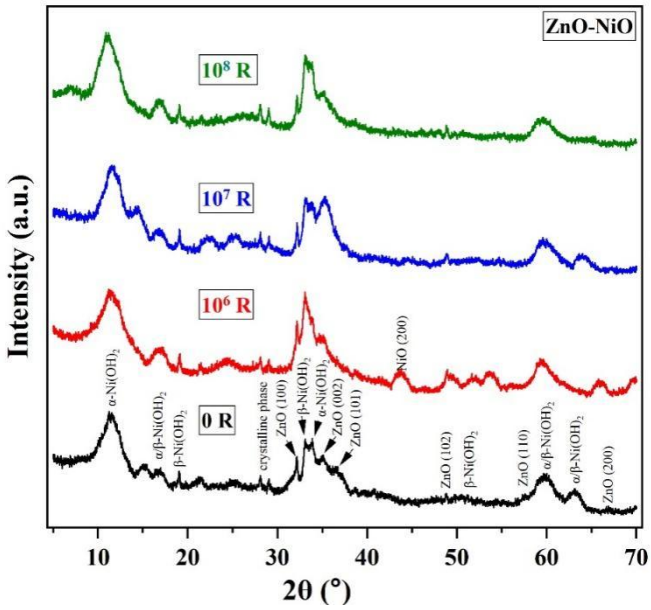


Рис. 1. Рентгенограммы нанокомпозита ZnO–NiO до и после γ-облучения дозами 10^6, 10^7 и 10^8 Р.

В случае нанокомпозита ZnO–NiO часть дифракционных максимумов относится к гексагональной фазе ZnO со структурой вюрцита $P6_3mc$. Для данной структуры характерны рефлексы в областях 2θ ≈ 31.8°, 34.4°, 36.3°, 47.5°, 56.6°, 62.9°, 66.4°, 68.0° и 69.1°, соответствующие плоскостям (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) и (201) соответственно [1,8]. В исследуемых образцах наиболее заметный вклад ZnO проявляется в сложной области 31–37°, а также в высокоугловых областях, соответствующих рефлексам (102), (110), (103), (200) и (112). Из-за перекрытия с Ni-содержащими составляющими положения максимумов в экспериментальных профилях могут несколько отличаться от табличных значений.

Для кубического NiO со структурой типа NaCl (Fm-3m) основными диагностическими рефлексами являются 2θ ≈ 37.2° (111), 43.3° (200) и 62.9° (220) [1,2]. Однако анализ расширенного диапазона 5–70° показывает, что Ni-содержащая составляющая исследуемого материала не может быть описана только идеальной кубической фазой NiO. В исходной работе, посвящённой синтезу данного нанокомпозита, максимумы около 33.19° и 59.91° были отнесены авторами к Ni-содержащей фазе, тогда как рефлексы ZnO наблюдались в области 31.74° и 35.74°. Вместе с тем в

наших рентгенограммах дополнительно обнаруживаются выраженные низкоугловые и среднеугловые максимумы, характерные для гидроксидных форм никеля.

В частности, для α-$Ni(OH)_2$ характерны рефлексы около 11.3°, 22.7°, 34–35° и 60.0°, причём первые два относятся к базальным отражениям слоистой структуры [9]. Для β-$Ni(OH)_2$ типичная серия наблюдается при 2θ ≈ 19.2°, 33.1°, 38.5°, 52.1°, 59.1° и 62.7°, которые индексируются как (001), (100), (101), (102), (110) и (111) соответственно [10]. Наличие в наших спектрах максимумов около 11°, 19°, 33°, 52°, 59–60° и 62–63° поэтому указывает на сохранение $Ni(OH)_2$-подобной составляющей наряду с оксидными фазами. Это согласуется с относительно мягкими условиями получения исходного материала: в опубликованной методике конечный продукт после фитогенного синтеза высушивали при 150 °C, а авторы отмечали присутствие аморфной составляющей в XRD-картине.

Следовательно, максимумы в областях 33–39° и 59–63° в системе ZnO–NiO имеют композитный характер и не должны рассматриваться как отражения одной фазы. Так, область 33–36° включает вклады ZnO(002)/(101), α- и β-$Ni(OH)_2$, а область около 62.7–62.9° может содержать одновременно ZnO(103), NiO(220) и β-$Ni(OH)_2$(111). Дополнительные относительно слабые или узкие максимумы около 16.8°, 28.1° и 29.0° не соответствуют основным рефлексам идеальных фаз ZnO и кубического NiO. На данном этапе их корректнее рассматривать как отражения незначительных промежуточных или остаточных кристаллических составляющих, сформировавшихся при низкотемпературном синтезе, без однозначного фазового присвоения.

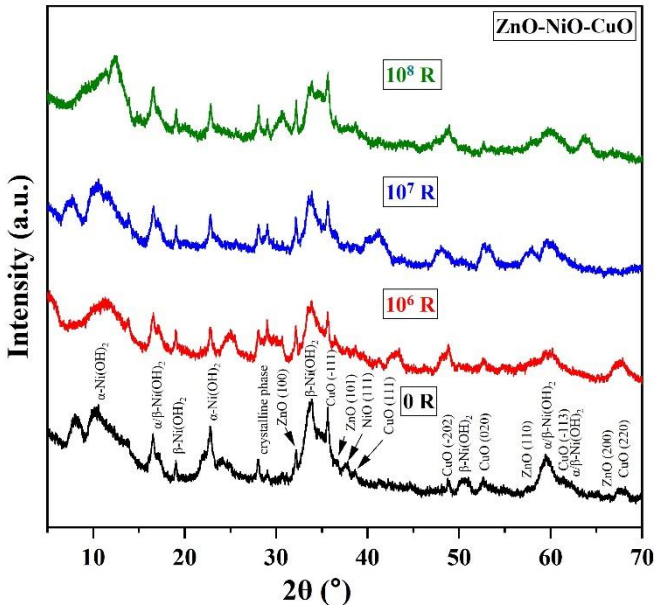


Рис. 2. Рентгенограммы нанокомпозита ZnO–NiO–CuO до и после γ-облучения дозами 10^6, 10^7 и 10^8 Р.

Введение Cu-содержащего компонента приводит к усложнению дифракционной картины (рис. 2). Наряду с рефлексами ZnO и Ni-содержащих фаз в спектрах наблюдается набор максимумов, соответствующий моноклинному CuO — тенориту со структурой C2/c. Для CuO характерны дифракционные линии при 2θ≈32.5° (110), 35.5° (-111), 38.7° (111), 48.7°(-202), 53.4° (020), 58.3° (202), 61.5° (-113), 66.2° (-311) и 68.1° (220) [2,11]. В экспериментальных рентгенограммах ZnO–NiO–CuO этим положениям соответствуют наблюдаемые составляющие около 32, 35.6, 38.7, 48.8, 53, 58–60 и 66–68°, что подтверждает присутствие CuO в тройном нанокомпозите. Существование в подобных системах одновременно ZnO, NiO и CuO ранее также было установлено для нанокомпозитов CuO–NiO–ZnO [2].

При этом большая часть CuO-рефлексов перекрывается с линиями ZnO и Ni-содержащих фаз. Максимум около 32° может содержать одновременно вклад CuO(110) и ZnO(100); область 35–39° объединяет CuO(-111), CuO(111), ZnO(002)/(101), NiO(111) и гидроксидные Ni-содержащие компоненты. Максимум около 48.8° связан преимущественно с CuO(-202), однако расположен близко к ZnO(102). В области 52–53.5° возможен совместный вклад CuO(020) и β-$Ni(OH)_2$(102), тогда как широкий комплекс 58–63° включает CuO(202), CuO(-113), α/β-$Ni(OH)_2$, ZnO(103) и NiO(220). Поэтому изменение интенсивности какого-либо одного из этих сложных максимумов нельзя непосредственно интерпретировать как изменение содержания только одной фазы.

Особого внимания заслуживает выраженный рефлекс при 2θ ≈ 22.8–22.9°. С учётом одновременного присутствия низкоуглового максимума около 11° он наиболее последовательно может быть связан с базальными отражениями слоистой α-$Ni(OH)_2$-подобной составляющей: около 11.3° для (003) и около 22.7° для (006) [9]. Такая последовательность является характерным признаком слоистой структуры α-$Ni(OH)_2$. Максимум около 19°, в свою очередь, согласуется с присутствием β-$Ni(OH)_2$ [10]. Таким образом, и в тройном нанокомпозите Ni-содержащая подсистема, вероятно, представлена смесью оксидной и гидроксидоподобной составляющих.

Рефлексы около 16.5–16.8°, 24°, 28.0°, 29.0°, а также отдельные слабые линии в областях 41–45° не удаётся однозначно отнести к основным фазам ZnO, NiO и CuO. С учётом способа синтеза они могут быть связаны с остаточными прекурсорными, гидроксидными либо другими промежуточными кристаллическими соединениями. Для статьи наиболее корректно обозначить такие линии символом «*» как неидентифицированные минорные рефлексы, а не присваивать им конкретную фазу без дополнительного подтверждения. Это особенно важно для максимумов 28.0–29.0°, которые имеют достаточно узкий профиль и, следовательно, могут принадлежать небольшому количеству хорошо закристаллизованной вторичной фазы.

Таким образом, фазовый анализ показывает, что бинарный материал представляет собой сложную систему на основе ZnO с Ni-содержащими оксидно-гидроксидными составляющими, тогда как в тройном нанокомпозите дополнительно достоверно проявляются рефлексы моноклинного CuO. После γ-облучения вплоть до 10^8 Р характерные дифракционные линии основных составляющих сохраняются, что свидетельствует об отсутствии полной радиационно-индуцированной фазовой деструкции. Вместе с тем заметные изменения положения, ширины, формы и относительной интенсивности отдельных максимумов указывают на структурную перестройку внутри существующих фаз. Количественный анализ этих изменений — смещения 2θ, межплоскостных расстояний d, FWHM и других структурных параметров — целесообразно рассмотреть в следующем подразделе.

3.2. Дозовые изменения положения дифракционных максимумов и межплоскостных расстояний

Количественный анализ показал, что наиболее выраженные изменения в нанокомпозите ZnO–NiO наблюдаются для широкого низкоуглового максимума в области 2θ ≈ 11°, отнесённого к базальному отражению слоистой α-$Ni(OH)_2$-подобной структурной составляющей. Дозовая зависимость положения данного рефлекса и рассчитанных межплоскостных расстояний приведена в табл. 1.

Таблица 1. Дозовая зависимость параметров низкоуглового рефлекса нанокомпозита ZnO–NiO

Доза облучения	2θ, град.	Δ(2θ), град.	d, Å	$\Delta d/d_0$, %	c, Å
Необлученный	11.53	0	7.669	0	23.008
10^6 Р	11.58	+0.052	7.635	−0.447	22.905

Доза облучения	2θ, град.	Δ(2θ), град.	d, Å	Δd/d$_0$, %	c, Å
10^7 Р	11.63	+0.103	7.601	−0.886	22.804
10^8 Р	11.17	−0.357	7.913	+3.181	23.740

Полученные значения свидетельствуют о немонотонном характере структурного отклика нанокомпозита на γ-облучение. При увеличении дозы от 0 до 10^7 Р дифракционный максимум постепенно смещается в сторону больших углов — от 11.53° до 11.63°. Одновременно межплоскостное расстояние уменьшается от 7.669 до 7.601 Å, то есть примерно на 0.89 %, что соответствует небольшому сжатию слоистой структурной составляющей.

При максимальной дозе 10^8 Р наблюдается противоположная тенденция: максимум смещается в низкоугловую область до 11.17°, а межплоскостное расстояние возрастает до 7.913 Å. По сравнению с необлучённым состоянием увеличение d составляет около 3.18 %. Это указывает на выраженное расширение соответствующей межслоевой периодичности при высокой дозе облучения.

Для других характерных максимумов нанокомпозита ZnO–NiO изменения положения значительно менее выражены. В частности, рефлекс в области 19° сохраняется во всем диапазоне доз и изменяет свое положение лишь в пределах нескольких сотых градуса. Аналогичная высокая стабильность наблюдается для узких рефлексов около 28.1° и 29.0°. Полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2. Дозовые изменения положения отдельных дифракционных максимумов нанокомпозита ZnO–NiO

Доза облучения	Рефлекс около 19°, 2θ / d, Å	Рефлекс около 28.1°, 2θ / d, Å	Рефлекс около 29.0°, 2θ / d, Å
необлученный	19.03 / 4.66	28.09 / 3.18	29.03 / 3.07
10^6 Р	19.05 / 4.65	28.07 / 3.18	29.02 / 3.07
10^7 Р	19.09 / 4.64	28.05 / 3.18	29.04 / 3.07
10^8 Р	19.04 / 4.66	28.07 / 3.18	29.04 / 3.07

Практически неизменное положение максимумов около 28.1° и 29.0° указывает на то, что соответствующая минорная кристаллическая составляющая обладает сравнительно высокой устойчивостью к γ-облучению. В отличие от низкоуглового рефлекса около 11°, для этих максимумов не наблюдается значительного изменения межплоскостного расстояния даже при максимальной дозе 10^8 Р.

Более заметные изменения обнаруживаются в широком комплексе рефлексов в области 59–60°. В необлученном образце положение основного максимума этой области составляет около 59.76°, тогда как после облучения оно смещается приблизительно до 59.62°, 59.58° и 59.51° при дозах 10^6, 10^7 и 10^8 Р соответственно. Низкоугловое смещение сопровождается небольшим увеличением соответствующего межплоскостного расстояния. Однако данный максимум имеет сложный характер и включает перекрывающиеся вклады Ni-содержащих гидроксидных фаз и других составляющих нанокомпозита. Поэтому наблюдаемое смещение корректнее рассматривать как изменение общего профиля данной структурной области, а не как изменение параметров одной отдельной фазы.

Для нанокомпозита ZnO–NiO–CuO наиболее информативным низкоугловым рефлексом является интенсивный максимум в области 22.8–22.9°, отнесенный к базальному отражению (006) α-Ni(OH)$_2$-подобной слоистой составляющей. В отличие от бинарного нанокомпозита, данный рефлекс характеризуется значительно меньшим изменением положения при γ-облучении.

Таблица 3. Дозовая зависимость параметров рефлекса около 22.8° в нанокомпозите ZnO–NiO–CuO

Доза облучения	2θ, град.	Δ(2θ), град.	d, Å	Δd/d₀, %	c, Å
необлученный	22.817	0	3.8943	0	23.3657
10^6 Р	22.813	-0.0036	3.8949	+0.016	23.3693
10^7 Р	22.821	+0.0042	3.8936	-0.018	23.3615
10^8 Р	22.846	+0.0287	3.8895	-0.124	23.3367

До дозы 10^7 Р положение данного рефлекса практически не изменяется. Даже при максимальной дозе 10^8 Р его смещение составляет всего около 0.03°, а межплоскостное расстояние уменьшается лишь на 0.12 % относительно необлученного состояния. Это свидетельствует о существенно большей стабильности соответствующей слоистой структурной составляющей в тройном нанокомпозите по сравнению с низкоугловой составляющей бинарного ZnO–NiO.

Особый интерес в нанокомпозите ZnO–NiO–CuO представляет поведение характерных рефлексов моноклинной фазы CuO. Для количественного анализа были выбраны сравнительно хорошо выраженные максимумы около 35.6°, 38.7° и 48.8°, соответствующие отражениям CuO (-111), (111) и (-202). Полученные значения приведены в табл. 4.

Таблица 4. Дозовые изменения положения характерных рефлексов CuO в нанокомпозите ZnO–NiO–CuO

Доза облучения	CuO (-111), 2θ / d, Å	CuO (111), 2θ / d, Å	CuO (-202), 2θ / d, Å
необлученный	35.655 / 2.5161	38.661 / 2.3271	48.833 / 1.8635
10^6 Р	35.652 / 2.5163	38.691 / 2.3253	48.871 / 1.8621
10^7 Р	35.659 / 2.5158	38.665 / 2.3268	48.809 / 1.8643
10^8 Р	35.656 / 2.5160	38.679 / 2.3260	48.888 / 1.8615

Как видно из табл. 4, положение рефлекса CuO (-111) практически не изменяется во всем диапазоне доз. Даже после облучения дозой 10^8 Р изменение его положения относительно необлученного состояния составляет менее 0.001°, а межплоскостное расстояние остается практически неизменным. Для рефлекса CuO (111) изменения несколько более заметны, однако также остаются небольшими. При максимальной дозе положение максимума изменяется от 38.661° до 38.679°, а межплоскостное расстояние уменьшается от 2.3271 до 2.3260 Å. Относительное изменение d составляет около 0.05 %. Несколько более выраженный отклик наблюдается для рефлекса CuO (-202). После облучения дозой 10^8 Р его максимум смещается от 48.833° до 48.888°, а межплоскостное расстояние уменьшается от 1.8635 до 1.8615 Å, то есть примерно на 0.1 %. Тем не менее и это изменение остается малым по сравнению с выраженной перестройкой низкоуглового рефлекса в бинарном нанокомпозите ZnO–NiO. Таким образом, характерные межплоскостные расстояния моноклинной фазы CuO сохраняются практически неизменными вплоть до дозы 10^8 Р. Это свидетельствует о сравнительно высокой устойчивости средней кристаллической структуры CuO к исследованному уровню γ-облучения. При этом небольшие немонотонные смещения отдельных рефлексов указывают на наличие локальных деформационных процессов, не сопровождающихся заметной перестройкой моноклинной решетки.

Сопоставление полученных данных показывает, что характер дозовых изменений межплоскостных расстояний в двух нанокомпозитах существенно различается. В бинарной системе ZnO-NiO наиболее выраженный эффект наблюдается для низкоуглового рефлекса около 11°, где при дозе 10^8 Р относительное увеличение межплоскостного расстояния достигает 3.18 %. В тройной системе ZnO-NiO-CuO положение базального рефлекса около 22.8° значительно более

стабильно, а изменение d при той же дозе составляет около 0.12 %. Характерные рефлексы CuO также демонстрируют лишь незначительные смещения. Таким образом, γ-облучение не приводит к одинаковой деформации всех структурных составляющих нанокомпозитов. Наиболее чувствительной к радиационному воздействию оказывается низкоугловая слоистая составляющая бинарного ZnO-NiO, тогда как структура CuO и соответствующая слоистая составляющая тройного нанокомпозита характеризуются значительно меньшими изменениями межплоскостных расстояний. Это указывает на существенную роль фазового состава и межфазных границ в формировании структурного отклика материала на γ-облучение.

3.3. Дозовые изменения ширины дифракционных максимумов и размеров областей когерентного рассеяния

Наряду со смещением дифракционных максимумов важную информацию о радиационно-индуцированных изменениях микроструктуры несет их ширина. Уширение рефлексов может быть связано как с уменьшением размеров областей когерентного рассеяния, так и с увеличением неоднородных микродеформаций. Поэтому для сравнительного анализа были рассмотрены наиболее хорошо разрешенные рефлексы, для которых влияние перекрытия соседних фаз является минимальным.

Для нанокомпозита ZnO-NiO в качестве такого рефлекса был выбран максимум в области 19°, относимый к β-$Ni(OH)_2$-подобной составляющей. Результаты профильного анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5. Дозовые изменения параметров дифракционного максимума около 19° в нанокомпозите ZnO-NiO

Доза облучения	2θ, град.	FWHM, град.
необлученный	19.040	0.164
10^6 P	19.088	0.201
10^7 P	19.080	0.188
10^8 P	19.067	0.191

После облучения дозой 10^6 P ширина данного рефлекса возрастает с 0.164 до 0.201°, что свидетельствует об увеличении микроструктурной неоднородности. При повышении дозы до 10^7 P FWHM уменьшается до 0.188°, указывая на частичную структурную релаксацию. При 10^8 P наблюдается небольшое повторное уширение рефлекса до 0.191°. Таким образом, изменение ширины максимума, как и изменение его положения, имеет немонотонный характер и свидетельствует о конкуренции процессов накопления и релаксации структурных нарушений.

Для нанокомпозита ZnO-NiO-CuO наиболее отчетливые изменения ширины наблюдаются для интенсивного рефлекса около 22.8°, отнесенного к базальному отражению (006) α-$Ni(OH)_2$-подобной структурной составляющей. Результаты профильного анализа представлены в табл. 6.

Таблица 6. Дозовые изменения параметров дифракционного максимума около 22.8° в нанокомпозите ZnO-NiO-CuO

Доза облучения	2θ, град.	FWHM, град.
необлученный	22.817	0.46
10^6 P	22.813	0.34
10^7 P	22.821	0.35
10^8 P	22.846	0.38

После облучения дозой 10^6 P ширина данного рефлекса уменьшается примерно с 0.46 до 0.34°. При дозе 10^7 P значение FWHM остается близким к достигнутому минимуму, составляя около 0.35°. При дальнейшем увеличении дозы до 10^8 P наблюдается некоторое уширение

рефлекса до 0.38°, однако его ширина остается меньше, чем в необлученном образце. Такое поведение свидетельствует о немонотонном изменении степени структурного упорядочения. Уменьшение FWHM при дозах 10^6-10^7 Р может быть связано с частичной релаксацией исходных микродеформаций и повышением однородности соответствующей слоистой структурной составляющей. При дозе 10^8 Р повторное уширение рефлекса указывает на усиление вклада радиационно-индуцированных структурных нарушений.

Сходная картина наблюдается и для ряда рефлексов CuO. В частности, для хорошо выраженного максимума CuO (-111) около 35.6° изменение ширины носит также немонотонный характер.

Таблица 7. Дозовые изменения ширины рефлекса CuO (-111) в нанокомпозите ZnO-NiO-CuO

Доза облучения	**2θ, град.**	**FWHM, град.**
необлученный	35.651	0.27
10^6 Р	35.645	0.23
10^7 Р	35.660	0.30
10^8 Р	35.648	0.30

При дозе 10^6 Р рефлекс CuO (-111) несколько сужается, что может указывать на уменьшение локальной структурной неоднородности. При дозах 10^7 и 10^8 Р наблюдается обратная тенденция - ширина максимума возрастает примерно до 0.30°. При этом, как было показано в предыдущем подразделе, положение данного рефлекса и соответствующее межплоскостное расстояние практически не изменяются.

Таким образом, γ-облучение оказывает более заметное влияние на профиль дифракционных линий CuO, чем на их положение. Это означает, что радиационное воздействие преимущественно изменяет микроструктурную неоднородность и локальное деформационное состояние CuO-содержащей фазы, не вызывая существенного изменения среднего межплоскостного расстояния или разрушения ее моноклинной структуры.

Для дополнительной оценки изменения микроструктуры были рассчитаны условные размеры областей когерентного рассеяния по уравнению Шеррера. Поскольку инструментальное уширение отдельно не вычиталось, полученные значения следует рассматривать как оценочные и использовать прежде всего для сравнительного анализа дозовых зависимостей.

Таблица 8. Оценочные размеры областей когерентного рассеяния для выбранных рефлексов

Нанокомпозит / рефлекс	**необлученный, нм**	**10^6 Р, нм**	**10^7 Р, нм**	**10^8 Р, нм**
ZnO-NiO, рефлекс ~19°	49.1	40.1	42.8	42.1
ZnO-NiO-CuO, рефлекс ~22.8°	18.6	27.5	27.3	22.7
ZnO-NiO-CuO, рефлекс CuO (-111) ~35.6°	31.1	34.3	26.4	27.9

Для нанокомпозита ZnO-NiO после облучения дозой 10^6 Р оценочный размер областей когерентного рассеяния, определенный по рефлексу около 19°, уменьшается с 49.1 до 40.1 нм. При дальнейшем увеличении дозы наблюдается частичное восстановление данного параметра до 42.8 нм при 10^7 Р, после чего при 10^8 Р его значение остается близким - около 42.1 нм. Такая зависимость согласуется с изменением FWHM и указывает на немонотонный характер микроструктурной перестройки.

Иная тенденция наблюдается для низкоугловой составляющей нанокомпозита ZnO-NiO-CuO. В необлученном состоянии оценочный размер областей когерентного рассеяния составляет около 18.6 нм. После облучения дозой 10^6 Р он возрастает до 27.5 нм и остается практически на том же

уровне при 10^7 Р - около 27.3 нм. При максимальной дозе 10^8 Р значение уменьшается до 22.7 нм, однако остается выше исходного.

Подобное увеличение размеров когерентно рассеивающих областей при промежуточных дозах может быть связано с уменьшением структурной неоднородности и частичной радиационно-стимулированной релаксацией дефектов. При высокой дозе усиление процессов накопления новых нарушений приводит к обратной тенденции и некоторому уменьшению размеров упорядоченных областей.

Для рефлекса CuO (-111) также наблюдается немонотонная зависимость. После облучения дозой 10^6 Р размер областей когерентного рассеяния увеличивается с 31.1 до 34.3 нм. При 10^7 Р он уменьшается до 26.4 нм, а при 10^8 Р составляет 27.9 нм. При этом ранее было установлено, что межплоскостное расстояние данного рефлекса практически не изменяется. Следовательно, гамма-облучение оказывает более заметное влияние на степень микроструктурной неоднородности CuO, чем на средние параметры его кристаллической решетки.

Совокупность изменений FWHM и оценочных размеров областей когерентного рассеяния показывает, что радиационное воздействие в исследованном диапазоне доз не приводит к однонаправленному ухудшению кристаллического состояния. Напротив, в зависимости от дозы наблюдается чередование процессов структурного разупорядочения и частичной релаксации, причем характер этих процессов существенно различается для бинарного и тройного нанокомпозитов.

3.4. Сравнительный анализ радиационно-индуцированных структурных изменений

Сопоставление полученных результатов показывает, что нанокомпозиты ZnO-NiO и ZnO-NiO-CuO по-разному реагируют на γ-облучение. В бинарной системе наиболее выраженные изменения наблюдаются для низкоугловой слоистой составляющей. При увеличении дозы до 10^7 Р межплоскостное расстояние соответствующего рефлекса уменьшается, тогда как при 10^8 Р происходит его резкое увеличение на 3.18 % относительно необлученного состояния. Одновременно наблюдаются немонотонные изменения FWHM и размеров областей когерентного рассеяния, что указывает на сложный характер перестройки дефектно-деформационного состояния материала.

В тройном нанокомпозите ZnO-NiO-CuO структурный отклик в целом выражен слабее. Для базального рефлекса около 22.8° максимальное изменение межплоскостного расстояния при дозе 10^8 Р составляет около 0.12 %, тогда как для характерных рефлексов CuO изменения d преимущественно не превышают 0.1 %. При этом изменения FWHM и размеров областей когерентного рассеяния показывают, что гамма-облучение все же влияет на локальную микроструктуру тройного материала, однако не сопровождается значительной деформацией средней кристаллической решетки CuO.

Таблица 9. Сравнительная характеристика структурного отклика нанокомпозитов на гамма-облучение

Характеристика	ZnO-NiO	ZnO-NiO-CuO
Сохранение основных фаз до 10^8 Р	сохраняются	сохраняются
Характер изменения межплоскостных расстояний	выраженно немонотонный	изменения значительно меньше
Максимальное изменение выбранного базального d	+3.18 %	-0.12 %

Характеристика	ZnO-NiO	ZnO-NiO-CuO
Изменение FWHM	немонотонное	немонотонное, с выраженным сужением при малых дозах
Изменение областей когерентного рассеяния	начальное уменьшение с последующей частичной релаксацией	увеличение при 10^6-10^7 Р с последующим уменьшением при 10^8 Р
Поведение CuO	отсутствует	основные межплоскостные расстояния практически стабильны
Общий характер отклика	более выраженная структурная перестройка	сравнительно высокая структурная стабильность

Особенно важно, что наблюдаемые изменения не имеют монотонного характера. Это позволяет предположить наличие по меньшей мере двух конкурирующих процессов. Первый связан с радиационно-стимулированным перераспределением уже существующих дефектов и релаксацией локальных напряжений, что может приводить к сужению дифракционных максимумов и увеличению размеров когерентно рассеивающих областей. Второй процесс обусловлен накоплением новых структурных нарушений при увеличении дозы и проявляется в повторном уширении отдельных рефлексов и усилении локальной деформации структуры.

При этом переход от преимущественно релаксационного поведения к накоплению структурных нарушений наиболее отчетливо проявляется при максимальной исследованной дозе 10^8 Р.

Возможный механизм наблюдаемого немонотонного поведения можно связать с особенностями взаимодействия гамма-квантов Co-60 с многофазным оксидным материалом. Основная часть передаваемой энергии реализуется через образование высокоэнергетических вторичных электронов, способных вызывать ионизацию, электронные возбуждения и изменение зарядового состояния уже существующих дефектов. В результате под действием облучения могут одновременно протекать процессы образования новых нарушений, миграции имеющихся дефектов и их частичной рекомбинации. Соотношение между этими процессами зависит от накопленной дозы и исходного структурного состояния материала.

При относительно низких и промежуточных дозах перераспределение дефектов и частичная релаксация внутренних напряжений могут способствовать локальному структурному упорядочению. На рентгенограммах это проявляется в уменьшении FWHM отдельных рефлексов и увеличении размеров областей когерентного рассеяния. При дальнейшем увеличении дозы до 10^8 Р вклад накопления радиационно-индуцированных нарушений возрастает, что приводит к повторному уширению некоторых дифракционных максимумов и изменению межплоскостных расстояний.

Наиболее выраженное изменение наблюдается в нанокомпозите ZnO-NiO для низкоуглового рефлекса слоистой Ni-содержащей составляющей. Значительное увеличение d при 10^8 Р, вероятно, связано не с однородным расширением всей кристаллической решетки нанокомпозита, а с локальной перестройкой соответствующей слоистой структуры. Для подобных гидроксидоподобных фаз положение низкоугловых базальных рефлексов чувствительно к расстоянию между слоями, локальному состоянию гидроксильных групп, дефектам упаковки и возможному перераспределению межслоевых компонентов. Поэтому наблюдаемое смещение следует рассматривать как проявление локальной структурной перестройки, а не как изменение параметров всей системы ZnO-NiO.

В нанокомпозите ZnO-NiO-CuO величина изменений межплоскостных расстояний значительно меньше. Дополнительная CuO-содержащая фаза приводит к увеличению числа межфазных границ между структурными составляющими нанокомпозита. Такие границы потенциально могут служить областями миграции, захвата и перераспределения неравновесных дефектов, способствуя снижению локальных напряжений. Этим может быть обусловлена более высокая стабильность межплоскостных расстояний в тройном нанокомпозите по сравнению с бинарным материалом.

В то же время рентгенодифракционный анализ не позволяет непосредственно определить тип и концентрацию конкретных точечных дефектов. Поэтому связь наблюдаемых изменений с вакансиями, межузельными атомами или другими дефектными центрами требует дополнительного подтверждения независимыми методами. В рамках настоящей работы полученные дозовые зависимости корректно интерпретировать как результат изменения общего дефектно-деформационного состояния и степени структурного упорядочения исследуемых нанокомпозитов.

Таким образом, фазовый состав существенно влияет на радиационную чувствительность исследуемых материалов. Бинарный ZnO-NiO демонстрирует более выраженную структурную перестройку при высокой дозе, тогда как в ZnO-NiO-CuO основные межплоскостные расстояния изменяются значительно слабее. Это позволяет предположить, что усложнение фазового состава и увеличение числа межфазных границ способствуют повышению структурной устойчивости нанокомпозита при γ-облучении.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам рентгенодифракционного исследования влияния гамма-облучения на нанокомпозиты ZnO-NiO и ZnO-NiO-CuO можно сделать следующие выводы:

- Во всем исследованном диапазоне доз основные дифракционные максимумы исходных структурных составляющих сохраняются. Это свидетельствует о том, что γ-облучение до 10^8 Р не приводит к разрушению основного многофазного состояния исследуемых нанокомпозитов или образованию новой доминирующей кристаллической фазы.
- Для нанокомпозита ZnO-NiO установлена выраженная немонотонная структурная перестройка. Наиболее чувствительным к облучению оказался низкоугловой рефлекс около 11°, связанный со слоистой Ni-содержащей составляющей. При дозах до 10^7 Р наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния, тогда как при 10^8 Р происходит его заметное увеличение. Это указывает на смену характера структурного отклика при высокой дозе облучения.
- Нанокомпозит ZnO-NiO-CuO характеризуется более высокой стабильностью межплоскостных расстояний. Положение базального рефлекса около 22.8° и характерных рефлексов моноклинного CuO изменяется значительно слабее, чем наиболее чувствительный низкоугловой рефлекс бинарного нанокомпозита. Основная структура CuO сохраняется во всем исследованном диапазоне доз.
- Изменения FWHM и оценочных размеров областей когерентного рассеяния также имеют немонотонный характер. При отдельных промежуточных дозах наблюдаются признаки структурного упорядочения и релаксации локальных напряжений, тогда как при максимальной дозе для ряда рефлексов вновь усиливается микроструктурная неоднородность. Такое поведение свидетельствует о конкуренции процессов радиационно-стимулированной релаксации и накопления структурных нарушений.

• Сравнительный анализ показывает, что фазовый состав существенно определяет характер радиационного отклика нанокомпозитов. Более слабые изменения межплоскостных расстояний в ZnO-NiO-CuO могут быть связаны с наличием дополнительной CuO-содержащей фазы и развитой системы межфазных границ, способствующих перераспределению и частичной релаксации неравновесных дефектов. В целом гамма-облучение исследованных нанокомпозитов приводит преимущественно к изменению их дефектно-деформационного состояния и степени структурного упорядочения без разрушения основных кристаллических составляющих.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках программы научных исследований Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан на 2026 год по проектам «Исследование структуры, динамики и особенностей внутреннего строения функциональных материалов, наносистем, геологических объектов и объектов культурного наследия» и «Оптимизация электрофизических и физико-механических свойств полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ методами терморадиационной технологии». Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам гамма установки за содействие в проведении экспериментов по γ-облучению образцов источником ^{60}Co. Авторы также благодарят сотрудников Лаборатории физики дефектов и фазовых состояний и Лаборатории радиационной физики и технологии твердотельной электроники за постоянную техническую поддержку и плодотворное сотрудничество в ходе выполнения настоящего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.O. Juma, A. Matibini. Synthesis and structural analysis of ZnO-NiO mixed oxide nanocomposite prepared by homogeneous precipitation // Ceramics International, Vol. 43, No. 17, (2017), pp. 15424-15430. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.085.
2. A.O. Juma, E.A.A. Arbab, C.M. Muiva, L.M. Lepodise, G.T. Mola. Synthesis and characterization of CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide nanocomposite // Journal of Alloys and Compounds, Vol. 723, (2017), pp. 866-872. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.288.
3. B.R. Khanam, T. Manjunatha, B. Angadi, P. Kumar, B. Singh, U.V. Khadke. Gamma radiation-induced modifications in the physiochemical features of ZnO nanoparticles synthesized using microwave technique // Ceramics International, Vol. 50, No. 3, Part B, (2024), pp. 5552-5561. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.11.310.
4. M.M. Ghobashy, A.F. Abd El-Gawad, S.A. Fayek, M.A. Farahat, M.I. Ismail, A.M. Elbarbary, A.I. Sharshir. Gamma irradiation induced surface modification of (PVC/HDPE)/ZnO nanocomposite for enhancing the oil removal and conductivity using COMSOL multiphysics // Scientific Reports, Vol. 13, (2023), Article No. 7514. DOI: 10.1038/s41598-023-34583-0.
5. A.M. El-Shabiny, G.A. El-Shobaky, A.M. Dessouki, A.A. Ramadan. Effect of gamma-irradiation on some structural characteristics of NiO // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 33, No. 1, (1989), pp. 19-22. DOI: 10.1016/1359-0197(89)90089-1.
6. P. Sarker, S.K. Sen, M.N.H. Mia, M.F. Pervez, A.A. Mortuza, S. Hossain, M.F. Mortuza, M.H. Ali, S. Nur, H. Kabir, M.A.M. Chowdhury. Effect of gamma irradiation on structural, morphological and optical properties of thermal spray pyrolysis deposited CuO thin film // Ceramics International, Vol. 47, No. 3, (2021), pp. 3626-3633. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.211.

7. M.R. Islam, S.K. Sen, M.S. Manir, A. Kumar, Z. Ara, P. Das, A.K. Mondal, A. Nahar, A.K.M. Moshiul Alam, M.A. Nur. Effects of gamma irradiation on phytochemically synthesized CuO nanoparticles using Mussaenda frondosa leaves and their X-ray crystallographic analysis // Journal of Radiation Research and Applied Sciences, Vol. 18, No. 2, (2025), Article No. 101458. DOI: 10.1016/j.jrras.2025.101458.
8. S. Haq, A.W. Raja, S.U. Rehman, A. Mezni, M. Ben Ali, A. Hedfi, M.I. Shahzad, W. Rehman, N. Shahzad, M. Waseem, P. Ahmad. Phytogenic synthesis and characterization of NiO-ZnO nanocomposite for the photodegradation of Brilliant Green and 4-nitrophenol // Journal of Chemistry, Vol. 2021, (2021), Article ID 3475036. DOI: 10.1155/2021/3475036
9. W. Ma, L. Wang, J. Xue, H. Cui. A bottom-up strategy for exfoliation-free synthesis of soluble alpha-Ni(OH)2 monolayer nanosheets on a large scale // RSC Advances, Vol. 6, (2016), pp. 85367-85373. DOI: 10.1039/C6RA16917A.
10. Z. Wu, X.L. Huang, Z.L. Wang, J.J. Xu, H.G. Wang, X.B. Zhang. Electrostatic induced stretch growth of homogeneous beta-Ni(OH)2 on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors // Scientific Reports, Vol. 4, (2014), Article No. 3669. DOI: 10.1038/srep03669.
11. O. Diachenko, J. Kováč Jr., O. Dobrozhan, P. Novák, J. Kováč, J. Skriniarova, A. Opanasyuk. Structural and optical properties of CuO thin films synthesized using spray pyrolysis method // Coatings, Vol. 11, No. 11, (2021), Article No. 1392. DOI: 10.3390/coatings11111392.