

文章编号: 1001-4322(2001)04-0431-05

# 电子辐照对 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型 热控涂层光学性能的影响

王旭东, 何世禹, 杨德庄

(哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 研究了电子辐照对 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型热控涂层光学性能的影响。采用 10, 30, 50 和 70keV 的电子对试样进行辐照。在辐照前后对每一个试样的光谱反射系数进行了原位测量。根据 Johnson 太阳光谱分布计算了涂层的太阳光谱吸收系数。分析了电子能量对光谱反射系数和太阳光谱吸收系数的影响, 并对红外区光谱反射系数的变化结果进行了讨论。实验结果发现电子辐照后 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的光学性能发生严重退化, 退化程度取决于电子能量, 随电子能量的增大而增大。

**关键词:** 电子辐照; 热控涂层; 光学性能; 空间环境

**中图分类号:** O 483; O 433.4 **文献标识码:** A

由 ZnO 颜料和 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水玻璃构成的陶瓷涂层作为航天器热控系统反射涂层得到了世界各国的广泛使用。美国研制的此类涂层的资格证书为 SP-500, 其商业牌号为 Z-93<sup>[1]</sup>; 俄罗斯这类涂层的资格证书为 , 商业牌号为 15 或 -1<sup>[2]</sup>。ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型涂层被广泛地应用于近地空间, 基本的作用因素为太阳电磁射线和混杂原子氧的电离层等离子体, 对于这样的轨道 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型涂层是相对稳定的。但是在空间高能带电粒子(如加速电子)的作用下, 这类涂层的光学性能发生严重下降, 因此限制了 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型涂层在高轨道中的应用<sup>[3]</sup>。热控涂层在空间环境作用下的退化严重制约影响着航天器的正常工作和寿命, 因此研究热控涂层与空间环境间的交互作用及其在空间环境下的性能演化规律, 对于提高涂层的工作性能与延长航天器的在轨服役期限以及对新型涂层的研制都具有重要的意义。本文旨在深入地研究电子辐照对 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型热控涂层光学性能的影响, 即在不同能量的电子辐照下研究涂层光谱反射系数  $\rho$  和太阳光谱吸收系数  $a_s$  的变化特性。

## 1 实验方法

试样的制备方法是將 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层涂敷于铝合金基板上, 涂层厚度为 100~120 $\mu$ m。试验采用的是“ ”空间环境综合模拟器, 它可以在高真空条件下模拟实际空间中的三种辐照环境: 电子、质子和紫外线, 对试样进行单因素辐照及多因素的同时辐照和顺序辐照。真空室的真空度为 10<sup>-5</sup>Pa。电子辐照前后, 在 0.3~2.1 $\mu$ m 的波长范围内对试样的光谱反射系数进行原位测量。试样的温度恒定在室温的条件下, 电子辐照的能量  $E$  分别为 10, 30, 50 和 70keV, 电子流密度  $\Phi$  为 5 $\times$ 10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>。

使用一个带有积分球的分光光度计对涂层的光谱反射系数进行了原位测量, 积分球可以收集到涂层的镜面反射和漫反射光, 从而得到总的光谱反射系数。通过对电子辐照前后光谱反射系数的测试, 得出了辐照后涂层光谱反射系数的下降值  $\Delta\rho$ , 即电子辐照诱发的吸收谱, 进而研究了涂层的光学性能与电子辐照能量之间的关系。太阳光谱吸收系数  $a_s$  是根据“Johnson”方法<sup>[4]</sup>, 对整个太阳光谱积分求得的。 $\Delta a_s$  是电子辐照后涂层太阳光谱吸收系数的增加值。

## 2 实验结果

图 1 给出了电子辐照前后试样典型的反射光谱, 电子辐照能量为 70keV。在电子辐照前, 原始状态的试样在 0.4~ 2.1 $\mu\text{m}$  的波长范围内光谱反射系数约为 90%, 而在紫外区域相当于 ZnO 禁带宽度处的光谱反射系数下降到 10%。电子辐照后, 在可见光区, 试样的光谱反射系数大体上是随着电子辐照通量  $\Phi$  的增加而降低的; 在近红外区, 试样的光谱反射系数开始是随着电子辐照通量的增加而降低, 而后随着电子辐照通量的进一步增大, 试样的反射性能又有所恢复。对试验结果的分析表明, 近红外区的光谱反射系数是在一定的电子辐照通量后开始增加的。

电子辐照后 ZnO /K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型涂层的光谱反射系数发生下降, 如图 2 所示。图 2 中电子辐照能量为 70keV。电子辐照前后反射光谱的变化表征着由电子辐照所引起的试样对太阳电磁射线的进一步吸收, 它有两个特征区域, 分别是光谱反射系数变化程度较小的可见光区和光谱反射系数急剧变化且吸收随波长的增加而增加的近红外区。这两个区域是以 ZnO 作为颜料的各类热控涂层所固有的。

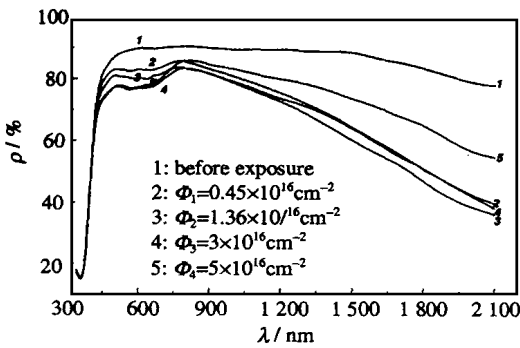


Fig 1 Spectral reflectance before and after electron exposures

图 1 电子辐照前后的光谱反射系数

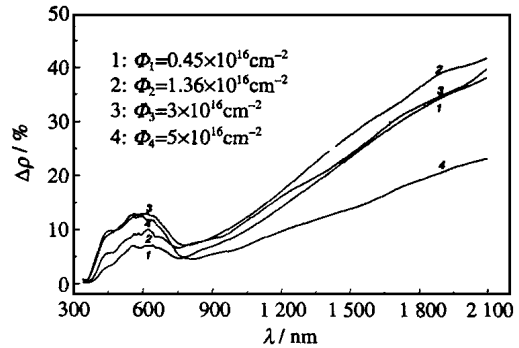


Fig 2 Spectral reflectance change after electron exposures

图 2 电子辐照后光谱反射系数的变化

由图 2 还可以看出, 在可见光区当电子辐照通量较小时, 光谱反射系数十分明显地随着电子辐照通量的增加而降低。当电子辐照通量较大时,  $\Delta\rho$  的增长变得缓和。在近红外区, 诱发吸收随波长的增加而增加, 随着电子辐照通量增加到  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  左右时, 近红外区的吸收达到了最大值, 然后又开始随着电子辐照通量的增加而下降。当电子辐照通量很大时, 即使在可见光区也观察到了涂层的反射性能随电子辐照通量的增加而有所恢复的现象。例如, 电子能量为 70keV 时, 这种现象发生在  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  的电子辐照通量下, 此时的吸收峰略向短波区域移动。

对应于试样在电子辐照前后的反射光谱(图 1)和反射光谱的变化(图 2),  $\Delta\alpha_s$  在不同的电子辐照能量下, 随电子辐照通量  $\Phi$  的变化关系也是非单调的: 先增加, 后降低, 再增加, 如图 3 所示。  $\Delta\alpha_s$  随电子辐照通量先增加后降低的特征在 50 和 70keV 的电子能量下尤为明显。从图 3 可以看出, ZnO /K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型涂层的光学性能受电子能量影响很大, 存在着十分明显的与电子能量相关的特性。

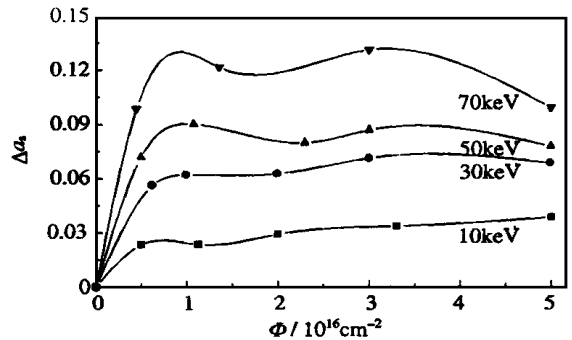


Fig 3 Solar absorptance change as a function of electron fluence

图 3  $\Delta\alpha_s$  与电子辐照通量的关系

### 3 讨论

#### 3.1 电子能量的影响

在实际空间的地球辐射带、等离子层和极纬中, 几十 keV 的电子的流密度是最大的。在同步轨道、高椭圆轨道和极地轨道中, 具有几十 keV 能量的电子的流密度在  $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  的范围内<sup>[5]</sup>。因此研究这个能量范围内的电子对 ZnO /K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型热控涂层光学性能的影响, 具有重要的理论和实践指导意义。

对于 ZnO 颜料, 其粉末的颗粒尺寸在 0.5~ 1.5 $\mu\text{m}$  的范围内。在颜料与粘接剂的体积组成为 5 : 1

的情况下, 作为一级近似, 可以将 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型涂层的结构看成是直径 1 μm 的 ZnO 颗粒分布于 0.2 μm 厚的 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹层中。根据上述 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的结构模型以及加速电子在材料中射程的经验公式, 可以计算得出不同能量的电子在涂层中的入射深度。加速电子在材料中射程的经验公式为<sup>[6]</sup>

$$R = 2.1 \times 10^{-12} \frac{U^2}{\rho} \quad (1)$$

式中:  $R$  是加速电子在材料中的射程;  $U$  是电子的加速电压;  $\rho$  是材料的密度。由公式(1)计算得出, 能量为 10, 30, 50 和 70keV 的电子在 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层中的射程分别为 0.4, 3.4, 9.4 和 18.4 μm。10keV 的电子停留在颜料的第一层中, 30keV 的电子能穿透颜料的第三层, 而 50 和 70keV 的电子分别能穿透颜料的第八和第十五层。不同能量的电子在 ZnO/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层中的入射深度不同, 电子能量越大, 电子在涂层中的入射深度就越深, 产生的缺陷就越多, 从而由电子辐照诱发的对光的吸收也就越大。

对涂层光学性能的下陷随电子能量的变化关系分析表明, 对于可见光区和近红外区不同的波长点处(480, 590 和 1 900nm), 光谱反射系数的下陷  $\Delta\rho$  与电子能量  $E$  之间可以用某种幂函数的关系来描述。同样太阳光谱吸收系数的升高  $\Delta a_s$  也可以找到一个合适的幂函数描述形式

$$\Delta\rho = \alpha E^\beta \quad (2)$$

$$\Delta a_s = \alpha E^\beta \quad (3)$$

式中:  $\alpha$  和  $\beta$  分别是比例系数和幂指数。图 4 描述了在恒定的电子辐照通量  $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  下, 不同的波长点处涂层光谱反射系数的下陷值  $\Delta\rho$  与电子能量  $E$  之间的关系。

表 1 中给出了太阳光谱吸收系数的升高  $\Delta a_s$  与电子能量  $E$  之间的幂指数  $\beta$  随电子辐照通量  $\Phi$  的变化关系。可以看出, 在电子辐照通量为 0.5, 2 和  $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  时, 幂指数  $\beta$  值接近于 0.7。这正是电子辐照的离化效应所产生的电子空穴对的浓度与加速电子能量之间的特征关系, 并且表明了电离过程对染色中心累积的特定影响<sup>[7]</sup>。表 1 中得出的另一个结论是, 幂指数  $\beta$  随电子辐照通量的增加大体上呈下降的趋势, 并且在电子辐照通量达到  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  时幂指数  $\beta$  接近于 0.5。  $\beta$  值存在着随电子辐照通量的增加而下降的总体规律性。

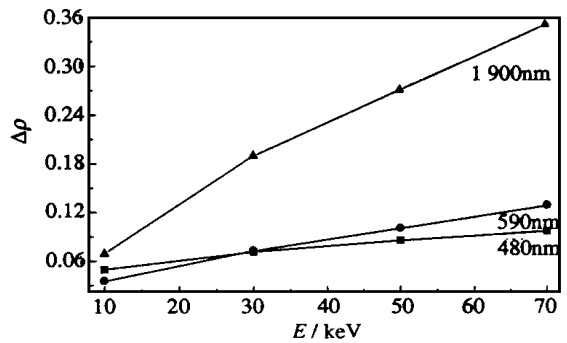


Fig 4 Spectral reflectance change as a function of electron energy

图 4  $\Delta\rho$  与电子能量之间的关系

表 1  $\beta$  值与电子辐照通量的关系

Table 1  $\beta$  values as a function of electron fluence

$\Phi/10^{16} \text{cm}^{-2}$	0.5	1	2	3	5
$\beta$	0.78	0.85	0.72	0.7	0.48

电子辐照通量为  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  时, 幂指数  $\beta$  接近于 0.5。这表明在这个电子辐照通量下, 电子辐照所产生的缺陷由涂层表层向内部的扩散对光学吸收中心的形成、累积和再结合过程的影响是主要的<sup>[8]</sup>。这样, 当电子辐照通量  $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  时, 对涂层光学性能退化起主要贡献的是离化过程; 在大的电子辐照通量下对涂层光学性能退化起主导作用的则是缺陷的扩散过程。这种解释表征了在近红外区涂层的反射性能随着电子辐照通量的增加先是下降而后又有所恢复的现象。

### 3.2 近红外区的吸收

ZnO 是 n 型半导体, 半导体的近红外吸收取决于电子在导带中不同能级的迁移。随波长的增加吸收系数呈幂函数规律增长是半导体吸收的一个特性<sup>[8]</sup>, 即

$$\Delta\rho = K \lambda^n \quad (4)$$

式中:  $\Delta\rho$  是近红外区涂层光谱反射系数的变化;  $\lambda$  是入射光的波长;  $K$  和  $n$  分别是比例系数和幂指数, 幂指数  $n$  是由电子相对于光子、声子和电离杂质的散射决定的。这些散射系数的理论值分别为 1.5, 2.5 和 3.5。因此可以用幂指数  $n$  来评价电子散射的优先形式。

在试验中发现, ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型涂层在电子辐照作用下, 近红外区光谱反射系数的下降同样可以用公式(4)的幂函数关系来描述。在不同的电子能量下, 幂指数  $n$  随电子辐照通量  $\Phi$  的变化曲线如图 5 所示。使用 Microcal Origin 软件对图 5 中的曲线进行拟合表明, 幂指数  $n$  随电子辐照通量  $\Phi$  的增加而下降的趋势很好地符合指数函数形式

$$n = n_0 + k_1 \exp\left[-\frac{(\Phi - \Phi_0)}{k_2}\right] \quad (5)$$

式中: 系数  $k_1$  和  $k_2$  在所有电子能量下都相等:  $k_1 = 0.35$ ,  $k_2 = 1.14$ ;  $n_0$  随电子能量的升高而降低;  $\Phi_0$  与第一个电子辐照通量的大小有关。表 2 中列出了在不同电子能量下的  $n_0$  和  $\Phi_0$ 。在图 5 中, 实线是根据实验数据计算的结果, 极大值右侧的虚线是按公式(5)曲线拟合的结果, 极大值左侧的虚线是外推曲线。

表 2  $n_0$  和  $\Phi_0$  与电子能量的关系

Table 2 $n_0$ and $\Phi_0$ as a function of electron energy		
$E/\text{keV}$	$n_0$	$\Phi_0/10^{16}\text{cm}^{-2}$
30	2.14	1
50	1.92	1.2
70	1.77	0.42

由图 5 中的实测数据和外推结果可以看出, 在电子辐照开始的初期电子辐照通量很小, 涂层受加速电子的损伤较弱, 在不同的电子能量辐照条件下涂层的光学性能仍然接近于辐照前原始的

光学性能, 不同能量下的幂指数  $n$  接近于相等。可以认为, 在  $10^{13} \sim 10^{14}\text{cm}^{-2}$  的电子辐照通量下幂指数  $n$  介于 2.05 至 2.1 之间(以外推数据为基础)。而后随着电子辐照通量的进一步增大, 幂指数  $n$  开始升高, 这是由于离化作用使得导带中的自由电子数目增多以及增大了自由电子在导带中不同能级跃迁的几率。当幂指数  $n$  达到最大值后, 随着电子辐照通量的增加幂指数  $n$  又开始下降, 这可能是与自由电子参与了辐照缺陷的再结合过程以及与简单缺陷复合成更复杂的缺陷有关。

从图 5 还可以看出, 幂指数  $n$  随着电子能量的增大而呈下降的趋势。幂指数  $n$  随电子能量的这种变化关系大概是以入射电子在粘接剂中的能量绝对损失为条件的。因为随着电子能量的增加, 入射电子能够更多地穿过以 ZnO 颗粒为分界的 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 层。入射电子的能量越高, 入射电子穿过的 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 层的层数就越多, 入射电子在 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 层中的能量损失也就越大。

## 4 结 论

本文研究了电子辐照对 ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型热控涂层光学性能的影响, 并从离化过程和扩散过程分析了涂层光学性能的退化机制。实验结果发现在电子辐照过程中, ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 型热控涂层的光谱反射系数和太阳光谱吸收系数发生很大变化。电子辐照后涂层的光学性能严重退化, 退化程度取决于电子能量, 随辐照电子能量的增大而增大。同时对近红外区光谱反射系数的研究表明, 在近红外区涂层对光的吸收符合半导体的光吸收特性。

## 参考文献:

- [1] Booth R E, Stoyack J E. Thermal control coating selection and verification for the space station freedom [J]. *A IAA Paper*, 1992, 2 169: 1—13
- [2] M M. [M]. H, 1999. 191—193
- [3] Hagemeyer W A. Surveyor white paint degradation [J]. *J Spacecraft*, 1967, 4(6): 828—829.
- [4] Johnson F S. The solar constant [J]. *Journal of Meteorology*, 1954, 11(6): 431—439.
- [5] Durcanin J T. The definition of the low earth orbital environment and its effect on thermal control materials [J]. *A IAA Paper*, 1987, 1 599: 1—12

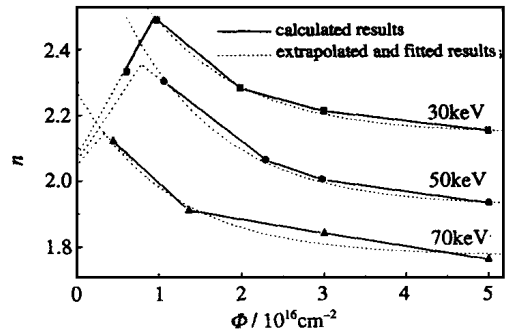


Fig. 5  $n$  values as a function of electron fluence

图 5  $n$  值与电子辐照通量之间的关系

- [6] Billington D S. Radiation damage in solids[M]. New York-London: Academic Press, 1962. 423—435.
- [7] Mikhailov M M. Thermal adjusting coatings for space vehicle under the effect of solar electromagnetic irradiation[J]. *Journal of Advanced Materials*, 1999, 5(1): 7—18.
- [8] Mikhailov M M. Thermal radiation characteristics of reflecting coatings based on zinc oxide for space systems under the conditions of the effect of earth's radiation belts[J]. *Journal of Advanced Materials*, 1995, 2(1): 41—49.

## Dependence of ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> thermal control coating optical characteristics upon electron exposure

WANG Xu-dong, HE Shi-yu, YANG De-zhuang

(Space Materials & Environment Engineering Lab, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract** The dependence of ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> thermal control coating optical characteristics upon electron exposure is studied. The test specimens are exposed to 10, 30, 50 and 70keV electrons. The spectral reflectance of each test specimen is measured in situ before and after exposures. The solar absorptance is calculated by assuming a Johnson solar spectral irradiance distribution. The effects of electron energy on spectral reflectance and solar absorptance are analyzed. The results are discussed relative to the change in spectral reflectance in the near infrared wavelength region. It is found that under the effect of electron exposure, the ZnO/K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> suffers a big amount of degradation. The magnitude of degradation is electron energy dependent, it goes up as the electron energy increases.

**Key words:** electron exposure; thermal control coating; optical characteristics; space environment