

文章编号: 1001-4322(2002)03-0476-05

电子通量对 ZnO/K₂SiO₃ 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: 研究了电子通量对 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层光学性能的影响。分别采用通量为 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $8 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 和 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的电子对试样进行辐照。电子辐照下涂层的光学性能发生了退化, 并且发现了退化涂层在空气中的“漂白”现象。分析了 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层光学性能的退化机制, 同时讨论了电子通量对太阳光谱吸收系数的影响。实验结果发现, 在 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的电子通量范围内, 电子通量对 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层光学性能的影响相同。因此在这个电子通量范围内, 采用加速地面模拟试验来模拟空间的电子辐照效应是有效的。

关键词: 电子辐照; 热控涂层; 光学性能; 空间环境

中图分类号: O483; O433.4 **文献标识码:** A

热控涂层在空间环境下的工作性能是决定航天器, 特别是长寿命航天器热控制系统可靠性的重要因素。在空间环境作用下热控涂层的退化严重制约影响着航天器的正常工作和寿命。随着我国航天事业的发展, 航天器的热控制设计为热控涂层在空间环境下的稳定性提出了更高的要求。因此需要进行大量的地面模拟试验, 了解掌握热控涂层在空间环境下的性能演化规律和退化机制, 为提高热控涂层的空间环境稳定性以及新型涂层的研制提供理论依据。

在地面模拟试验中, 尤其是在对空间粒子的模拟试验中, 一个重要的问题就是粒子通量的选取。在实际空间中, 粒子通量并不是单一的, 而是一个连续的粒子分布能谱^[1]。但是在地面模拟试验中, 根本无法再现空间中连续的粒子能谱。同时如果按照空间中实际的粒子通量进行地面模拟试验, 存在试验时间过长以及耗资巨大等缺点。因此研究空间粒子通量对热控涂层光学性能的影响, 对于选取等效通量和确定加速试验区域都具有重要的意义。本文旨在研究电子辐照时, 电子通量对 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层光学性能的影响, 同时结合以往的实验结果^[2], 提出 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层在电子辐照下退化机制的简化模型。

1 实验方法

试验采用“综合辐照效应模拟器”, 如图 1 所示。它是由真空室、机械泵和分子泵真空系统、电子枪、质子源、太阳紫外源以及光学原位测量系统构成。该设备可以在高真空条件下模拟实际空间中的三种重要辐照环境: 电子、质子和紫外线, 可以对试样进行单因素辐照及多因素的同时辐照和顺序辐照。其中, 电子枪和质子源的粒子能量输出范围是 10~100keV, 太阳紫外源是以氙灯作为光源, 模拟太阳光谱的输出范围是 200~400nm。真空室的真空度为 10^{-5}Pa 。

电子辐照前后, 在 300~2200nm 的波长范围内对试样的光谱反射系数 ρ 进行原位测量。分别采用通量 ϕ 为 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $8 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 和 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的电子对试样进行辐照, 电子能量 E 恒定在 30keV。

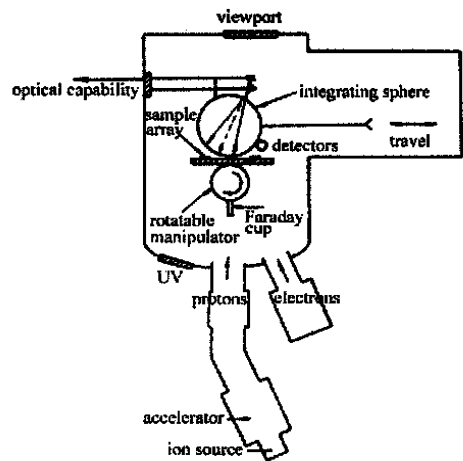


Fig. 1 Combined radiation effects simulator ()
图 1 “综合辐照效应模拟器”

* 收稿日期: 2001-09-25; 修订日期: 2002-01-17
基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助课题(G19990650)
作者简介: 王旭东(1974-), 男, 博士研究生, 从事辐照物理学、辐照材料学等方面研究; 哈尔滨工业大学 432 信箱。

2 实验结果

图 2 中给出了试样在经过电子辐照后光谱反射系数的变化 $\Delta\rho$ 。可以看出, ZnO/K₂S₂O₃ 涂层经电子辐照后光谱反射系数发生了明显的变化, 在可见光区和近红外区涂层的反射能力明显降低, 其中近红外区对光的吸收最大。在每一种电子通量下, 电子注量 Φ 对涂层光谱反射系数的影响结果与前面的实验结果相同^[2]: 即在可见光区, 涂层的光谱反射系数十分明显地随电子注量的增加而降低; 在近红外区, 电子辐照初期涂层的光谱反射系数随电子注量的增加而降低, 当电子注量达到 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 左右时, 光谱反射系数的下降达到了最大值, 而后随着电子注量的进一步增大, 涂层的光谱反射系数又开始有所恢复。

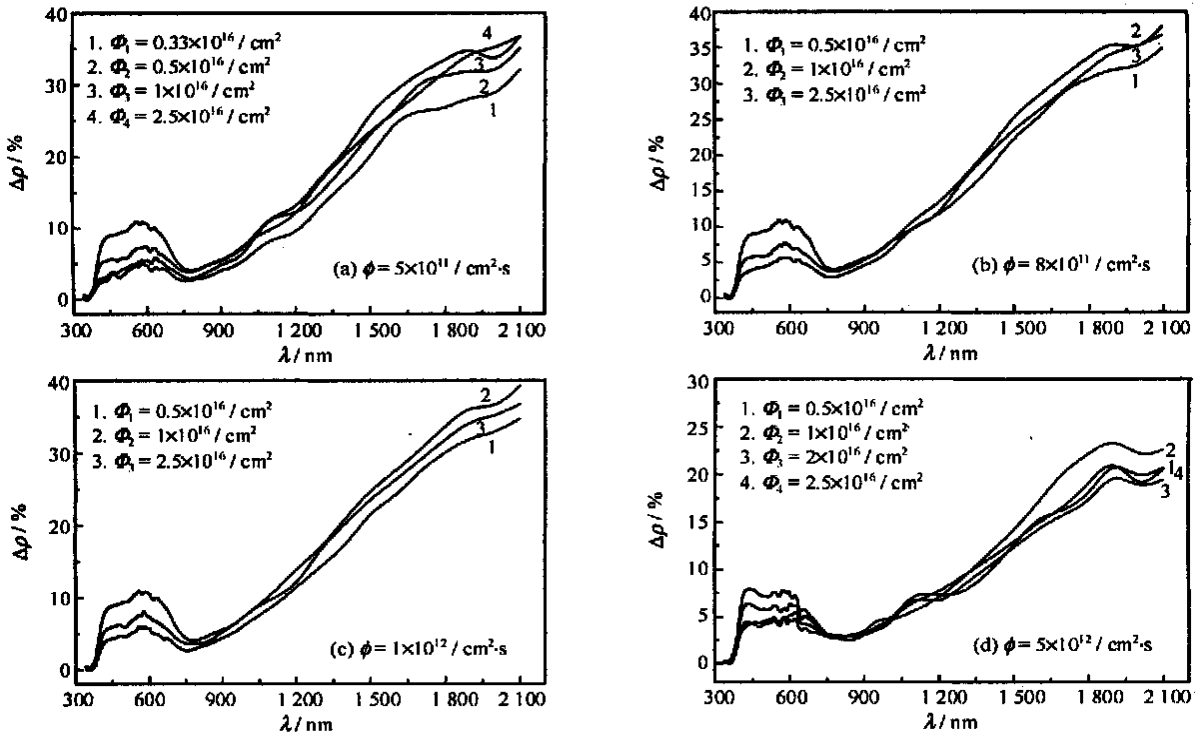


Fig. 2 Spectral reflectance change after electron exposures

图 2 电子辐照后光谱反射系数的变化

在实验过程中发现了空气对退化涂层的“漂白”效应。在电子辐照以及真空原位测量结束后, 将真空系统关闭, 并让空气缓慢地注入到真空室中, 发现在电子辐照下本已经发生退化的涂层光学性能在空气中又得到了恢复, 如图 3 所示。其中曲线 1 是在 $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的电子通量下, 试样经过 $2.5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 的电子辐照后真空条件下原位测量的结果, 曲线 2, 3, 4 是试样在空气中暴露不同时间后光谱反射系数的恢复情况。退化的试样在空气中暴露后, 涂层的反射性能得到了恢复, 其中近红外区涂层的反射性能恢复得尤为迅速、明显。

电子注量对涂层太阳光谱吸收系数的影响如图 4 所示。在不同的电子通量 ϕ 下, 太阳光谱吸收系数的变化

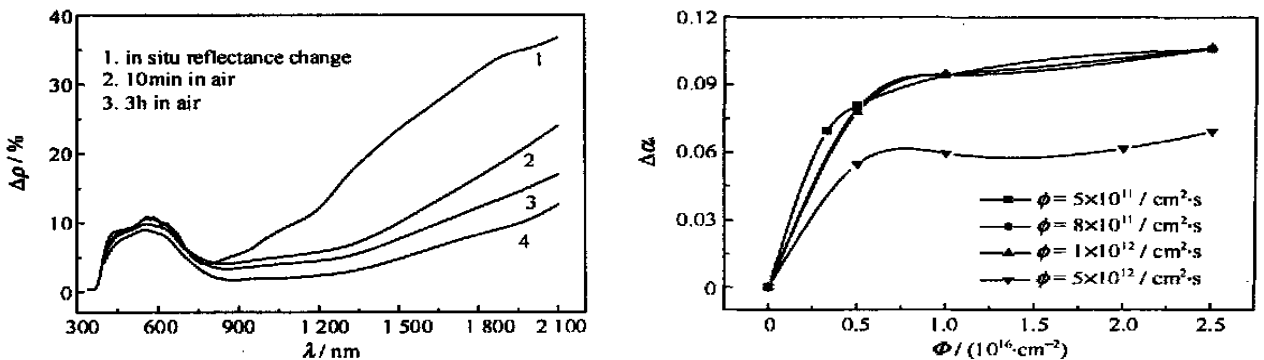


Fig. 3 Postirradiation reflectance recovery in air

图 3 电子辐照后光谱反射系数在空气中的恢复

Fig. 4 Solar absorbance change as a function of electron fluence

图 4 $\Delta\alpha$ 与电子注量的关系

$\Delta\alpha$ 随电子注量 Φ 的变化关系都不是线性的。在电子辐照初期, $\Delta\alpha$ 的变化很大, 十分迅速地随电子注量的增加而上升; 而后随着电子注量的继续增大, $\Delta\alpha$ 的变化趋于饱和。图 4 中, 电子通量为 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $8 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 和 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 时, $\Delta\alpha$ 随电子注量的变化关系曲线基本重合, 电子辐照前后涂层太阳光谱吸收系数的变化与电子通量的大小无关, 而是取决于电子注量的大小。在相同的电子注量下, 电子通量为 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 时的 $\Delta\alpha$ 值要比电子通量为 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $8 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 和 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 时的 $\Delta\alpha$ 值小。

3 讨论

3.1 电子辐照下 ZnO/K₂S₂O₃ 涂层退化的机理分析

Mikhailov 在研究中发现, 电子辐照对 ZnO 粉体与对 ZnO/K₂S₂O₃ 涂层光学性能的退化作用相同, 说明在电子辐照下, K₂S₂O₃ 层不会对 ZnO/K₂S₂O₃ 涂层的退化产生影响^[3]。因此, 分析电子辐照下 ZnO/K₂S₂O₃ 热控涂层退化机理的根本在于分析电子辐照对 ZnO 粉体光学性能的影响机制。

ZnO 是一种 n 型半导体, 室温下禁带宽度约为 3.34eV, 主要的本征缺陷为氧空位。在真空条件下, ZnO 晶粒表面仍然存在着 O²⁻ 的化学吸附。ZnO 晶粒表面化学吸附氧的存在减少了导带中自由电子的数量, 使 ZnO 半导体的能带向上弯曲^[4]。电子辐照下, ZnO 价带中的束缚电子吸收入射电子的能量, 从价带跃迁到导带, 从而产生电子-空穴对。由于荷正电的空穴对化学吸附氧的氧化作用, ZnO 弯曲的能带得到恢复。电子辐照对涂层的离化作用以及涂层表面 ZnO 弯曲能带的恢复, 使得 ZnO 半导体的导带中聚集了大量的自由电子。图 5 中给出了电子辐照下 ZnO/K₂S₂O₃ 涂层光学退化的物理模型。

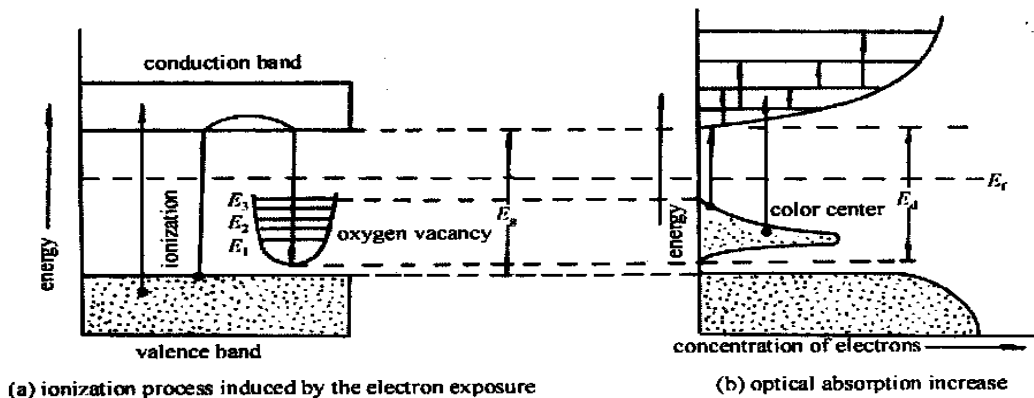


Fig 5 Physical models for the electron-induced optical degradation of ZnO/K₂S₂O₃ thermal control coating

图 5 电子辐照下 ZnO/K₂S₂O₃ 热控涂层光学退化的物理模型。(a) 电子辐照引发的离化过程; (b) 光吸收的增加

由于氧空位的能级低于费米能级 E_f , 导带中的电子被吸向氧空位, 被氧空位周围阳离子的正电荷所俘获, 因此在电子辐照下, 氧空位能级被电子填满, 形成色心^[5,6]。氧空位能级除了具有确定能量的基态外, 也象激子一样, 具有一系列似氢激发能级 E_1, E_2, E_3, \dots 等。Wei W F 根据半连续统模型计算了 ZnO 中 F⁺ 心电子基态和第一激发态的能级, F⁺ 心电子基态与导带底的能量间隔 $E_d = 3.13\text{eV}$ ^[7]。图 5(a) 中描述了在电子辐照下, 价带电子向导带跃迁的过程以及色心的形成过程。

电子辐照后, ZnO/K₂S₂O₃ 涂层在光照的条件下, 色心中的电子吸收光子跃迁到导带。由于 F⁺ 心中的电子从基态以及激发态跃迁到导带所需要的光子能量恰好在可见光区域的波段内, 色心中的电子向导带跃迁的过程导致了可见光区光吸收的增加, 如图 5(b) 所示。同时由于束缚在色心中的电子并没有一定的准动量, 电子跃迁后状态的波矢并不受到限制, 电子可以跃迁到任意的导带能级, 因而引起连续的吸收。从图 2 可以看出, 电子辐照后在 400~800nm 的可见光区域形成了连续的吸收光谱。

对于近红外区, 入射光子的能量不够高, 不足以引起电子从价带或者是从色心到导带的跃迁, 但仍然存在吸收, 而且吸收随波长的增大而增加。电子辐照后 ZnO/K₂S₂O₃ 涂层近红外区光吸收的增加是由导带中的自由电子从导带中的低能态到较高能态的跃迁引发的。在近红外区, 吸收随波长的增大而增加是半导体材料自由载流子光吸收的特性^[8]。在图 3 中, 退化涂层的光学性能在暴露于空气中后得到了恢复, 并且近红外区涂层的光学性能恢复得尤为迅速、显著。这正是因为空气中的氧在涂层表面又重新发生了化学吸附, ZnO 半导体的能带发生了弯曲, 从而使导带中自由电子数量迅速降低的缘故。

3.2 电子通量对涂层太阳光谱吸收系数的影响

图6是在不同的电子注量 Φ 下,太阳光谱吸收系数的变化 $\Delta\alpha$ 与电子通量 ϕ 之间的关系曲线。结果表明,在 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的电子通量范围内, $\Delta\alpha$ 不随电子通量的变化而变化。因此,在 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的电子通量范围内可以对ZnO/K₂SiO₃热控涂层进行加速试验。图6中电子通量为 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 时, $\Delta\alpha$ 发生了下降。

$\Delta\alpha$ 随电子通量的变化特性主要表现在可见光区和近红外区。可见光区和近红外区电子辐照诱发的光吸收机理不同,可见光区的诱发吸收是以电子辐照过程中产生的色心为条件的,近红外区的诱发吸收则是以导带中的自由电子在不同能级间的跃迁为条件。以下将分别对这两个区域进行分析。

太阳光谱吸收系数 α 是一个积分吸收系数,由各个波长处对光的吸收累积加和组成。同时由于在可见光区和近红外区吸收光的机理不同,所以可将太阳光谱吸收系数的变化 $\Delta\alpha$ 视为由 $\Delta\alpha_1$ 和 $\Delta\alpha_2$ 两部分组成。其中 $\Delta\alpha_1$ 是可见光区吸收系数的变化,波长范围为300~800nm; $\Delta\alpha_2$ 是近红外区吸收系数的变化,波长范围为800~2200nm。在不同的电子注量 Φ 下, $\Delta\alpha_1$ 和 $\Delta\alpha_2$ 随电子通量 ϕ 的变化关系如图7和8所示。

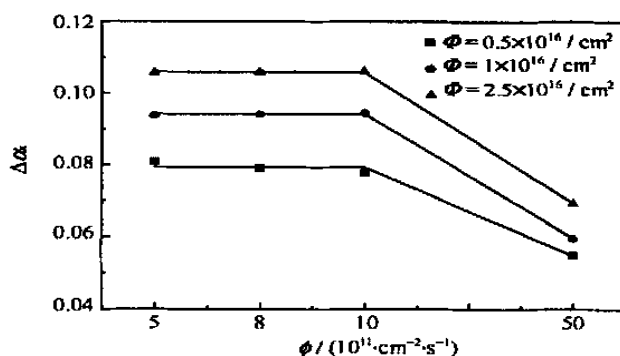


Fig. 6 $\Delta\alpha$ as a function of electron flux

图6 $\Delta\alpha$ 与电子通量的关系

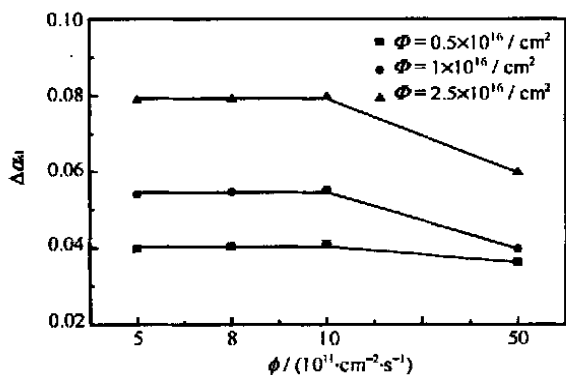


Fig. 7 $\Delta\alpha_1$ as a function of electron flux

图7 $\Delta\alpha_1$ 与电子通量的关系

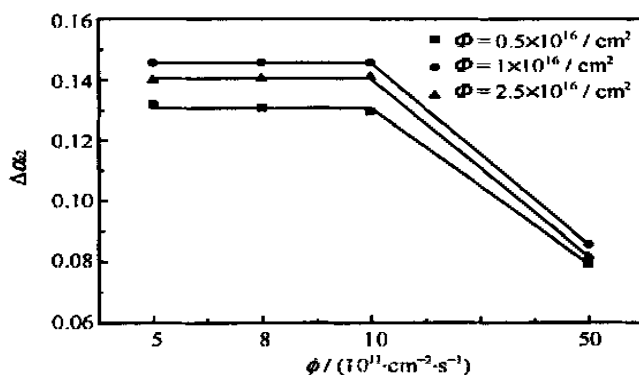


Fig. 8 $\Delta\alpha_2$ as a function of electron flux

图8 $\Delta\alpha_2$ 与电子通量的关系

电子通量对 $\Delta\alpha_1$ 和 $\Delta\alpha_2$ 的影响研究表明,电子通量在 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的范围内时,无论是可见光区还是近红外区,吸收系数都不受电子通量的影响,即在此范围内,电子通量对色心的形成以及导带中自由电子的数量不产生影响。这个结果与电子通量对 $\Delta\alpha$ 的影响结果相同。

电子通量在 $1 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的范围内时,对可见光区和近红外区吸收系数的影响有所不同。对于 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的电子注量,电子通量从 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 增加到 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,可见光区和近红外区的吸收系数分别变化了0.015和0.06。由此可见,在此电子通量范围内电子通量对近红外区光吸收的影响要大于对可见光区的影响。

在每次电子辐照脉冲的瞬间产生了非平衡态的电子和空穴。这些非平衡态的电子和空穴要经过跃迁、为陷阱捕获以及复合等一系列过程达到稳态。设定非平衡态的电子和空穴从产生到达到稳态的时间间隔为 τ ,电子辐照的脉冲宽度为 t_p 。如果 $\tau < t_p$,新的电子辐照脉冲到来时,前次电子辐照脉冲产生的电子和空穴已经达到稳态,新的电子辐照脉冲产生新的色心和自由电子,不会对前次电子辐照脉冲产生的色心和自由电子产生影响,这时 $\Delta\alpha$ 与电子通量无关,而是取决于电子注量。电子通量在 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的范围内时, $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\alpha_1$ 以及 $\Delta\alpha_2$ 不受电子通量的影响就属于这种情况。反之,如果 $\tau > t_p$,新的电子辐照脉冲到来时,前次电子辐照脉冲产生的电子和空穴仍然在经历着跃迁、为陷阱捕获以及复合这样的瞬态过程,新的电子辐照脉冲产生的电子和空穴与前次电子辐照脉冲产生的瞬态的电子和空穴的同时存在,大大增加了电子和空穴的复合几率,使色心

以及导带中自由电子的数量减少,从而使 $\Delta\alpha_s$, $\Delta\alpha_{s1}$ 以及 $\Delta\alpha_{s2}$ 下降。电子通量为 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 时, $\Delta\alpha_s$, $\Delta\alpha_{s1}$ 以及 $\Delta\alpha_{s2}$ 下降就属于这种情况。

通过对图 7 和图 8 的对比可以看出,电子通量对近红外区光吸收的影响要大于对可见光区光吸收的影响。电子通量对可见光区和近红外区光吸收存在着不同影响,其根本原因在于可见光区和近红外区电子辐照诱发吸收的机理不同。对于可见光区的辐照诱发吸收,色心的产生和数量一方面依赖于电子为氧空位陷阱所捕获的过程,同时还取决于 ZnO 中氧空位的数量。而近红外区的辐照诱发吸收只是依赖于导带中的自由电子在不同能级间的跃迁过程,因此近红外区的辐照诱发吸收更强烈地依赖于电子的通量,受电子通量的影响较大。

4 结 论

本文研究了电子通量对 ZnO/K₂S₂O₃ 热控涂层光学性能的影响,实验结果发现在 $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的范围内,电子通量对 ZnO/K₂S₂O₃ 热控涂层的光学性能不产生影响,因此在这个电子通量范围内,采用加速地面试验来模拟空间的电子辐照效应是有效的。ZnO/K₂S₂O₃ 涂层在电子辐照下的退化是由电子辐照对涂层的离化作用造成的,离化作用导致了涂层中色心的形成以及导带中自由电子数量的增加。

参考文献

- [1] Durcanin J T. The definition of the low earth orbital environment and its effect on thermal control materials[J]. *AIAA Paper*, 1987, **1599**: 1—12
- [2] 王旭东,何世禹,杨德庄. 电子辐照对 ZnO/K₂S₂O₃ 型热控涂层光学性能的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2001, **13**(4): 431—435. (Wang X D, He S Y, Yang D Z. Dependence of ZnO/K₂S₂O₃ thermal control coating optical characteristics upon electron exposure. *High power laser and particle beams*, 2001, **13**(4): 431—435)
- [3] Mikhailov M M. Possibilities of replacing electromagnetic radiation of the sun by accelerated electrons in testing space technology materials [J]. *Journal of Advanced Materials*, 1996, **3**(6): 465—470
- [4] 莫一豪,李标荣,周国良. 半导体陶瓷及其敏感元件[M]. 上海:科学技术出版社,1983. 119—133. (Mo Y H, Li B R, Zhou G L. Semiconductor ceramics and its sensitive components. Shanghai: Science and Technology Press, 1983. 119—133)
- [5] Sancier K M. ESR investigation of photodamage to zinc oxide powders[J]. *Surface Science*, 1970, **21**(1): 1—11.
- [6] Smith J M, Vehse W E. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F⁺ center[J]. *Physics Letters*, 1970, **31A**(3): 147—148
- [7] Wei W F. F⁺ center in ZnO[J]. *Physical Review B*, 1977, **15**(4): 2250—2253
- [8] 刘恩科,朱秉升,罗晋生. 半导体物理学[M]. 西安:西安交通大学出版社,1998. 262—273. (Liu E K, Zhu B S, Luo J S. Semiconductor physics. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998. 262—273)

Electron flux effects on the optical properties of ZnO/K₂S₂O₃ thermal control coating

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

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

Abstract The effects of electron flux on the optical properties of ZnO/K₂S₂O₃ thermal control coating are studied. The test specimens were exposed to electrons at a flux of $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $8 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ and $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, respectively. The irradiation caused an optical degradation of the coatings. And an air bleaching phenomenon of the degraded coatings was observed. Mechanisms for optical degradation of ZnO/K₂S₂O₃ thermal control coating are analyzed. The influence of electron flux on solar absorptance is also discussed. It is found that in the electron flux range of 5×10^{11} to $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, there are no different electron flux effects on the optical properties of ZnO/K₂S₂O₃ thermal control coating. Accordingly, in this range the accelerated ground-based testing to simulate electron exposure effects of space is validated.

Key words electron exposure; thermal control coating; optical properties; space environment