

keV 质子辐照 Kapton/Al 的能量传输过程*

李瑞琦¹⁾ 李春东 何世禹 邸明伟 杨德庄

(哈尔滨工业大学空间材料与环境工程重点实验室 哈尔滨 150001)

摘要 采用 TRIM 和 SRIM2003 软件模拟计算了 10—300keV 能量区间质子辐照 Kapton/Al 的能量传输过程. 依据模拟结果选取了辐照能量参数, 在室温真空条件下, 采用空间综合辐照设备对 Kapton/Al 进行了质子辐照. 借助于表面红外光谱技术, 对 Kapton 的重要官能团特征峰做了定量分析, 通过特征峰处吸光度的变化得到了典型分子键的损伤截面. 平均损伤截面和电子能损的强烈依赖关系及 TRIM 计算结果一致说明 keV 质子辐照 Kapton/Al 的辐照损伤主要来自电子能损效应. 太阳吸收比的变化趋势和模拟结果都表明在入射能量 80keV 附近, 质子辐照 Kapton/Al 的辐照效应最大.

关键词 质子辐照 Kapton/Al 能量传输 能损

1 引言

Kapton/Al (Aluminized Kapton film) 是在聚酰亚胺 (PI) 薄膜上真空镀铝得到的一类热控涂层材料, 被广泛应用于航天器的内、外表面, 对维持航天器正常的热制度起到十分重要的作用^[1, 2]. 航天器在轨服役过程中, 表面材料要经受太阳电磁射线、电子及质子等带电粒子、原子氧、微流星及空间轨道碎片、高真空以及大范围循环波动的热载荷等各种苛刻的空间环境因素的直接作用^[3]. 地球轨道空间辐射粒子, 尤其高份额的质子辐照是造成 Kapton/Al 热控涂层性能损伤的主要原因之一. Kapton/Al 光学性能的退化可使航天器原有的热平衡遭到破坏, 造成航天器的可靠性下降, 工作寿命降低等严重后果^[4]. 长期以来有关空间质子环境对热控材料的研究主要集中在能量 1MeV 以上的高能质子上^[5-7]. 但从地球辐射带内的质子分布能谱可以看出, 在地球辐射带中质子的通量随能量的降低而增加, 能量小于 300keV 的质子最大通量可达 $10^8 / (\text{cm}^2/\text{s})$, 因其能量相对集中和粒子数量巨大, 所以对热控材料的长期辐照效应不可忽视. 同时, 离子辐照作用机理的研究已引起广泛的研究兴趣, MeV 和

GeV 能区的重离子辐照效应已有一些研究^[8-10], 但低能离子在有机聚合物或复合多层介质方面的研究还比较少, 本文旨在研究 keV 质子对 Kapton/Al 的辐照效应, 以揭示电子能损过程在微观结构及宏观物理特性变化过程中所起的作用.

2 材料及研究方法

2.1 试验材料、设备及分析测试方法

试样材料为 Kapton/Al 柔性第二表面镜. 其具体结构为: 在 $30\mu\text{m}$ 厚 Kapton 薄膜表面真空气相沉积 100nm 厚铝质反光层及 SiO_2 防护膜组成的 3 层结构复合材料, Kapton 薄膜一侧向外作为其工作表面.

质子辐照试验在本实验室的空间综合辐照模拟设备上进行, 该设备可以同时或分别模拟高真空、冷黑环境、太阳电磁辐照、真空紫外辐照、电子及质子辐照等空间环境因素. 反射光谱测量在 Lambda 950 Perkin-Elmer UV-VIS-NIR 谱仪上进行. 傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 测量在 BRUKER-VECTOR22 上完成. 试样辐照前后太阳辐射能吸收比的变化依据文献

2006-02-19 收稿

* 国家自然科学基金(50431020)资助

1) E-mail: Leerq@sina.com

[11] 计算,

$$\Delta a_s = a_{si} - a_{s0} = R_{s0} - R_{si} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_{\lambda_0} I_{\lambda} d\lambda - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_{\lambda_i} I_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} d\lambda}, \quad (1)$$

其中 a_{s0} , a_{si} 分别是辐照前后涂层的太阳吸收比; R_{s0} , R_{si} 分别是辐照前后涂层的积分反射系数; I_{λ} 是光谱强度; ρ_{λ_0} , ρ_{λ_i} 分别是辐照前后涂层的光谱反射系数.

2.2 试验方案设计

空间辐照地面模拟试验的关键是实现空间辐照环境效应的等效模拟. 为保证地面模拟试验的等效性, 应使试样温度及真空度在辐照试验过程中保持与实际在轨服役相当, 所以设计试验过程中样品温度为 300K, 试验设备内真空度 10^{-5} Pa.

在应用单能量粒子束代替空间实际粒子连续能谱进行试验时, 必须遵循粒子能谱的等效代换原则. 不同能量的带电粒子在物质中的射程不同, 能量损耗形式与规律各异. 为避免地面模拟辐照试验的盲目性, 本文首先采用 TRIM 和 SRIM 软件程序进行了模拟计算. 对质子射程和沉积能量深度分布的理论计算用 TRIM 程序完成, 电离能损分布用 SRIM2003 软件进行模拟. 在计算中假设单能 10—300keV 质子垂直入射于无限大平板无定型 Kapton/Al 材料中, 通过跟踪 10000 个离子的历史, 分别记录弹性能量损失和非弹性能量损失及射程等.

图 1 为质子辐照 Kapton/Al 后能量损失与入射质子能量关系曲线. 可以看出, 在入射能量 10—300keV 区间, 入射质子的核能损比电子能损小 2 个数量级, 电子能损曲线与总能损曲线几乎重合, 说明在此能量区间入射质子的能损主要来自于电子能损的贡献. 这一点也可以从模拟得到的质子在 Kapton/Al 中的运动轨迹得到印证, 绝大部分入射质子的运动轨迹没有发生明显的角偏转. 由以上 TRIM 计算结果可知, 在 10—300keV 辐照能量范围内, 入射质子与 Kapton/Al 相互作用损失能量而慢化的主要机制是电子的电离和激发, 电离作用能损约占整个能量损失的 95% 以上. 因此, 本文又用 SRIM2003 对电离作用能损进行了模拟, 模拟结果见图 2. 由图 1 和图 2 均可发现, 在能损随入射能量的变化趋势中, 80keV 左右存在一个能量损失的极大值. 能量损失的峰值对应着辐照效应的最强点, 所以入射能量 80keV 附近应作为质子辐照

Kapton/Al 地面模拟试验重点考察的能量范围. 依据以上模拟结果选取辐照能量为 50, 70, 80, 90, 110keV, 这一能量范围的辐照过程会观察到显著的损伤效应, 且质子能量损耗将在 Kapton 薄膜层内完成 (质子射程小于 $4\mu\text{m}$, Kapton 薄膜厚 $30\mu\text{m}$).

根据美国国家航空和宇航局辐射带模型 AP8 及等效区间原则确定质子辐照通量 $J = 5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, 质子累积辐照量分别为 5×10^{14} , 1×10^{15} , 3×10^{15} , 5×10^{15} 和 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 最高累积辐照量相当于地球辐射带内约 7 年的辐照剂量.

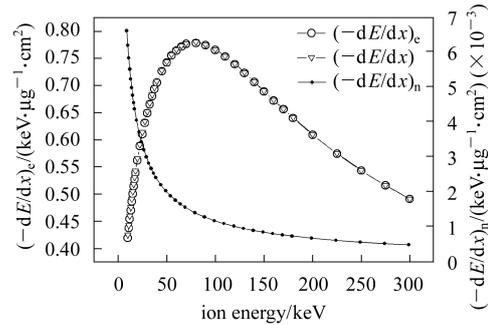


图 1 质子辐照 Kapton/Al 后能量损失与入射质子能量关系曲线

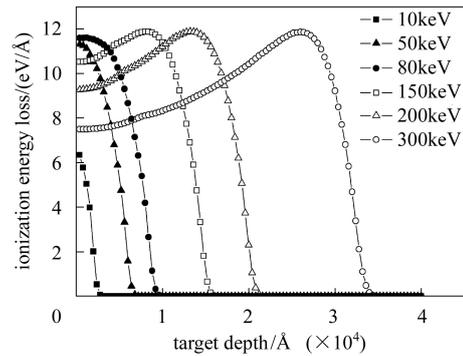


图 2 不同能量质子在 Kapton/Al 中电离能损分布曲线

3 结果与讨论

图 3 为不同剂量质子辐照 Kapton/Al 涂层 Δa_s 与辐照能量的关系. 图中实线部分为实验结果, 虚线部分为外推结果, 还有待于以后的实验进一步验证. 可以看出, 在三种不同累积辐照量的质子辐照后, Kapton/Al 的太阳吸收比变化表现出“钟罩”形的变化趋势, 即先升高后降低. 在低辐照量下, Kapton/Al 的光学性能退化程度较小, 随着辐照量的增加, 其光学性能退化较明显, 但都在辐照能量 80keV 附近出现光学性能退化的极大值, 这与软件模拟结果是相一致的. 在图 2 中, 随着入射能量的增加, 电离能损不断增大, 在 80keV 辐照能量时, 质子对 Kapton/Al 的电离能损

最大; 能量再增加时, 电离作用的线能损值不再增大, 停留在 $12\text{eV}/\text{\AA}$ 以下, 只是在更大深度上造成损伤的累积效应. 质子在 Kapton/Al 中的能损分布曲线也说明了质子辐照 Kapton/Al 的损伤机制特点, 能量的增加只是实现材料由面损伤向体损伤的演变.

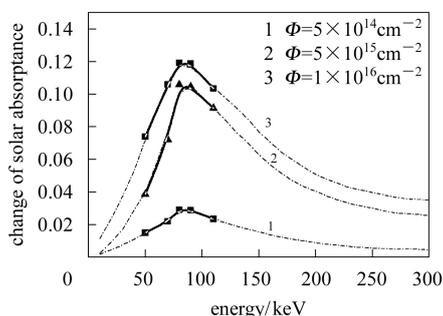


图 3 不同剂量质子辐照 Kapton/Al 涂层 $\Delta\alpha_s$ 与辐照能量的关系

TRIM 计算结果表明, 在 $10\text{--}300\text{keV}$ 能量区间质子辐照 Kapton/Al 的离子射程小于 $4\mu\text{m}$, 辐照效应发生在 Kapton 薄膜层, 所以采用表面红外光谱技术 (反映 $5\mu\text{m}$ 以内表面层的结构信息) 对辐照样品进行检测分析.

图 4 给出了波数在 $2000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 范围未辐照 Kapton/Al 的 FTIR 谱 (用吸光度 A_0 表示) 与辐照能量为 90keV 、辐照量为 $5 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 和 $1.5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 质子辐照样品的 FTIR 差谱 (用吸光度的变化 $A - A_0$ 表示) 比较. 与未辐照样相比, 辐照后各基团特征峰的位置基本未改变, 吸光度整体降低. 为观测特殊官能团的变化趋势, 选择了官能团的某些特征峰作定量分析.

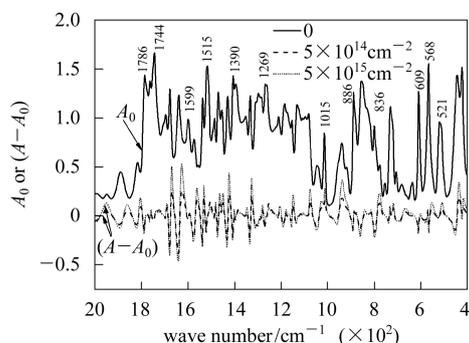


图 4 未辐照 Kapton 的 FTIR 谱与 90keV 质子不同剂量下样品的 FTIR 差谱 ($A - A_0$)

图 5 给出了 1780cm^{-1} (羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)、 1515cm^{-1} (苯环碳架的伸缩振动)、 1400cm^{-1} (酰胺基 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动)、 1260cm^{-1} (芳香醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 非

对称伸缩振动) 和 520cm^{-1} (对位取代苯基环的面外弯曲振动) 特征峰处吸光度的变化 ($A - A_0$) 随辐照量的变化趋势, 特征峰的鉴定参考了文献 [12]. 根据饱和和痕迹模型假设 [13], 辐照层中的损伤用指数规律来表征, 关系式为

$$A - A_0 = A_1 e^{-\sigma\Phi} + A_2, \quad (2)$$

式中 σ 表示官能团的损伤截面, Φ 表示辐照量, A_1 和 A_2 是拟合参数, 式中第一项来自辐照层的贡献, 第二项则与未辐照区有关. 对实验数据进行拟合如图 5 中的虚线所示. 通过拟合给出了特殊官能团对应波数处的损伤截面如表 1 所示. 表 1 中 1015cm^{-1} 来自对位取代苯基的氢原子面内摇摆振动, 886cm^{-1} 来自 1, 2, 4, 5—四取代苯基独立氢原子的面外摇摆振动, 836cm^{-1} 来自对位取代苯基的两个氢原子的面外摇摆振动, 609cm^{-1} 是芳香醚的弯曲振动, 568cm^{-1} 是酰胺基的摇摆振动. 结果表明, 在质子辐照期间 Kapton(PI) 中所有的官能团都以相似的损伤截面参与了损伤层中的降解过程, 90keV 质子辐照 PI (辐照层中的平均电子能损约 $0.11\text{keV}/\text{nm}$) 的平均损伤截面为 0.27nm^2 , 而文献 [14] 给出的 Si 离子 (S_e 约 $0.9\text{keV}/\text{nm}$) 辐照 PI 的平均损伤截面为 4.3nm^2 , Xe 离子 (S_e 约 $11.5\text{keV}/\text{nm}$) 辐照 PI 的平均损伤截面为 66.3nm^2 , 由此可以看出辐照损伤截面和电子能损之间存在着一定的对应关系. 为了更直观地说明这一问题, 将 $50, 70, 80$ 和 90keV 质子辐照下 PI 特征官能团的损伤截面对应其电子能损作图, 所得结果见图 6. 由图可见, 随着电子能损值的递增, PI 特征官能团的损伤截面基本上呈现出递增的趋势, 由此推断出与文献 [14] 相一致的结论: 聚合物 PI 的辐照损伤强烈地依赖于离子电子能损效应, 这一结论也与 TRIM 计算结果相吻合.

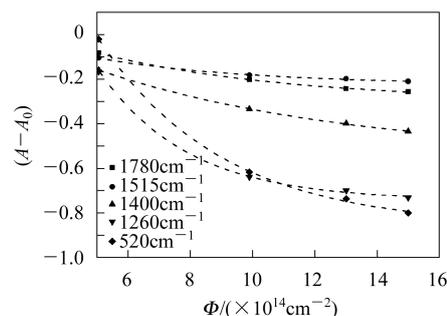
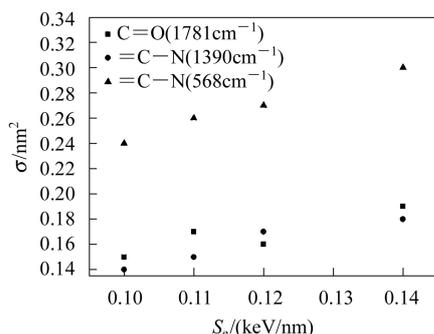


图 5 不同特征峰处吸光度的改变 ($A - A_0$) 随质子辐照量的变化关系

表 1 90keV 质子辐照下 Kapton 在典型波数处的损伤截面(σ)

官能团	波数/ cm^{-1}	σ/nm^2
羰基(Carbonyl)	1786	0.17
苯基(Phenyl)	1515	0.21
酰胺基(Imide)	1390	0.15
芳香醚(Ether)	1269	0.36
双取代(P-phenyl)	1015	0.14
四取代(T-phenyl)	886	0.42
双取代(P-phenyl)	836	0.29
芳香醚(Ether)	609	0.51
酰胺基(Imide)	568	0.26
双取代(P-phenyl)	521	0.25

图 6 PI 特征官能团的损伤截面 σ 随电子能损的变化关系

4 结论

本论文针对空间飞行器上广泛应用的典型热控涂层材料 Kapton/Al, 采用 MC 模拟方法模拟了质子辐照情况下质子在材料中的能量传输过程, 模拟结果揭示了质子辐照 Kapton/Al 的本质特征, 在入射能量 10—300keV 区间, Kapton/Al 的质子辐照损伤发生在 Kapton 薄膜层, 且辐照损伤主要来自电子能损的贡献. 通过红外光谱测量观测到 keV 质子辐照在 Kapton/Al 表面引起化学降解, 损伤层中 Kapton 的主链、苯环、酰胺基以相似的截面同时遭到破坏, 其损伤截面远小于高能离子辐照的结果, 并且聚酰亚胺的平均损伤截面和电子能损效应存在强烈依赖关系, 充分证明了电离激发过程在 Kapton/Al 辐照降解过程中的主导作用, keV 离子辐照后没有发现高能辐照时炔基的生成^[8, 9]. 电子能损和电离能损的变化规律都是在辐照能量 80keV 附近出现极大值, 从地面模拟实测数据太阳吸收比变化也可以看出 80keV 左右质子对 Kapton/Al 的辐照效应最大, 二者一致说明辐照能量的增加只是在更大深度上造成损伤的累积效应, 实现材料由面损伤向体损伤的演变. keV 质子辐照 Kapton/Al 的能量传输特点对以后地面模拟实验设计和质子辐照效应的机理分析都具有重要指导意义.

参考文献(References)

- MIN Gui-Rong, GUO Shun. Spacecraft Thermal Control. Second Edition. Beijing: Science Press, 1998. 58—110 (in Chinese)
(闵桂荣, 郭舜. 航天器热控制. 第二版. 北京: 科学出版社, 1998. 58—110)
- GAO Shen-Bin. Satellite Fabrication Technique. Beijing: Space Navigation Publishing House, 1998. 180—181 (in Chinese)
(高慎斌. 卫星制造技术(下). 北京: 宇航出版社, 1998. 180—181)
- Space Science & Application Center. Chinese Academy of Science. Aerospace Environment Manual. Beijing: Chinese Science and Technology Press, 2001. 1—6 (in Chinese)
(中国科学院空间科学与应用研究中心. 宇航空间环境手册. 北京: 中国科学技术出版社, 2001. 1—6)
- LI Chun-Dong, YANG De-Zhuang, HE Shi-Yu. Journal of Materials Research, 2002, **17**(9): 2442—2444
- Costantini J M, Salvetat J P, Brisard F et al. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, 1996, **B116**: 496—501
- Houdayer A, Cerny G, Klemberg-Sapieha J E et al. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, 1997, **B131**: 335—340
- Skurat V E, Barbashev E A, Dorofeev Yu I et al. Applied Surface Science, 1996, **92**: 441—446
- ZHU Zhi-Yong, JIN Yun-Fan, LIU Chong-Long. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, 2000, **B166**: 621—626
- SUN You-Mei, ZHU Zhi-Yong, JIN Yun-Fan. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, 2002, **B193**: 219—225
- CHEN Shi-Bin, ZHANG Yi-Men, CHEN Yu-Sheng et al. HEP & NP, 2001, **25**(4): 365—370 (in Chinese)
(陈世彬, 张义门, 陈雨生等. 高能物理与核物理, 2001, **25**(4): 365—370)
- Gurevich M M. Optical Properties of Paint Coatings. Leningrad: Chemistry Press, 1984. 71—82
- JING Xu-Ying, CHEN Shi-Di, YAO En-Yun. Infrared Spectrum Practical Manual. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1992. 280—287 (in Chinese)
(荆煦莹, 陈式棣, 么恩云等. 红外光谱实用指南. 天津: 天津科学技术出版社, 1992. 280—287)
- Salehpour M, Puglisi O, Calcagno L et al. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, 1984, **B2**: 752—756
- SUN You-Mei, ZHU Zhi-Yong, LI Chang-Lin. Nuclear

Techniques, 2003, **26**(12): 931—932(in Chinese)

(孙友梅, 朱智勇, 李长林. 核技术, 2003, **26**(12): 931—932)

Energy Transfer of keV Proton in Kapton/Al^{*}

LI Rui-Qi¹⁾ LI Chun-Dong HE Shi-Yu DI Ming-Wei YANG De-Zhuang

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

Abstract The energy transfer of proton with energies of 10—300keV in Kapton/Al was simulated with TRIM and SRIM2003. Irradiating test parameter of energy was chosen based on the simulated results. The ground simulation tests of proton irradiations for Kapton/Al films were conducted by using the space synthesis irradiating facility under vacuum at room temperature. The key functional groups in the Kapton/Al films were analyzed quantitatively by means of the surface infrared spectrum technique. The damage cross section of typical molecular bonds was obtained from the variation of the absorbance at the characteristic peaks of key functional groups. The analysis results have shown that the average damage cross section is strongly dependent on the electron energy loss, which is agreement with the simulation results by TRIM. This indicates that the electron energy loss plays an important role in the damage of Kapton/Al by keV proton irradiation. From the tendency of the solar absorptance and the simulation results it can be seen that the proton irradiation effects have the maximum value near the incident energy of 80keV.

Key words proton irradiation, Kapton/Al, energy transfer, energy loss

Received 19 February 2006

* Supported by National Natural Science Foundation of China (50431020)

1) E-mail: Leerq@sina.com