

ZnO 粉末质子辐照损伤效应

李春东¹, 施飞舟², 杨德庄¹, 何世禹¹

(1. 哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 哈尔滨 150001;

2. 上海航天技术研究院第 805 研究所, 上海 201108)

摘要: 文章研究了 90 keV 质子辐照作用下 ZnO 粉末的辐照损伤机制。ZnO 粉末的质子辐照损伤方式以电离效应为主, 质子辐照后 ZnO 粉末表面产生大量的氧空位型缺陷 (V_o^{**} , V_o^* 和 V_o)。氧空位型缺陷的产生是 ZnO 粉末光谱反射系数下降的主要原因。实验结果表明: 质子辐照下, ZnO 粉末光学性能退化主要发生在可见光区, 在红外区间 ZnO 粉末光学性能退化不明显。

关键词: ZnO 粉末; 质子辐照; 辐照损伤; 氧空位

中图分类号: 416.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-1379(2008)05-0441-03

1 前言

ZnO 型热控涂层具有很低的吸收-发射比, 以及相对较高的耐空间辐照稳定性, 是应用最为广泛的热控涂层之一。作为航天器外表面材料的热控涂层, 直接暴露于各种错综复杂的空间环境因素作用下, 会导致其光学特性不断退化, 从而影响航天器表面的热平衡状态, 最终导致航天器在轨服役可靠性及寿命的降低。大量研究表明, 影响 ZnO 型热控涂层光学性能退化的主要原因是由于涂层中的发色团, 即 ZnO 粉末产生辐照损伤所致^[1-5]。因此, 深入研究 ZnO 粉末的辐照损伤效应对于揭示 ZnO 型热控涂层的损伤机理, 采取必要的防护措施、乃至涂层的改良, 均具有非常重要的理论和现实意义。

2 材料及试验方法

以平均粒径为 30~120 nm、气相法合成的光学纯 ZnO 粉末为原料, 采用 10 kg/cm² 的压强, 将其压制为 20 mm 的压片, 如图 1 所示。



图 1 ZnO 粉末压片形貌

Fig. 1 The surface photograph of ZnO powder sample

在哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室的空间综合辐照模拟设备中进行质子辐照实验。质子辐照能量 $E_p = 90$ keV, 束流密度 $\phi_p = 5 \times 10^{11}$ cm⁻²s⁻¹, 累积辐照注量 $\Phi_p = 5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻²。辐照束流面积 100×100 mm², 有效辐照区内辐照粒子不均匀性 ≤ 5%。设备真空度为 3×10⁻⁴ Pa。辐照过程中样品表面温度为 301 K。

辐照前后样品漫反射光谱使用美国 PE 公司的 LAMBDA 950 型分光光度计测量。采用日本 SHIMADZU 生产的型号为 RF-5301PC 的光谱仪测量 ZnO 粉末的光致荧光光谱 (PL 谱), 使用 He-Cd 灯作为激发光源, 激发波长为 325 nm, 发射波长扫描范围为 360~660 nm。

3 试验结果与讨论

图 2 给出了 90 keV 质子辐照后 ZnO 粉末光谱反射系数的变化率。可以看出, 90 keV 质子辐照后 ZnO 粉末的光谱反射系数下降, $\Delta\rho_\lambda$ 增大。质子对 ZnO 粉末在可见光区和近红外光区反射性能衰减的影响明显不同。在可见光区, ZnO 粉末光谱反射系数明显下降, $\Delta\rho_\lambda$ 随着注量的增加明显增大, 在 360~750 nm 波长内形成了一个十分显著的吸收峰, 最高峰值位于 421 nm 处, 最大值达 61.2%; 在近红外区, ZnO 粉末的光谱反射系数略有下降, $\Delta\rho_\lambda$ 随着注量的增加明显增大, 最大值达 11 %。

收稿日期: 2008-07-23; 修回日期: 2008-09-23

作者简介: 李春东 (1972-), 男, 工学博士, 副教授, 主要从事空间环境地面等效模拟技术、空间材料学、辐照物理与化学、表面工程与新型涂层制备等方面的研究。E-mail: lichudnong1972@yahoo.com.cn。施飞舟 (1975-), 女, 工程师, 主要从事航天器总体设计。

这是由于在质子辐照过程中，ZnO 颜料表面产生大量的氧空位型缺陷所致。氧空位的产生不仅使得 ZnO 颜料在可见光区间产生明显的吸收带，同时氧空位提供了导带中的自由电子，自由电子在导带内跃迁吸收近红外光子引起 ZnO 颜料光学性能在近红外区的退化^[6]。

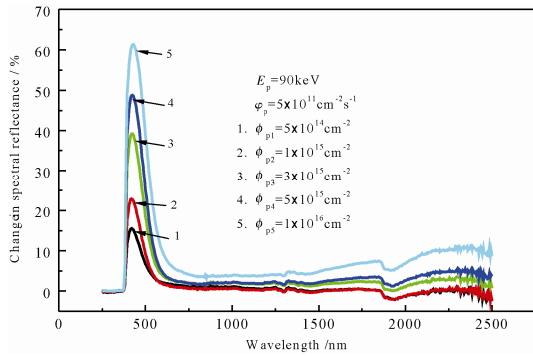


图2 90 keV 质子辐照后 ZnO 粉末光谱反射系数的变化
Fig. 2 The change in spectral reflectance versus incident wavelength for the ZnO powder irradiation of 90 keV

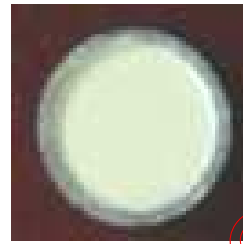
图3给出了质子辐照后 ZnO 粉末表面形貌。由图可见，质子辐照后试样表面呈明显的着色现象，随着辐照注量的增加，样品的着色明显加深呈黄色。这一表观颜色的变化是由于样品吸收了黄光的补光—蓝紫光的缘故。由图2可知，质子辐照使得 ZnO 粉末在可见光区形成一个十分显著的吸收峰（390 nm~600 nm），最高峰值位置在 422 nm，这恰好是蓝光波段。并且随着辐照注量的增加，吸收峰增强，使得样品表观着色现象不断加剧。



a. $\phi_{p1}=5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$



b. $\phi_{p2}=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$



c. $\phi_{p3}=3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$



d. $\phi_{p4}=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$



e. $\phi_{p5}=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

图3 质子辐照后的 ZnO 粉末表面形貌照片
Fig. 3 The surface photograph of ZnO powder after proton exposure ($E_p=90 \text{ keV}$; $\phi_p=5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

图4给出了90 keV 质子辐照后 ZnO 粉末的 PL 谱。由图4可见，质子辐照后 ZnO 样品的 PL 谱强度降低，这是由于氧空位为荧光猝灭剂的缘故。随着辐照注量的增加氧空位型缺陷 (V_o^{**} , V_o^* 和 V_o) 的数量增多，并且在 $\phi_{p3} = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 处达到饱和。在 $\phi_{p3} = 3 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 范围内随着注量的增加吸收峰逐渐发生红移，这是由于质子辐照后试样的晶格畸变引起的。当质子与材料原子发生碰撞时，产生大量的缺陷，缺陷的存在使得材料中的费米能级改变，从而使光峰位置发生红移。

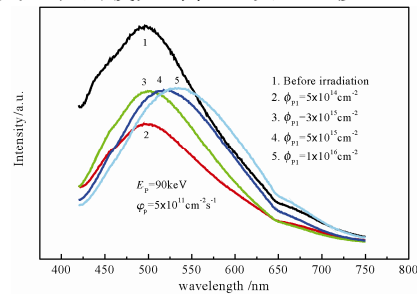


图4 90 keV 质子辐照后 ZnO 粉末的 PL 谱
Fig. 4 The photoluminescence spectrum of the ZnO powder irradiation by 90 keV protons

图 5 给出了 90 keV 质子辐照后的 ZnO 粉末的 PL 谱解析结果。由图可见, 质子辐照后有 3 个发光峰存在, 分别是 482 nm 双电离氧空位 (V_o^{**}), 520 nm 的单电离氧空位 (V_o^*) 和 565 nm 处的氧空位 (V_o) [7]。大量载流子的出现, 使得一部分单电离氧空位和双电离氧空位转变为氧空位。文献[8]在对 S781 白漆的研究中没有观察到 565 nm 的发光峰, 是因为在 S781 白漆中存在硅树脂等有机物, 而氧空位不可能在这样的环境中存在。据此可知, 质子辐照下 ZnO 粉末中的主要光学吸收中心为氧空位型缺陷。

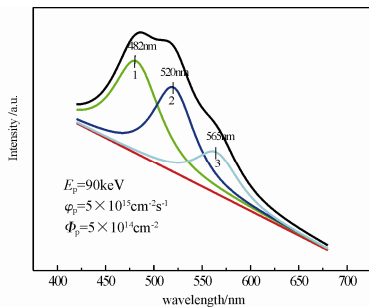


图 5 90 keV 质子辐照后的 ZnO 粉末的 PL 谱解析
Fig. 5 The photoluminescence spectrum of the ZnO powder irradiation by 90 keV protons

图 6 给出了各缺陷所占比例随辐照注量的变化。由图可见, 单电离氧空位在 $\Phi_{p1} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 中相对含量最大, 随着辐照注量的增加, 单电离氧空位的相对含量减小。在 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 范围内, 未出现饱和现象。双电离氧空位在 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 范围内变化不大, 相对含量基本不变, 但随着辐照注量的增加, 氧空位含量成上升趋势, 这是由于质子辐照过程中一部分单电离氧空位转变为氧空位的结果。

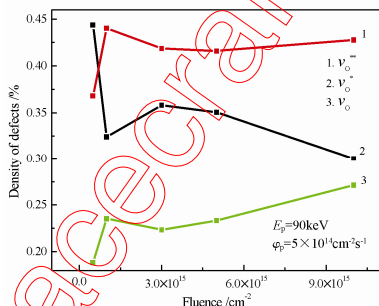


图 6 90 keV 质子辐照后 ZnO 粉末各缺陷所占百分含量随注量的变化

Fig. 6 Density of different kinds of defects in ZnO powders as a function of fluence after 90 keV proton irradiation

4 结论

质子辐照下, ZnO 粉末光学性能退化主要发生在可见光区, 光谱反射系数随着质子注量的增加而下降; 在红外区间 ZnO 粉末光学性能退化不明显, 但随着辐照注量的增加, 光谱反射系数呈下降趋势。ZnO 粉末的质子辐照损伤方式以电离效应为主, 质子辐照后 ZnO 粉末表面产生大量的氧空位型缺陷 (V_o^{**} , V_o^* 和 V_o), 这是 ZnO 粉末光谱反射系数下降的主要原因。

参考文献 (References)

- [1] Mikhailov M, Dvoretiskii M I. 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
- [2] Fogdall L B, Leet S J, Wilkinson M C, et al. Effects of electrons, protons and ultraviolet radiation on spacecraft thermal control materials, AIAA Paper. 99-3678[R], 1999: 1~9
- [3] Xiao Haiying, Li Chundong, et al. A study on damage effects of <200keV protons on ZnO/Silicone white paint [J]. J Mater Res, 2006, 21(12): 3022-3028
- [4] Tonon C, Duvignacq C, Teysseire G, et al. Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001, 34: 124-130
- [5] Nakayama Y, Imagawa K. Evaluation and analysis of thermal control materials under ground simulation test for space Environment effects[J]. High Performance Polymers, 2004, 13: S433-S451
- [6] 刘超峰, 王振红, 胡行方. 氧化锌色素在真空紫外辐照下降解机理的研究[J]. 中国空间科学技术, 1999, (8): 33-38
- [7] 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
- [8] Xiao Haiying, Li Chundong, et al. An analysis on optical degradation of ZnO/Silicone white paint under proton exposure[J]. Nucl Instrum Meth B, 2008, 266: 86-92