

110keV 质子辐照温控涂层性能变化的 XPS 分析*

文万信^{1;1)} 杨生胜² 王立²

1 (苏州大学放射医学系 苏州 215007)

2 (真空低温国家级重点实验室 兰州 730000)

摘要 实验研究了注量在 1.0×10^{11} — 1.0×10^{16} p/cm² 范围依次变化时 110keV 质子辐照引起的温控涂层热光性能的变化, 并使用 XPS 谱仪分析了辐照样品的化学态的变化. 实验结果表明, 质子注量不高于 1.0×10^{14} p/cm² 时, 同种材料的温控涂层样品的相对光反射率变化很小, 同时同种材料样品的表面化学结构如化学位移和元素的比例变化很小. 当注量高于 1.0×10^{14} p/cm² 时, 样品的相对光反射率变化明显, 样品表面的原子化学结构变化大, 化学位移明显增加, 元素比例变化显著, 所有样品表面的 C 元素比例明显增大而 O 元素比例明显减小. 一定注量的低能质子辐照能够使某些低太阳吸收率 α_s 的温控涂层的太阳吸收率变得更低, 具有改善热光性能的效果. 质子辐照之后温控涂层样品表面化学结构的变化与样品的物理性能的变化存在直接的关联.

关键词 温控涂层 质子辐照 反射率 化学结构

1 引言

航天器材调控温度的办法有多种, 最常用与最简单的方法是器材表面涂敷温控涂层. 通过调节涂层的太阳吸收率 α_s 与热发射率 ε 及其比率实现对温度的有效控制^[1]. 太空辐射能够造成温控涂层性能改变, 其中以低能电子与质子对温控涂层材料的性能影响最大^[2], 本文从实验上研究不同辐射注量的低能质子辐照引起的温控涂层热光性能的变化, 通过 X 射线光电子能谱 XPS 分析方法分析质子辐照引起温控涂层表面化学结构的改变, 研究不同注量的质子辐照造成温控涂层物理性能变化与温控涂层表面化学结构变化直接的联系, 探讨质子辐照引起温控涂层热光性能变化的机制.

温控涂层样品的质子辐照实验利用中国科学院近代物理研究所的 220keV 离子注入机完成, 束流能量为 110keV, 散射室的真空为 10^{-3} Pa. 依据航天器材在太空的运行时间长短, 实验中的质子注量确定为 10^{11} — 10^{16} p/cm² 范围. 这一注量变化范围要求束流强

度必须至少在 0.01—50 μ A 范围内可调. 实验中通过综合调节离子源、准直系统、磁铁系统等, 实现了质子束流强在 0.01—50 μ A 范围可调.

温控涂层样品共计 6 种, 即有导电型 F46 镀银二次表面镜、导电型聚酰亚胺镀铝表面镜、白漆、石英玻璃镀银二次表面镜、铝箔光亮阳极氧化表面镜和黑漆等样品.

2 结果与分析

由于离位测试具有漂白效应, 温控涂层样品的辐照以及辐照前后物理性能的分析测试都应该在同一高真空环境中完成. 目前国内还没有在同一真空状态下同时实现较高能量的质子辐照与温控涂层样品性能原位分析测试的综合装置. 本项研究中样品的质子照射在中国科学院近代物理研究所完成, 而样品热光性能与表面化学态及结构的分析测试则移到近邻的其他实验室通过离位测试方式完成.

2.1 辐照前后样品光反射率变化

样品照射前都经过了热光同一性测试, 结果表明

2005 - 04 - 18 收稿

* 国防科技重点实验室基金(5147030401ZK5103)资助

1) E-mail: wxwen@suda.edu.cn

同种材料样品的热光同一性总体尚可,但在某些波段存在约5%的差异.相对而言,白漆、黑漆与石英玻璃镀银二次表面镜样品的热光同一性较好.

不同材料的温控涂层抗低能质子辐照的能力不尽相同,如图1所示.辐照样品的光反射率使用PerkinElmer Lambda 9 Spectrometer测量,测量的波长范围为200—2500nm.实验结果表明, $1.0 \times 10^{11} \text{p/cm}^2$ 注量下100keV的质子辐照对6种温控涂层材料的相对光反射率基本没有影响.石英玻璃镀银二次表面镜、铝箔光亮阳极氧化表面镜及黑漆样品的抗质子辐照能力相对较强,在 1.0×10^{12} — $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$ 辐射注量范围内,辐照前后的相对光反射率变化很小;当注量达到 $1.0 \times 10^{15} \text{p/cm}^2$ 与 $1.0 \times 10^{16} \text{p/cm}^2$ 时,辐照后样品的相对光反射率的变化比较明显,样品的热光性能下降.当质子注量从 1.0×10^{12} 增加 $1.0 \times 10^{16} \text{p/cm}^2$ 时,导电型F46镀银二次表面镜、导电型聚酰亚胺镀铝表面镜和白漆样品的相对光反射率在可见光波段及近红外波段先增大,注量达到一定量之后又减小;相应的太阳吸收率 α_s 也随着质子注量增加而变小,而后又变大.质子辐照使铝箔光亮阳极氧化表面镜与黑漆样品的热光性能损伤程度不一,但总体上向变差方向发展.值得注意的是在一定注量下低能质子能够使某些低太阳吸收率 α_s 的温控涂层的太阳吸收率变得更低,反而使热光性能有所改善.可以探讨这种效应对于制备更低太阳吸收率的温控涂层的实用性^[3].

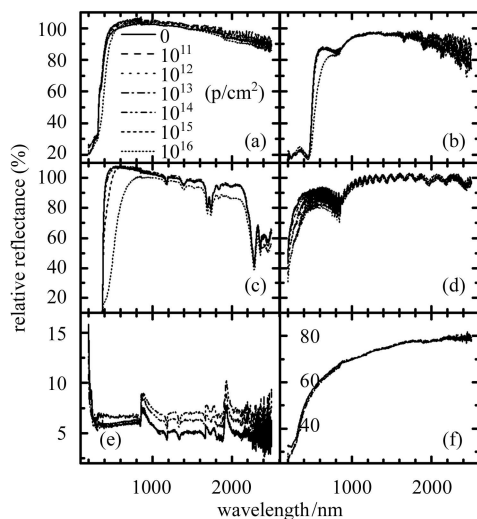


图1 温控涂层样品光反射率随质子辐射注量的变化

(a) 导电型F46镀银二次表面镜, (b) 导电型聚酰亚胺镀铝表面镜, (c) 白漆样品, (d) 铝箔光亮阳极氧化表面镜样品, (e) 黑漆样品, (f) 石英玻璃镀银二次表面镜(此样品最大注量仅为 $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$).

2.2 辐照后样品表现变化

在不同注量质子辐照之后,温控涂层样品的颜色发生了不同程度的改变,样品表现颜色在分析测试时间内一直保持稳定.不同材料的样品在 1.0×10^{11} — $1.0 \times 10^{13} \text{p/cm}^2$ 的注量辐照后,未出现肉眼可以观察到的表面颜色改变.在 1.0×10^{14} — $1.0 \times 10^{17} \text{p/cm}^2$ 注量范围,样品颜色出现变化.白漆涂层样品质子辐照之后颜色变化见表1.导电型聚酰亚胺镀铝表面镜样品在 1.0×10^{11} — $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$ 注量范围颜色保持为原色(金黄),在 $1.0 \times 10^{16} \text{p/cm}^2$ 注量下变为深黄.导电型F46镀银二次表面镜样品在 1.0×10^{11} — $1.0 \times 10^{15} \text{p/cm}^2$ 注量范围颜色保持为原色(银白色),在 $1.0 \times 10^{16} \text{p/cm}^2$ 辐射注量照射下泛黄,在注量高于 $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$ 之后,样品表面还出现肉眼可以观察到的细裂纹,在 $1.0 \times 10^{17} \text{p/cm}^2$ 质子注量辐照之后样品的表现颜色改变更大.温控涂层颜色的改变直接影响光反射率.温控涂层辐照之后表现颜色的改变与热光参数的变化之间存在直接的关联.

表1 白漆样品质子辐照后表现颜色变化

注量/($\text{p}\cdot\text{cm}^{-2}$)	流强/ μA	辐照时间	涂层颜色
1.0×10^{11}	0.01	10s	原色
1.0×10^{12}	0.01	110s	原色
1.0×10^{13}	0.1—0.2	~110s	原色
1.0×10^{14}	~1	~110s	微黄
1.0×10^{15}	~10	~110s	浅黄
1.0×10^{16}	~10	~20min	米黄
1.0×10^{17}	50—60	~45min	咖啡色

经过不同注量的质子辐照之后,温控涂层表面形貌也发生了相应的改变.由于费用限制,实验中只对少量样品使用原子力显微镜AFM做了形貌分析测试.观察到不同注量的质子辐照之后,样品表面形貌发生了不同程度的改变.总体上,注量在 $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$ 以下时,形貌变化不明显或变化小,注量再高时形貌改变明显.由于观测样品少,难以作出系统性分析.AFM系统性形貌分析有助于系统观察不同辐射条件下温控涂层材料的形貌变化与理解温控涂层热光性能变化的机理.

2.3 辐照后样品表面结构变化

在一定注量的110keV质子辐照下,温控涂层的热光性能、表现颜色、表面形貌都发生了变化.表现颜色变化、表面形貌变化以及热光性能变化之间存在关联性.辐照之所以能够引起温控涂层物理性能的改变,是因为辐射使温控涂层的化学结构发生了改变,即样品表面的化学组态、价键结构、结合能、

元素比例等发生了改变. X射线光电子能谱仪是比较先进的表面分析设备, 特别适合于表面化学组态及成分的分析测试^[4-6]. 实验中使用VG ESCALAB210型XPS谱仪对质子辐照前后的部分导电型F46镀银二次表面镜温控涂层样品、导电型聚酰亚胺镀铝表面镜温控涂层样品与白漆样品作X射线光电子能谱分析测试(图2), 每种涂层所测的4个样品的质子辐射剂量分别为0, 1.0×10^{12} , 1.0×10^{14} 和 1.0×10^{16} p/cm². XPS谱仪的激发源为Mg K_{α} (1253.6eV) 源与Al K_{α} (1486.6eV) 源, 真空度为 10^{-8} Pa, 光电子能量测量范围为0—1200eV.

XPS分析测试表明(如图2与表2所示), 在 1.0×10^{14} p/cm² 质子注量以下, 每种材料的样品表面各种原子的化学组态变化较小, 其峰位即结合能变化很小, 化学位移也很小, 表面元素比例的变化也不大. 质子辐射是造成表面样品表面各种原子组态结合能出现化学位移的直接原因. 当注量达到 1.0×10^{16} p/cm² 时, 所有样品中的各种原子组态(特别是C 1s态与O 1s态)的结合能变化明显, 化学位移增大, 样品表面的C元素比例显著增大同时O元素比例显著减小; 白漆样品的Si 2p组态与Zn 2p3组态变化明显, 样品表面的Si元素比例与Zn元素比例显著减小; 导电型F46镀银二次表面镜与导电型聚酰亚胺镀铝表面镜样品表面的Si 2p组态变化明显, Si原子比例增加, 与此同时In 3d组态与Sn 3d组态变化显著, In原子与Sn原子

比例减小.

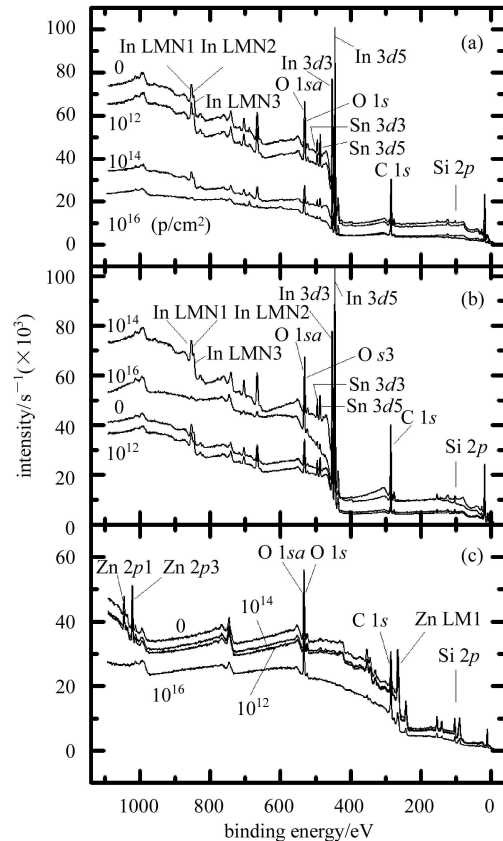


图2 样品在不同注量质子辐照下的XPS能谱
(a) 导电型F46镀银二次表面镜, (b) 导电型聚酰亚胺镀铝表面镜, (c) 白漆.

表2 质子辐照前后不同材料样品表面化学组态*

样品	组态	结合能/eV				元素比(%)			
		A	B	C	D	A	B	C	D
I	O 1sa	531.84	531.62	531.85	532.69	14.988	13.934	13.293	18.307
	O 1s	530.00	529.95	530.08	530.50	16.072	15.396	15.875	5.899
	Sn 3d5	486.52	486.51	486.51	487.05	1.704	1.649	1.547	0.481
	In 3d5	444.67	444.67	444.67	445.15	23.357	23.601	22.848	7.065
	C 1s	285.00	285.00	285.00	285.00	42.241	44.955	45.161	63.968
	Si 2p	102.10	102.16	102.10	102.52	1.639	0.465	1.275	4.280
II	O 1sa	532.19	529.77	531.91	532.59	15.738	14.724	15.949	20.818
	O 1s	530.14	527.84	530.08	530.32	19.426	20.826	19.376	4.778
	Sn 3d5	486.58	485.70	486.52	486.87	1.800	1.793	2.002	0.743
	In 3d5	444.69	444.69	444.73	445.03	16.990	18.089	17.683	4.081
	C 1s	285.00	285.00	285.00	285.00	41.657	40.820	42.357	63.759
	Si 2p	102.42	102.36	102.16	102.52	4.388	3.749	2.633	5.820
III	Zn 2p3	1022.20	1022.30	1022.26	1022.44	12.359	11.487	10.606	0.830
	O 1s	532.71	532.59	532.65	532.84	29.847	28.657	27.208	22.083
	O 1sa	530.73	530.65	530.95	531.01	12.158	11.610	13.523	5.435
	C 1s	285.00	285.00	285.00	285.00	32.321	34.685	35.664	65.137
	Si 2p	102.78	102.48	102.66	103.20	13.316	13.562	13.000	6.515

*样品 I, II, III 分别为导电型F46镀银二次表面镜、导电型聚酰亚胺镀铝表面镜、白漆样品. A—D 栏分别对应于质子注量0, 1.0×10^{12} , 1.0×10^{14} , 1.0×10^{16} p/cm².

3 小结

在不同注量的110keV质子辐照下, 6种温控涂层材料的样品的光学性能变化与表面化学结构的变化不尽相同. $1.0 \times 10^{11} \text{p/cm}^2$ 注量的质子辐照下的所有样品相对光反射率与表观颜色基本没有变化, 在 $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$ 注量以下, 辐照后样品的相对光反射率、表观颜色、形貌及表面化学结构包括化学位移与元素比例变化很小; 当注量达到 $1.0 \times 10^{15} \text{p/cm}^2$ 与 $1.0 \times 10^{16} \text{p/cm}^2$ 时, 辐照后的样品的光学性能、表观颜色、形貌及表面化学结构变化显著, 样品的光学性能下降. 随着质子注量的增加, 有些温控涂层如石英玻璃镀银二次表面镜、铝箔光亮阳极氧化表面镜和黑漆样品的光学性能沿着变差方向发展. 但也发现有些温控涂层, 如导电型F46镀银二次表面镜、导电

型聚酰亚胺镀铝表面镜和白漆样品, 在质子注量增加到 $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$ 之前, 110keV的质子辐照反而能够改善样品的光学性能; 注量高于此值之后样品的光学性能才变差. 这一现象预示着适当能量与注量的质子辐照可能对于制备更低太阳吸收率的温控涂层有益.

在一定注量的低能质子辐照下, 温控涂层的光学性能、表观颜色、表面形貌、表面化学结构都相应发生变化. 随着质子注量的增加, 这些变化的出现具有关联性. 辐照之后温控涂层物理性能的改变原因在于辐射使温控涂层的化学结构发生了改变, 即样品表面的化学结构包括化学成分、价键结构和化学位移元素比例等发生了改变.

作者感谢中国科学院近代物理研究所靳根明与王志光研究员提供了有益建议, 感谢离子注入机组提供了注量在 $10^{11}—10^{16} \text{p/cm}^2$ 范围可调的质子束流.

参考文献(References)

- 1 Silverman E M. Space Environmental Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide, NASA Contractor Report 4661
- 2 Grossman E, Gouzman I. Nuclear Instruments in Physics Research, 2003, **B208**: 48—57
- 3 WEN W X, YANG S S, WANG L. HEP & NP, 2006, **30**: 268 (in Chinese)
(文万信, 杨生胜, 王立. 高能物理与核物理, 2006, **30**: 268)
- 4 Ariza M J, Martin F, Leinen D. Applied Phys., 2001, **A73**: 579—584
- 5 Watts J F, Wolstenholme J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. John Wiley & Sons, 2002
- 6 Ektessabi U A M, Hakamata S. Thin Solid Films, 2000, **377—378**: 621—625

XPS Study of Property Changes of the Thermal Control Coatings with 110keV Proton Irradiation*

WEN Wan-Xin^{1,1)} YANG Sheng-Sheng² WANG Li²

1 (Department of Radiation Medicine, Soochow University, Suzhou 215007, China)

2 (National Key Lab. of Vacuum & Cryogenics Technology and Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract Irradiation of 110keV proton beam with exposure ranging from 1.0×10^{11} to $1.0 \times 10^{17} \text{p/cm}^2$ onto the thermal control coatings of 6 different materials was performed, the changes of thermal properties were investigated and the surface chemical structure was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy XPS. It showed that the thermal properties of all the specimens was no obvious change and the surface chemical structure such as the chemical shift and elemental ratios changed little with the proton exposure less than $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$. Nevertheless, the thermal properties and surface chemical structure changed significantly with the proton exposure over $1.0 \times 10^{14} \text{p/cm}^2$, for all the specimens the elemental ratio of C increased while the element ration of O decreased on the other hand. It is revealed that the proton irradiation with proper energy and fluence could improve the thermal properties of some thermal control coating of low solar absorptance. The changes both of the physics property and the surface chemical structure of the thermal control coatings resulting from the proton irradiation took place in phase.

Key words thermal control coating, proton irradiation, reflectance, chemical structure

Received 18 April 2005

*Supported by National Key Laboratory Fund (5147030401ZK5103)

1) E-mail: wxwen@suda.edu.cn