

低能质子辐照对 ZnO 白漆光学性能退化的影响^{*}

肖海英¹, 李春东¹, 杨德庄¹, 李质磊², 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. 中电电气(南京)光伏有限公司, 南京 210000)

摘 要: 通过光致荧光光谱解谱和 X 射线光电子能谱(XPS)分析,研究了 ZnO 白漆经受能量低于 200 keV 低能质子辐照过程中氧空位缺陷的形成与演化过程。XPS 解析表明质子辐照后晶格氧减少,光致荧光光谱解析表明锌空位减少,说明 ZnO 白漆中氧空位数量增加,且双电离氧空位能够捕获价带中的电子转变为单电离氧空位,使单电离氧空位逐渐成为辐照产生的主要缺陷。质子辐照使 ZnO 白漆中氧空位数量增加,而氧空位易捕获电子形成色心,从而导致光学性能下降。

关键词: 质子辐照; ZnO 白漆; 光学性能退化; 氧空位; 色心

中图分类号: O483; O433.4 **文献标志码:** A

ZnO 白漆具有较低的太阳吸收比和高的半球发射率,是具代表性的一类热控涂层,在航天器上有广泛应用。质子辐照下以 ZnO 为颜料的热控涂层光学性能退化的演化规律,国内外学者已经做了大量的研究^[1-4],认为在可见光区光学性能退化与 ZnO 中的氧空位有关。由于氧空位捕获的电子跃迁到导带所需要的光子能量恰好在可见光区的波段,因此导致可见光区光吸收的增加。氧空位数量的增加,将使可见光区的光吸收增强。但对氧空位是否完全电离没有具体描述。

氧空位是 ZnO 的本征缺陷,可以用光致荧光光谱直接表征。通常认为氧空位会引起绿光发射^[5-6]。此外 X 射线光电子能谱(XPS)能够直接并快速地测定固体表面组分的化学成分,判定元素的存在状态。因此本文通过 X 射线光电子能谱(XPS)和光致荧光光谱解析试图揭示质子辐照 ZnO 白漆氧空位的形成及其变化规律,及该变化与 ZnO 白漆的光学性能退化之间的联系。

1 实验方法

实验用 ZnO 白漆样品为薄圆片,直径为 20 mm,厚度约 150 μm ,基材为防锈铝。ZnO 颜料的粒径为 0.4 ~ 0.9 μm 。粘接剂为有机硅树脂,含有少量添加剂。

质子辐照实验在空间综合辐照模拟设备上进行。该设备由真空室、电子枪、质子源、太阳紫外源、真空系统以及控制系统构成,同时配以光学原位测试系统,可进行单因素辐照实验以及多因素综合辐照实验。试样台置于真空室内,真空度为 10^{-3} Pa,试样温度为 298 K \pm 5 K。质子能量选为 50 ~ 150 keV,辐照通量为 5×10^{11} $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,辐照注量范围为 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ cm^{-2} 。

采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 分光光度计测量 ZnO 白漆光谱反射系数;采用日本 SHIMADZU 的 RF-5301PC 光谱仪测量试样光致荧光光谱,激发源为氙灯,激发波长为 220 nm;采用美国物理电子公司的 PHI5700 X 射线光电子谱仪,光源为 Al K α ,信息探测的深度为 5 ~ 10 nm,分析面积为 0.16 mm^2 。

2 实验结果与讨论

2.1 光学性能

图 1 给出了试样在经过不同能量与注量质子辐照后光谱反射系数 ρ_λ 及其变化 $\Delta\rho_\lambda$ 。可以看出,ZnO 白漆经质子辐照后光谱反射系数发生了明显的变化,在可见光区其反射能力明显降低,对光的吸收最大。随辐照能量、注量的增加,谱反射系数 ρ_λ 逐渐减小,最强峰的峰位有微小红移,谱峰宽度有逐渐增宽,说明对光的吸收区间逐渐增大。

2.2 光致荧光光谱

* 收稿日期:2007-10-08; 修订日期:2008-05-06

基金项目:国家重大基础研究项目

作者简介:肖海英(1976—),女,博士研究生,从事辐照材料、辐照物理等方面的研究;xhyhit@gmail.com。

一般认为, ZnO 主要的光致发光峰^[7-9], 位于波长 380 nm 左右的紫外发光峰、510 nm 左右的绿色发光峰。其中 380 nm 左右的发光峰是由于带边复合的结果, 而绿色发光峰与 ZnO 晶格中的氧空位有关。

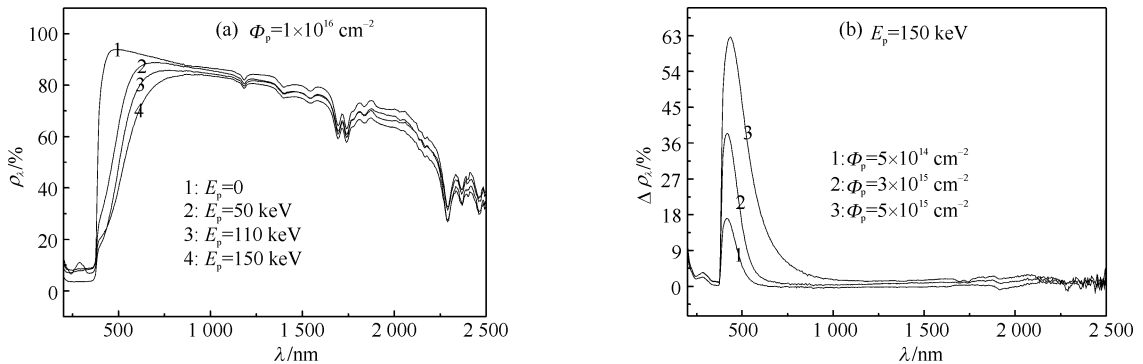


Fig. 1 Effect of proton irradiation with different energies and fluences on reflectance spectrum of ZnO white paint

图 1 不同能量和注量的质子辐照对 ZnO 白漆谱反射系数的影响

图 2 为经不同注量的 110 keV 质子辐照前后 ZnO 白漆光致荧光光谱的变化。图 2(a) 中位于 438 nm 处的峰是倍频峰, 激发波长为 220 nm。图中位于 462 nm 处的峰为 ZnO 晶格中的本征缺陷氧空位 $V_{O}^{\bullet\bullet}$ (双电离氧空位, 未捕获电子) 捕获光生电子产生的蓝色发光峰; 位于 390 nm 处的峰为带边复合产生的紫外发光峰; 位于 510 nm 处的峰为 ZnO 晶格中的本征缺陷氧空位 V_{O}^{\bullet} (单电离氧空位, 捕获 1 个电子) 捕获光生电子产生的绿色发光峰; 位于 405 nm 处的峰为 ZnO 晶格中的本征缺陷锌空位 V_{Zn} 引起的发光峰^[10]。

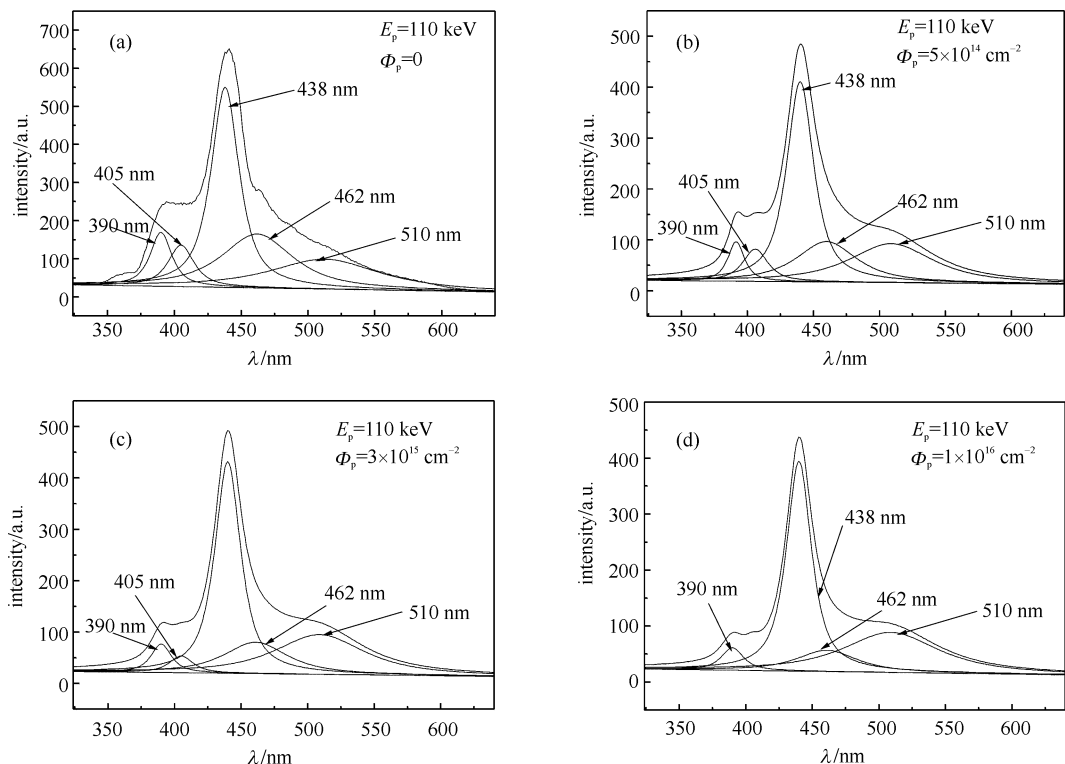


Fig. 2 Photoluminescence spectra of ZnO white paint irradiated by 110 keV protons with various fluences:

(a) 0 cm^{-2} , (b) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, (c) $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

图 2 经不同注量 110 keV 质子辐照后 ZnO 白漆的光致荧光光谱的分解图谱

可见, 图中 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 处锌空位发光峰的峰强随辐照注量增加而逐渐减小, 直至消失。这可能是由于锌空位在氧化气氛下发生反应, 生成氧锌替位原子 O_{Zn} 所致^[10], 即 $(1/2)O_2 + V_{Zn} = O_{Zn}$ 。锌空位消失说明质子辐照过程中随辐照注量增加, 游离氧原子浓度在增加。质子辐照过程中 ZnO 的晶格氧原子与入射质子发生碰撞, 当晶格氧原子获得的能量大于它的晶格束缚能时会逃逸成为游离氧原子, 并产生氧空位。由此可见, 质子辐照可使 ZnO 白漆产生氧空位缺陷, 且缺陷数量随辐照注量的增加而增加。

图 2 中 $\lambda = 462 \text{ nm}$ 处氧空位 $V_{O}^{\bullet\bullet}$ 发光峰的峰强随辐照注量增加而逐渐减小; $\lambda = 510 \text{ nm}$ 处氧空位 V_{O}^{\bullet} 发

光峰的峰强随辐照剂量增加而逐渐增加。这种现象可能是由于质子辐照过程中,在其入射路径上会产生电子空穴对,而氧空位是活性组分,易于捕获电子和束缚电子所致。随质子辐照剂量的增加,部分氧空位 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 捕获电子转变为氧空位 V_{O}^{\bullet} 。

2.3 XPS 光电子能谱

对 ZnO 白漆 XPS 分析表明,样品含有 C_{1s} 、 O_{1s} 、 Si_{2p} 和 Zn_{2p} 峰。质子辐照后晶格氧的含量有变化,就意味着产生氧空位,所以我们只分析氧谱,经不同剂量质子辐照 ZnO 白漆样品的 O_{1s} XPS 能谱解析图见图 3。由图 3 O_{1s} 的 XPS 解析谱可知,存在 5 种状态的氧:ZnO 的晶格氧^[11] (530.7 eV)、表面吸附氧^[11] (531.7 eV)、羟基氧^[12] (532.6 eV)、Si—O—Si 主链上的氧^[13] (533.3 eV)、羰基氧^[14] (534 eV)。

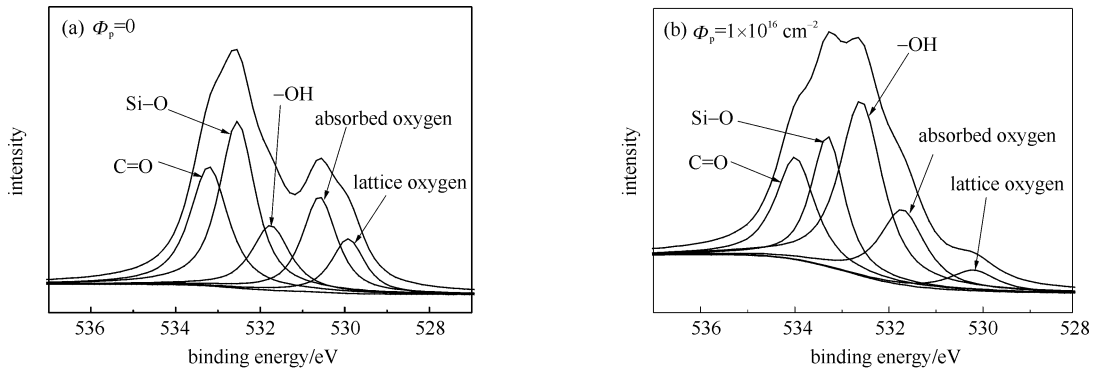


Fig. 3 XPS O_{1s} spectra of ZnO/silicone white paint before and after proton irradiation

图 3 辐照前后 ZnO 白漆样品 XPS 能谱的 O_{1s} 谱解析图

经不同剂量质子辐照 ZnO 白漆样品后晶格氧占总氧的面积比 β 与辐照剂量的关系见表 1。由表 1 可见,随质子辐照剂量的增大,ZnO 的晶格氧占总氧的面积比不断下降。

晶格氧含量减少,这意味着氧空位和游离氧的增加,即质子辐照可使 ZnO 白漆产生氧空位缺陷,且缺陷数量随辐照剂量的增加而增加。

经不同剂量质子(能量 50 keV)辐照 ZnO 白漆样品的 Zn_{3d} XPS 能谱图见图 4。 Zn_{3d} 的结合能为 10.3 eV^[15]。由表 2 可见,随质子剂量增加, Zn_{3d} 峰的面积 S 减小。这意味着 Zn 与 O 键合的数目减少。这个结果证实了随入射质子剂量增加,ZnO 的晶格氧数量减少。

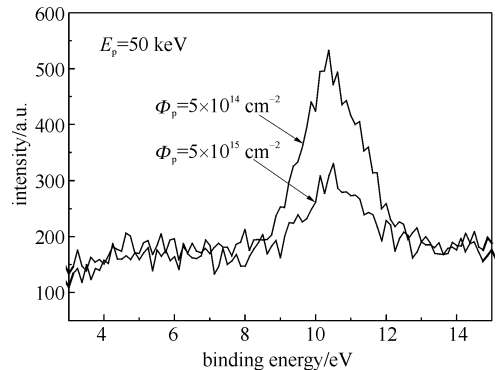


Fig. 4 XPS Zn_{3d} spectra of ZnO/silicone white paint irradiated by 50 keV protons with various fluences

图 4 经不同剂量 50 keV 质子辐照后 ZnO/silicone 白漆的 Zn_{3d} 谱图

表 1 晶格氧占总氧的面积比率与辐照剂量的关系

Table 1 Change in area ratio of lattice oxygen peaks in

XPS O_{1s} spectra after 50 keV proton irradiation

Φ_p / cm^{-2}	β
5×10^{14}	0.158
1×10^{15}	0.132
3×10^{15}	0.096
5×10^{15}	0.074
1×10^{16}	0.028

表 2 经不同剂量 50 keV 质子辐照后 ZnO/silicone 白漆的 Zn_{3d} 峰面积变化

Table 2 Change in area of Zn_{3d} peak after

50 keV proton irradiation

Φ_p / cm^{-2}	$S / \text{a. u.}$
5×10^{14}	681.2
1×10^{15}	673.4
3×10^{15}	616.0
5×10^{15}	248.4
1×10^{16}	153.0

3 结 论

ZnO 白漆的光学性能退化与氧空位的影响密切相关。氧空位是 ZnO 晶格的本征缺陷,并可在质子辐照过程中形成。质子辐照使氧空位数量增加,氧空位易捕获和束缚电子,形成色心,从而导致光学性能下降。

参考文献:

- [1] Mikhailov M 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 [C]//AIAA Paper. 1999, **3678**: 1-9.
- [3] Claire T, Magdeleine D, Claude P. Model of the degradation of thermal control coatings in space environment[C]//5th International Symposium on Materials in a Space Environment. 2000:57-61.
- [4] Claire T, Carole D, Gilbert T, 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] Wong E M, Searcon P C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **74**:2939-2941.
- [6] Lin G, Yang S H, Yang C L, et al. Highly monodisperse polymer capped ZnO nanoparticles; preparation and optical properties[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**:2901-2903.
- [7] Look D C, Reynolds D C, Fang Z Q, et al. Point defect characterization of GaN and ZnO[J]. *Materials Science and Engineering B*, 1999, **66**:30-32.
- [8] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(3):403-405.
- [9] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y, et al. Room temperature stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma assisted MBE [J]. *J Cryst Growth*, 1998, **184/185**:605-609.
- [10] Li C B, Xu Z Z, Jia T Q, et al. Study on luminescent characteristics of energy level defects in ZnO nano-particles[J]. *Liquid Crystals and Display*, 2004, **19**(6):431-433.
- [11] Kondelka M, Monnier A, Sanchez J. Correlation between the surface composition of Pt/TiO₂ catalysts and their absorption behaviour in aqueous solutions[J]. *J Mol Catal*, 1984, **25**(3):295-305.
- [12] Burkstrand J M. Copper-polyvinyl alcohol interface; a study with XPS[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1979, **16**:363-365.
- [13] Rogers J W, Kelber J A, Henderson M A, et al. The interaction of trimethyl amine with a polyvinyl alcohol surface[J]. *Applied Surface Science*, 1989, **35**(4):423-434.
- [14] Barth G, Linder R, Bryson C. Advances in charge neutralization for XPS measurements of nonconducting materials[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1988, **11**(6-7):307-311.
- [15] Ley L, Pollak R A, McFeely F R, et al. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from X-ray photoemission spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 1974, **9**(2): 600-621.

Effects of low energy protons on optical degradation of ZnO white paint

XIAO Hai-ying¹, LI Chun-dong¹, YANG De-zhuang¹, LI Zhi-lei², HE Shi-yu¹

(1. *Space Materials and Environment Engineering Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;*

2. *China Electrical Equipment Group PV-Tech Co., Ltd., Nanjing 210000, China)*

Abstract: The formation and evolution of oxygen vacancies in ZnO white paint during exposure to less than 200 keV protons were investigated in terms of photoluminescence spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The decreases of lattice oxygen and Zn vacancies which are respectively shown by XPS and photoluminescence spectroscopy, indicate that oxygen vacancies of ZnO white paint increases under the proton irradiation. The double ionized oxygen vacancies can trap electrons in the conductive bands to become the single ionized oxygen vacancies, leading to that the singly ionized oxygen vacancies gradually become the major defects induced by the proton irradiation. Proton irradiation leads to increase the amount of oxygen vacancy, and oxygen vacancy can trap electrons to form color center, which results in optical degradation of ZnO white paint.

Key words: Proton irradiation; ZnO white paint; Optical degradation; Oxygen vacancy; Color center