

文章编号:1000-6893(2008)02-0478-09

地面模拟设备中原子氧通量测量方法的比较研究

赵小虎, 沈志刚, 邢玉山, 麻树林

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083)

Comparative Study of Measurement Methods of Atomic Oxygen Flux in Ground-based Simulation Facility

Zhao Xiaohu, Shen Zhigang, Xing Yushan, Ma Shulin

(School of Aeronautic Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics,
Beijing 100083, China)

摘要: 原子氧是低地球轨道中对航天器影响最为严重的环境因素之一。原子氧通量的测量,是原子氧效应研究工作的基础,是量化航天器材料和部件的原子氧暴露程度、评估其空间原子氧使用寿命的重要参数。介绍了地面模拟设备中常用的几种原子氧通量测量方法的测量原理,包括 Kapton 质量损失法、NO₂ 滴定法、银表面催化法、光谱法、质谱分析法、银膜和半导体膜电阻法等等,对各种测量方法的特点进行了概括。另外,选择了 Kapton 质量损失法、银表面催化法和光谱法测量了原子氧效应模拟设备中的原子氧通量,并对测量结果进行了对比,分析了这几种方法的准确性。

关键词: 原子氧; 通量; 测量方法; 地面模拟设备

中图分类号: V416.5 **文献标识码:** A

Abstract: Atomic oxygen is the predominant component and one of the most severe environment factors. In low earth orbit (LEO), it may cause severe erosion of spacecraft materials. The measurement of atomic oxygen flux is the foundation in the study of atomic oxygen effects, an important parameter for quantifying the exposure level of atomic oxygen and evaluating the atomic oxygen-duration lifetime of spacecraft components and materials in LEO. The principles and working processes of the commonly used measurement methods in ground-based simulation facilities were introduced, including Kapton-mass loss method, NO₂ titration method, Ag surface catalysis method, emission spectrum method, Ag-resistance method and the semiconductor sensor method. The characteristics and utilities of the methods were summarized. In addition, the atomic oxygen flux of a ground-based simulation facility was measured using Kapton-mass loss method, Ag surface catalysis method and emission spectrum method. Based on the comparison of the measurement results, the accuracy of each method was analyzed.

Key words: atomic oxygen; flux; measurement method; ground-based facility

原子氧是低地球轨道大气的主要组分,具有很强的氧化性。当航天器在轨道中以 7 ~ 8 km/s 的速度运行时,原子氧撞击航天器表面的能量为 5 eV,通量约 $10^{12} \sim 10^{15}$ atoms/(cm² · s)。当这些强氧化性、大通量、高能量的原子氧作用在航天器表面时,会造成表面材料(聚合物、复合材料、金属结构件,热控涂层,太阳能电池板等)的剥蚀和性能的退化,从而影响到航天器的正常运行和使用寿命^[1]。因此,原子氧被 NASA 认为是对低轨道航天器影响最为严重的空间环境因素,也是目前高可靠性、长寿命航天器在设计时必须考虑的环境因素之一。

境因素之一。

自 20 世纪 80 年代起,利用美国的航天飞机和俄罗斯的和平号空间站,美欧开展了一系列的空间飞行试验,获得了大量的原子氧效应试验数据。但是,空间飞行试验的限制条件多、周期长、费用高、很难实时跟踪试验进展,因此地面模拟试验方法逐渐得到了重视。到目前为止,根据公开的资料报道,美国有近 50 台原子氧效应地面模拟设备,俄罗斯、加拿大、法国、日本和中国也有此类设备,并开展了长期的相关研究。

但是,现有地面模拟设备的原理并不完全相同,而且工作环境中的粒子种类、状态和能量也有所不同,与空间真实环境有一定的差异,因此,为了比较空间飞行试验和地面模拟试验、以及不同地面

收稿日期:2007-04-05; 修订日期:2007-11-02
基金项目:国家“863”计划;北京市教委共建项目建设计划
通讯作者:赵小虎 E-mail: zxtiger@buaa.edu.cn

模拟设备之间的试验结果,需要有一个衡量原子氧暴露程度的统一标准,这就是原子氧通量。它定义为单位时间作用在材料单位面积上的原子氧数目,是原子氧效应研究中非常重要的一个物理量。

此外,材料的原子氧效应主要体现在厚度或质量的损失上,

$$\Delta X = FtE_y \quad (1)$$

$$\Delta M = \rho A FtE_y \quad (2)$$

式中: ΔX 为材料的厚度损失,cm; ΔM 为质量损失,g; ρ 为材料的密度,g/cm³;A 为试样表面积,cm²;t 为暴露时间,s; E_y 为原子氧剥蚀率,cm³/atom; F 为原子氧通量,atoms/(cm²·s)。很明显,对同一种材料而言,原子氧通量越大,厚度和质量的损失就越大,剥蚀也越严重。因此,原子氧通量也是量化材料的原子氧效应、评估材料的空间耐原子氧使用寿命的重要参数。

1 地面模拟设备中原子氧通量的测量方法

经过近30年的研究,国内外已经建立了很多种原子氧通量测量方法。在地面模拟设备中主要有Kapton质量损失法、银表面催化法、光谱法、NO₂滴定法、质谱分析法、银膜电阻法和半导体电阻法等等。

1.1 Kapton质量损失法

Kapton是航天器上应用非常广泛的一种聚合物材料,其原子氧剥蚀率很稳定,基本不随太阳辐射强度、温度、试样厚度和原子氧通量等条件的变化而变化。因此,可以把它作为标准试样,用在试验环境中的质量损失来计算原子氧通量

$$F = \Delta M / (\rho A t E_y) \quad (3)$$

式中:Kapton的密度 ρ 为1.4 g/cm³。

在空间5 eV原子氧的作用下,Kapton的剥蚀率为 3.0×10^{-24} cm³/atom,代入式(3),通过计算可得作用效果与空间5 eV原子氧相同时的等效原子氧通量。但是,在大部分地面模拟设备中,原子氧能量并不是5 eV。因此,为了获得设备的真实原子氧通量,就需要进行相应的换算。

已知Kapton材料的剥蚀率 E_y 与作用于试样表面的原子氧能量 E 的关系为^[2]

$$E_y = AE^n \quad (4)$$

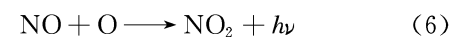
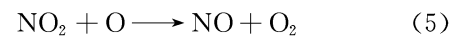
式中:A=1.5;n=0.68。根据式(4),再结合式(3)得到的等效原子氧通量,就可以计算出设备中能量为 E' 的原子氧的实际通量。

Kapton质量损失法是一种间接的测量方法,

是目前国内外在工程上最常用的方法。由于这种方法获得的是一段时间内的平均通量,因此开发出一种准确的直接测量方法,以实时地获取原子氧通量信息是很重要的。

1.2 NO₂滴定法

在原子氧环境中充入NO₂,会发生如下两个化学反应,其中第2个反应会发出绿光:



式中: h 为普朗克常数, $h=6.6262 \times 10^{-34}$ J·s; ν 为辐射谱线的频率,Hz。

这就是NO₂滴定法的理论依据。以余辉等离子体型设备为例,若在放电区的下游通入NO₂,它将与原子氧发生这两个反应,并可观察到反应式(6)发出的绿光。逐渐增大NO₂的流率,由于式(5)的反应速率远大于式(6)的,因此当NO₂的浓度与原子氧的浓度相等时,所有的原子氧均与NO₂发生反应,绿光消失^[3-4]。

1.3 质谱分析法

质谱仪是一种常见的分析仪器,它将物质粒子(原子、分子)离化成离子后,通过稳定或者变化的电磁场,将离子按空间位置、时间先后或者轨道稳定与否,实现荷质比的分离,并检测其强度,从而进行物质的分析。在原子氧效应研究领域,这种仪器可用于地面模拟设备中原子氧通量的测量、空间大气成分和密度的测量、以及原子氧反应产物的分析等等。

1.4 银膜电阻和半导体电阻法

银在原子氧的作用下表面会生成不导电的氧化物,其电阻减小。通过测量银膜的电阻,根据薄金属膜电导理论的经验关系式,将电阻的变化转换成银膜厚度的损失,并以此为依据来计算原子氧通量,这就是银膜电阻法^[5-6]。

半导体法与银膜电阻法类似。由于半导体的导电能力会随表面的化学吸附而改变,因此,当将半导体探测器置入原子氧环境中时,其电阻会增大。通过测量半导体电阻的变化,亦可以得到设备中的原子氧通量^[7]。

1.5 银表面催化法

原子状态的氧碰撞时会发生复合反应,并释放热量,反应式为^[3-4, 8]



式中: ΔH 为两个原子氧复合生成一个氧分子时释放的热量, $\Delta H=8.06 \times 10^{-19}$ J(或5.04 eV)。

银表面催化法测量原子氧通量,实际上就是测量单位时间内在探测器表面发生复合的原子氧释放的反应热 ΔW 。原子氧通量 F 可表示为^[3-4, 8]

$$F = 2\Delta W / (\eta A \Delta H) \quad (8)$$

式中: η 为原子氧在探测器表面的复合系数; A 为探测器表面积。

这种方法的关键就是测量原子氧复合时释放的热量。实际测量时是用电热膜的热效应来模拟原子氧复合时释放的反应热,现有的实施方案主要有以下两种:

(1) 在放电情况下,将探测器插入原子氧环境中,原子氧将在探测器表面复合、放热,探测器温度升高,经一段时间后达到平衡,温度不再变化,此温度称为平衡温度 T 。此时停止放电,通电电热膜使探测器温度仍然保持在平衡温度,那么电热膜的加热功率(也称为补偿功率),就等于单位时间内在探测器表面复合的原子氧释放的反应热,即

$$\Delta W = I^2 R \quad (9)$$

式中:加热电流 I 为补偿电流,A; R 为电热膜电阻, Ω 。

(2) 未放电时将探测器插入真空室中,通电加热使探测器温度平衡在某一温度 T ,其加热电流记为 I_0 。此时,充氧放电产生原子氧,由于原子氧的碰撞复合放热,探测器温度升高。减小加热电流,使温度仍保持在原来的平衡温度,加热电流记为 I_1 。那么,放电前后加热功率的差,就是单位时间内在探测器表面复合的原子氧所释放的热量,即 $\Delta W=(I_0^2 - I_1^2)R$ 。

由此可知,在式(8)中, ΔW 可以测量得到,探测器表面积 A 是已知的;而原子氧在氧化银表面的复合系数 η ,国外虽然已经开展了较多的研究,但在目前仍然没有一个准确的测量方法和结果,文献中大都指出其复合系数很高,并且在通量计算时近似取^[3-4, 8]。由此,利用式(8)即可计算得到原子氧通量 F 。

1.6 氧等离子体光谱法

发射谱线强度的表达式为^[9]

$$I_{pq} = \frac{1}{4\pi} \int n_p A_{pq} h\nu_{pq} ds \quad (10)$$

式中: p 代表谱线对应的上能级; q 代表谱线对应的下能级; I_{pq} 为由上能级 p 跃迁至下能级 q 时所

辐射谱线的强度; n_p 为处于上能级 p 的原子密度, cm^{-3} ; A_{pq} 为由能级 p 跃迁至 q 的自发跃迁几率, s^{-1} ; ν_{pq} 为辐射谱线的频率,Hz; h 为普朗克常数, $h=6.626 \times 10^{-34}$ J·s。

在密度分布均匀的等离子体中, n_p 是和接收路径无关的,那么式(10)可简化为

$$I_{pq} = kn_p A_{pq} h\nu_{pq} \quad (11)$$

式中: k 是一个与仪器光学系统、探测系统等有关的系数。

谱线强度表达式(11)中, n_p 是上能级 p 的原子密度,而通量计算时需要的是总的原子密度 n_t 。因此,若要用光谱法来测量原子氧通量,就需要知道上能级的原子密度与总的原子密度之比,而它是与等离子体状态相关的。此外,在温度较低的等离子体中,处于高能级的原子密度 n_p 远小于基态原子密度 n_g ,因此总的原子密度与基态原子密度相当,即 $n_t \approx n_g$ 。而对于上能级与基态的原子密度之比 n_p/n_g ,光谱分析模型中一般都会给出。那么以此为依据,通过测量发射光谱的原子氧特征谱线强度,即可得到地面模拟设备中的原子氧密度 $n_{AO}=n_t \approx n_g$ 。

原子氧通量 F 为^[10-11]

$$F = n_{AO}(v/4) \quad (12)$$

式中: v 为平均热运动速度,m/s。在热能型设备中,原子氧能量为0.04 eV,其速度为783 m/s。

根据本实验室的现有条件,本文主要选择了银表面催化法和光谱法,测量了地面模拟设备中的原子氧通量,并对其结果进行了比较。

2 试验设备

原子氧效应地面模拟设备为北京航空航天大学的热阴极灯丝放电等离子体设备,关于该设备结构和特性的详细介绍见文献^[12]。

氧等离子体发射光谱的测量使用了OMA4光谱仪,这是美国EG&G公司开发的一种光学多道分析系统。仪器中使用的CCD为512像素×512像素,偏转光栅150道/mm,测量波长范围为200~1100 nm。

3 银表面催化法测量

银表面催化法是一种直接测量方法,它利用了原子氧在氧化银表面碰撞复合会释放热量这一特点,采用通电加热补偿的方法来测量原子氧复合所释放的热量,进而计算得到原子氧通量。该方法最早于1959年由加拿大的Elias提出,他指

出,氧化后的银表面对原子氧的复合具有催化作用,复合系数很高。除银外,钴、镍、锰、铜等金属也是较好的催化表面,而锌、镉等金属的复合系数,大约是银表面的一半^[4]。1993年,Julian Satchell对这种方法进行了改进,用一镀有300 nm银层的陶瓷平板作为探测器来测量原子氧通量^[8]。而目前在国内外,也有研究者使用金属镍探测器来测量地面模拟设备中的原子氧通量^[13-14],其基本原理与银催化法类似。

3.1 探测器

试验所使用的银探测器结构如图1所示,它是一背面覆有电热膜的银片,表面积 A 为 22 cm^2 ,电热膜电阻 R 为 $1.96\ \Omega$ 。

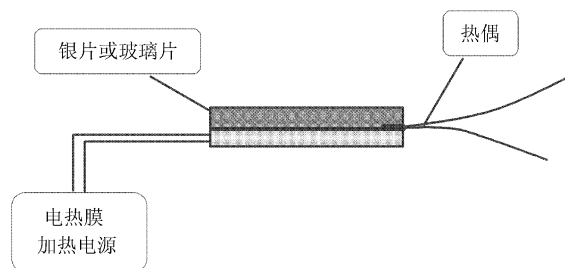


图1 探测器的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of AO detector

3.2 银表面催化法测量结果

(1) 试验方案1

① 测量方法

试验时,将探测器插入真空室中,记录平衡温度 T 。然后中止放电,通电加热膜,使探测器仍然平衡在相同的温度 T 。此时电热膜的加热功率,等于单位时间内探测器表面原子氧复合时所释放的热量 ΔW ,即 $\Delta W = I^2 R$ 。代入式(8)中即可求得原子氧通量 F 。

② 测量结果

重复上述过程,测量了4种不同试验条件(表1)下探测器表面的平衡温度和补偿电流,并由此计算得到了原子氧通量,结果如表2所示。

表1 4种试验条件

Table 1 Four kinds of test conditions

试验	试验(1)	试验(2)	试验(3)	试验(4)
真空室气压/Pa	0.25	0.25	0.25	0.25
放电电压/V	120	120	120	120
放电电流/mA	40	80	100	140

表2 银表面催化法方案1的测量结果

Table 2 Measurement results of Ag surface catalysis method scheme 1

试验	试验(1)	试验(2)	试验(3)	试验(4)
银探测器平衡温度/ $^{\circ}\text{C}$	58	65	71	74
补偿电流/A	0.41	0.51	0.65	0.72
原子氧通量/ $[10^{16}\text{ atoms}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}]$	3.72	5.75	9.34	11.46

方案1中,通电电热膜来模拟原子氧复合放热时,放电中止。此时,真空室内的热环境和气体环境,均与放电时有所不同,这可能会影响探测器的微观平衡过程乃至平衡状态,给测量结果带来误差。此外,探测器温度的升高,除了原子氧复合放热外,可能还有一些其他的加热机制,如高能带电粒子的撞击、亚稳态分子的影响等等。为了扣除上述两方面对测量结果的影响,又设计了试验方案2,使得能够在不中止放电的情况下测量原子氧通量。

(2) 试验方案2

① 测量方法

已知原子氧在银氧化物表面的复合系数很高,而在有些固体表面(如玻璃),复合系数很小^[3, 15]。为此,做了一个同样大小的探测器,一面是玻璃,另一面是电热膜,称为玻璃探测器,其结构和银探测器相同(如图1)。

试验时,将两个探测器同时放入原子氧环境中,分别测量其平衡温度。银探测器的平衡温度为 T_1 ,玻璃探测器为 T_2 ,室温为 T_0 。令 $\Delta T_1 = T_1 - T_0$, $\Delta T_2 = T_2 - T_0$ 。

通电加热膜,记录对应不同加热电流时,两个探测器的平衡温度及其与室温的差,并绘出各自的温度差 ΔT 和补偿功率 $Q(Q = I^2 R)$ 曲线(如图2所示)。那么在已知原子氧环境中探测器的温度变

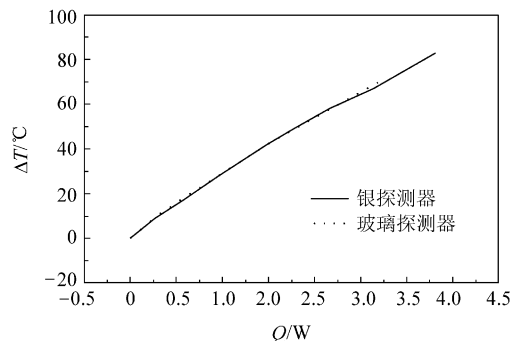


图2 银探测器和玻璃探测器的 ΔT - Q 曲线

Fig. 2 ΔT - Q curves of Ag and glass detectors

化量 ΔT_1 和 ΔT_2 时,即可由图 2 直接获得其补偿功率 Q_1 和 Q_2 。

由于原子氧在玻璃表面的复合系数很小,可以认为没有复合。因此,玻璃探测器温度的升高,就是由氧等离子体中除原子氧复合放热外其他加热机制产生的。那么,单位时间银探测器表面原子氧复合释放的热量 ΔW 为

$$\Delta W = Q_1 - Q_2 \quad (13)$$

原子氧通量 F 为

$$F = 2\Delta W / [(\eta_1 - \eta_2)A\Delta H] \quad (14)$$

式中: η_1 为银探测器表面的复合系数(计算时取 $\eta_1=1$); η_2 为玻璃探测器表面的复合系数(计算时取 $\eta_2=0$)。

很明显,试验方案 2 是在不中止放电的情况下,通过测量等离子体中两个不同探测器的温度增量,来计算设备中的原子氧通量。在这种方案中,除了原子氧在两个探测器表面的复合能力不同外,探测器所处的外部环境完全相同,从而对方案 1 中未能考虑到的放电与不放电时真空室内环境间的差异以及等离子体中其他加热机制的影响做了相应的修正。

② 测量结果

采用第 2 种试验方案测量了不同放电条件下设备中的原子氧通量,结果如表 3 所示。可以看到,第 2 种方案的测量结果要略小一些。

表 3 银表面催化法方案 2 的测量结果

Table 3 Measurement results of Ag surface catalysis method scheme 2

试 验	试验(1)	试验(2)	试验(3)	试验(4)
室温/°C	27	24	25	23
银探测器平衡温度/°C	58	65	71	74
玻璃探测器平衡温度/°C	50	55	55	57
原子氧通量/ [10^{16} atoms · ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) $^{-1}$]	3.68	5.70	8.07	8.73

3.3 与 Kapton 质量损失法的比较

为了比较,在用银催化法测量原子氧通量的同时,也用 Kapton 质量损失法进行了测量。

由于银表面催化法测量得到的是设备中 0.04 eV 原子氧的通量,而 Kapton 质量损失法得到的是等效空间 5 eV 原子氧的等效通量,为了比较,必须进行相应的换算。

在 5 eV 原子氧的作用下,Kapton 的剥蚀率

为 $3.0 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$,即 $E_1=5 \text{ eV}$ 时, $E_{y1}=3.0 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$ 。

利用 Kapton 材料剥蚀率与原子氧能量间的关系式(4)可得: $E_2=0.04 \text{ eV}$ 时, $E_{y2}=1.125 \times 10^{-25} \text{ cm}^3/\text{atom}$ 。

因此设备中 0.04 eV 原子氧的实际通量 F_2 为

$$F_2 = \Delta M / (\rho A t E_{y2}) = F_1 E_{y1} / E_{y2} \quad (15)$$

式中: F_1 为由 Kapton 质量损失法得到的 5 eV 原子氧的等效通量。

不同试验条件下,Kapton 质量损失法和银催化法的测量结果如表 4 所示。由表 4 可知,银表面催化法的测量结果比 Kapton 质量损失法结果小。此外,放电条件不同时,Kapton 质量损失法和银表面催化法测量结果的比值也不同,说明氧化银表面的复合系数可能也与放电环境有关。

表 4 Kapton 质量损失法和银催化法的结果比较

Table 4 Comparison results of Kapton-mass loss method and Ag surface catalysis method

试 验	试验(1)	试验(2)	试验(3)	试验(4)
原子氧通量/ [10^{16} atoms · ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) $^{-1}$]	4.41	6.06	12.73	16.06
与方案 1 结果之比	1.18	1.05	1.36	1.40
与方案 2 结果之比	1.19	1.06	1.58	1.84

3.4 准确性分析

通过实际测量和分析,发现银催化法测量结果的误差可能会来自于:

(1) 探测器表面的复合系数。虽然文献中均指出氧化银表面对原子氧的复合有催化作用,复合系数很高,但肯定是小于 1 的。此外,原子氧撞击到固体表面发生复合是必然的,玻璃表面的复合系数虽然很小,但肯定不是 0。而在计算时取 $\eta_1=1, \eta_2=0$,会导致测量结果小于真实值。

(2) 在放电和不放电两种情况下,探测器所处热环境、气体环境的变化,可能会影响其微观平衡状态,从而对测量结果带来误差。

(3) 放电所产生的等离子体中有一些亚稳态分子和高能带电粒子,它们对探测器也会有一定的加热效应,这将给反应热的测量带来误差。

其中(2)和(3)这两种因素,在试验方案 2 中已有所考虑,采用银探测器和玻璃探测器对比测量的方法,对这两种因素的影响做了相应的扣除。因此银表面催化法的误差,主要来源于探测器表

面复合系数的不确定。

4 氧等离子体发射光谱法测量

4.1 理论模型的建立

在等离子体光谱分析中,常用的模型有很多。一般而言,在低密度等离子体中,由于碰撞相对较少,碰撞使基态电子激发至高能态后寿命很短,在其逆过程——碰撞跃迁发生之前就已经自发跃迁到低能级了,这种情况可用稳态日冕模型描述。而局域热平衡模型的碰撞相对比较频繁些,碰撞激发和碰撞跃迁这一互逆的过程是平衡的,能级满足玻尔兹曼分布。此外,文献[10]中 Hadaway 给出了一个简化的谱线强度表达式,本文称之为 Hadaway 简化模型。下面分别介绍这3种模型,并推导原子氧密度表达式。

(1) 稳态日冕模型

在分析低密度等离子体的特性时,最常用的模型是稳态日冕模型。此模型中激发是由碰撞引起的,而跃迁是自发的,这两个过程相互平衡。也就是说,单位时间内由基态 g 碰撞激发至上能级 p 的原子数,等于单位时间内由上能级 p 自发跃迁到所有低于 p 的能级 r 的原子数^[9],即

$$n_e n_g \chi_{gp} = n_p \sum A_{pr} \quad (16)$$

式中: n_e 为电子密度, cm^{-3} ; n_g 为基态原子密度, cm^{-3} ; χ_{gp} 为由基态 g 经碰撞激发至上能级 p 的激发系数; n_p 为处于上能级 p 的原子密度, cm^{-3} ; $\sum A_{pr}$ 为由 p 能级向所有低于 p 的能级自发跃迁的跃迁几率之和, s^{-1} 。

将式(16)代入式(11)得

$$I_{pq} = kn_e n_g h\nu_{pq} \chi_{gp} \frac{A_{pq}}{\sum A_{pr}} \quad (17)$$

这就是由稳态日冕模型推导出的谱线强度表达式。很明显,式中的谱线强度 I_{pq} 可以用光谱仪直接测量, $h\nu_{pq}$, A_{pq} 和 $\sum A_{pr}$ 对特定的谱线是已知的,而电子密度 n_e 可以用 Langmuir 探针来测量。那么,为了求得发光原子的密度 n_g , 就必须知道 χ_{gp} 和 k 这两个系数。直接测量这两个系数是非常困难的, Hadaway^[10] 指出,在相同的放电环境中,波长相近的两条谱线,其激发系数 χ_{gp} 大致相当。再加上使用的是同一套光学采集系统同时采集这几条谱线, k 值也相等。为此,选择了氩的 750.4 nm 和 751.5 nm 处谱线和氧的 777.3 nm 处谱线进行

对比测量,用氩谱线的 χ_{gp} , k 来代替氧谱线的,即可得出原子氧密度的表达式。

在同一放电环境中,对所选择的原子氩和原子氧谱线,根据式(17)分别列出其谱线强度表达式,可得

$$\frac{I_{AO}}{I_{Ar}} = \frac{k_{AO} n_{AO} h\nu_{AO} \chi_{AO}}{k_{Ar} n_{Ar} h\nu_{Ar} \chi_{Ar}} \frac{A_{AO}}{A_{Ar}} \frac{(\sum A_{pr})_{Ar}}{(\sum A_{pr})_{AO}} \quad (18)$$

式中:下标 AO 代表原子氧, Ar 代表原子氩。

表 5 和表 6 是氧谱线和氩谱线的相关数据,将其代入式(18)中,整理后可得

$$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 1.03 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}} \frac{\chi_{Ar}}{\chi_{AO}} \frac{k_{Ar}}{k_{AO}} \quad (19)$$

表 5 氧谱线对应的跃迁参数^[16]

Table 5 Transition parameters of the oxygen spectral line

特征参数	氧谱线		
波长/nm	777.2	777.4	777.5
下能级 E_{ag}/cm^{-1} ^①	73 768	73 768	73 768
上能级 E_{pg}/cm^{-1}	86 631	86 627	86 625
统计权重 w_p	7	5	3
统计权重 w_g	9	9	9
跃迁几率 $A_{pq}/(10^8 \text{ s}^{-1})$	0.340	0.340	0.340

注:① 1 eV = 8 065.7 cm^{-1}

表 6 氩谱线对应的跃迁参数^[17]

Table 6 Transition parameters of the argon spectral line

特征参数	氩谱线		
波长/nm	751.5	750.4	667.7
下能级 E_{ag}/cm^{-1} ^①	93 751	95 400	93 751
上能级 E_{pg}/cm^{-1}	107 054	108 723	108 723
统计权重 w_p	1	1	3
统计权重 w_g	1	1	1
跃迁几率 $A_{pq}/(10^8 \text{ s}^{-1})$	0.430	0.472	0.002

如果在同一放电环境中,波长相近的氩谱线和氧谱线的激发系数和光学采集系数是相当的,即 $\chi_{AO} k_{AO} = \chi_{Ar} k_{Ar}$, 原子氧密度表达式(19)即可简化为

$$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 1.03 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}} \quad (20)$$

这就是由稳态日冕模型推导出的原子氧密度表达式。由于氩是单原子气体,其密度 n_{Ar} 可以根据氩的分压 p_{Ar} , 由状态方程来计算,

$$n_{Ar} = (N_A p_{Ar}) / (RT) \quad (21)$$

式中: N_A 为阿伏加德罗常数, $N = 6.02 \times 10^{23}$ atoms/mol; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为真空室中的环境温度, K 。

如此一来,在已测量得到氧谱线和氩谱线强度的前提下,将式(21)代入式(20),即可得原子氧密度。将密度测量结果代入式(12)即可得原子氧通量 F 。

(2) 局域热平衡模型

在局域热平衡模型中,碰撞比较频繁,碰撞激发和碰撞跃迁这两个过程是互逆平衡的,各能级的原子密度满足玻尔兹曼分布^[9],即

$$\frac{n_p}{n_g} = \frac{\omega_p}{\omega_g} \exp\left(\frac{-E_{pg}}{KT_e}\right) \quad (22)$$

式中: ω_p 为上能级 p 的统计权重; ω_g 为基态 g 的统计权重; E_{pg} 为上能级 p 和基态 g 的能级差,也就是激发电位, eV; K 为玻耳兹曼常数, $K=1.38 \times 10^{-23}$ J/K; T_e 为放电系统的电子温度, eV。

将式(22)代入式(11)可得

$$I_{pq} = kn_g A_{pq} h\nu_{pq} \frac{\omega_p}{\omega_g} \exp\left(\frac{-E_{pg}}{KT_e}\right) \quad (23)$$

这就是由局域热平衡模型推导出的谱线强度表达式。在同一放电环境中,对原子氧和原子氧谱线,分别列出其强度表达式,可得

$$\frac{I_{AO}}{I_{Ar}} = \frac{k_{AO}}{k_{Ar}} \frac{n_{AO}}{n_{Ar}} \frac{A_{AO}}{A_{Ar}} \frac{h\nu_{AO}}{h\nu_{Ar}} \frac{\left(\frac{\omega_p}{\omega_g}\right)_{AO} \exp\left(\frac{-E_{AO}}{KT_e}\right)}{\left(\frac{\omega_p}{\omega_g}\right)_{Ar} \exp\left(\frac{-E_{Ar}}{KT_e}\right)} \quad (24)$$

式中: E_{AO} 和 E_{Ar} 分别为 10.7 eV 和 13.5 eV。

在式(24)中,电子密度 T_e 是与放电条件有关的。本次测量所选择的试验条件为真空室气压 0.15 Pa, 放电电压 120 V, 放电电流 160 mA。

文献[18]中指出,在放电型设备中,由于电场的影响,电子速度分布曲线的高能部分,已经略微偏离 Maxwell 分布,变得更加平缓。而在放电系统中,只有能量高于激发电位的电子,才能使基态原子被激发,而大量的低能电子并没有贡献。因此,式(24)中的 T_e 是电子速度分布曲线尾部的快电子温度,它可以用双探针来测量,其测量原理在有关等离子体诊断的书中均有介绍^[11, 19], 此处仅给出计算公式和测量结果。

电子温度 T_e 的表达式为

$$T_e = \frac{eI_{is}}{2K \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0}} \quad (25)$$

式中: e 为电子电量; I_{is} 为双探针的饱和离子电流, A; K 为玻耳兹曼常数; $\left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0}$ 为双探针的电流-电压($I-U$)特性曲线在点处的斜率^[11, 19]。

图3是本次试验中测量得到的双探针 $I-U$ 特性曲线,由测量数据及曲线可知

$$\left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0} = 6, \quad I_{is} = 24 \mu A$$

代入式(25)可得: $T_e = 2$ eV。

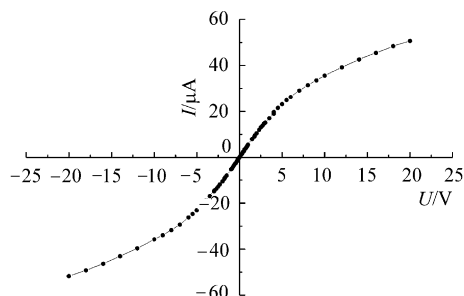


图3 双探针 $I-U$ 曲线

Fig. 3 $I-U$ curve of double-probe

将 T_e 和氧、氩谱线的相关参数(见表2和表3)代入式(24),且 $k_{AO} = k_{Ar}$, 整理后可得

$$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 0.406 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}} \quad (26)$$

式(26)就是在前述的试验条件下,由局域热平衡模型推导得出的原子氧密度表达式。很显然在使用该模型测量原子氧密度时,必须同时测量等离子体的电子温度 T_e 。若放电条件不同,电子温度 T_e 也就不同,式(26)中的系数相应的也会有所变化。

(3) Hadaway 简化模型

在文献[10]中, Hadaway 给出了一个简化的谱线强度表达式:

$$I = n\alpha\eta k \quad (27)$$

式中: n 为放电区域内发光原子密度, cm^{-3} ; α 为跃迁几率, s^{-1} ; η 为谱线相应上能级的激发系数; k 为与光学系统、探测系统等有关的系数。

由式(27),可得发光原子密度 n 为

$$n = I / (\alpha\eta k) \quad (28)$$

式(28)中,光谱强度 I 可以用光谱仪直接测量, α 是已知的,为了计算原子密度 n ,就必须确定 η 和 k 。Hadaway 认为^[10],在相同的放电环境中,使用相同的光学系统,波长相近的两条谱线,其 ηk 值相等。为此,选择了氩的 750.4 nm 和 751.5 nm 处谱线和氧的 777.3 nm 处谱线进行对比测量。

已知跃迁几率^[10]:

$\alpha_{Ar} = 0.902 \times 10^8$, 对应于波长为 750.4 nm 和 751.5 nm 的 2 条原子氩谱线;

$\alpha_{AO} = 1.020 \times 10^8$, 对应于波长为 777.3 nm 的 3 条原子氧谱线。

由波长相近的谱线 ηk 相等,即

$$\eta_{Ar} k_{Ar} = \eta_{AO} k_{AO} \quad (29)$$

代入式(28),原子氧的密度 n_{AO} 为

$$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = \frac{I_{AO}}{I_{Ar}} \frac{\alpha_{Ar}}{\alpha_{AO}} \quad (30)$$

将 α_{AO}, α_{Ar} 的值代入,

$$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 0.884 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}} \quad (31)$$

(4) 小结

前文分别以稳态日冕模型、局域热平衡模型和 Hadaway 的简化模型为理论依据,并以波长相近的氩谱线为参考,推导出了原子氧密度的表达式(如表 7 所示)。其中,稳态日冕模型和 Hadaway 模型的密度表达式与放电条件无关;而局域热平衡模型的密度表达式中的系数是和电子温度有关的,也就是说和放电条件有关,因此该模型推导出的结果仅为本试验条件下的表达式。

表 7 光谱法推导出的原子氧密度表达式

Table 7 Expressions of atomic oxygen density deduced by emission spectrum method

理论模型	原子氧密度表达式
稳态日冕模型	$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 1.03 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}}$
局域热平衡模型	$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 0.406 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}}$
Hadaway 模型	$\frac{n_{AO}}{n_{Ar}} = 0.884 \times \frac{I_{AO}}{I_{Ar}}$

4.2 光谱法的测量步骤

试验时,向真空室内的氧等离子体中充入少量的氩气,用光谱仪同时测量氧和氩的谱线强度。然后,停止放电,将真空室抽至本底真空,充入同样流量的氩气,记录其分压。代入式(21)即可得原子氩密度。

逐渐改变氩气的流量,同时测量谱线强度 I_{Ar} 和 I_{AO} ,并记录氩的分压 p_{Ar} 。根据 p_{Ar} 计算原子氩密度 n_{Ar} ,画出 n_{Ar} 与谱线强度比(I_{Ar}/I_{AO})的关系曲线,其斜率就是 $n_{Ar}/(I_{Ar}/I_{AO})$ 。将斜率值代入表 7 中公式,即可求得原子氧密度 n_{AO} 。

4.3 测量结果与对比分析

在真空室气压 0.15 Pa,放电电压 120 V,放电电流 160 mA 的试验条件下,测量得到的氩分压、原子氩密度以及氩和氧的谱线强度如表 8 所示。图 4 为 $n_{Ar}-(I_{Ar}/I_{AO})$ 曲线,其斜率为 8.725×10^{12} ,即 $n_{Ar}/(I_{Ar}/I_{AO}) = 8.725 \times 10^{12}$ 。分别代入式(20)、式(26)、式(31),可得原子氧密度和通量

结果如表 9 所示。为方便比较,表 9 中还给出了同条件下 Kapton 质量损失法的测量结果。可以看到,稳态日冕模型和 Hadaway 模型的结果分别为 Kapton 质量损失法的 77.5% 和 66.5%,其结果在量级上是一致的;而局域热平衡模型的计算结果要小一些,仅约为 Kapton 质量损失法的 1/3。由于局域热平衡模型要求等离子体电子密度较高、碰撞频繁,因此它并不适用于本实验室的低密度等离子体环境,导致测量结果的误差较大。因此,在使用光谱法测量原子氧通量时,必须根据设备中的等离子体条件,选择合适的光谱分析模型,才能获得较为准确的密度和通量测量结果。

表 8 氩和氧的相关参数测量结果

Table 8 Measurement results of oxygen and argon parameters

参数	①	②	③	④
氩气流量/sccm*	1.29	1.57	1.87	2.15
I_{Ar}	300	420	650	810
I_{AO}	1380	1360	1320	1380
$p_{Ar}/(10^{-2} Pa)$	1.4	1.9	2.7	3.3
$n_{Ar}/(10^{12} atoms \cdot cm^{-3})$	2.18	2.96	4.21	4.15
参数	⑤	⑥	⑦	
氩气流量/sccm*	2.49	2.71	2.96	
I_{Ar}	960	1020	1080	
I_{AO}	1400	1350	1340	
$p_{Ar}/(10^{-2} Pa)$	3.9	4.3	4.8	
$n_{Ar}/(10^{12} atoms \cdot cm^{-3})$	6.08	6.71	7.49	

注: * sccm=mL/min

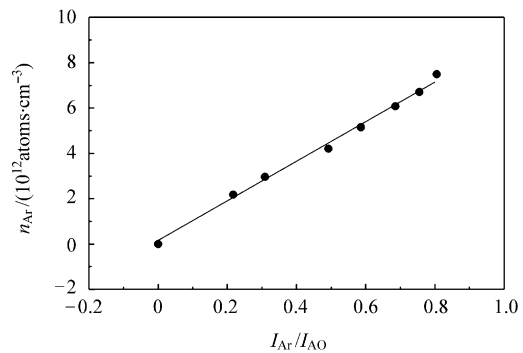


图 4 $n_{Ar}-(I_{Ar}/I_{AO})$ 曲线

Fig. 4 $n_{Ar}-(I_{Ar}/I_{AO})$ curve

表 9 光谱法与 Kapton 质量损失法的测量结果

Table 9 Measurement results of emission spectrum method and Kapton-mass loss method

参数	$n_{AO}/(10^{12} atoms \cdot cm^{-3})$	$F/(10^{17} atoms \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$
光谱法	稳态日冕模型	8.99
	局域热平衡模型	3.54
	Hadaway 模型	7.71
Kapton 质量损失法	—	2.27

5 结 论

(1) 银表面催化法可以用来测量地面模拟设备中的原子氧通量。当使用银探测器时,不同试验条件下的测量结果约为 Kapton 质量损失法的 55% ~ 85%;选用银探测器和玻璃探测器进行对比测量时,由于扣除了等离子体中其他加热机制的影响,并考虑了中止放电后真空室内环境的差异,其测量结果要更小一些。

(2) 银表面催化法和 Kapton 质量损失法测量结果之比,会随放电条件而发生变化,说明银表面的复合系数与周围放电环境有关。

(3) 以稳态日冕模型、局域热平衡模型和 Hadaway 的简化模型为理论基础,并以与氧谱线波长相近的氩谱线为参考,推导得出了对应于这 3 种模型的原子氧密度表达式。

(4) 稳态日冕模型得到的原子氧通量,约为 Kapton 质量损失法的 77.5%;Hadaway 模型的结果为 Kapton 质量损失法的 66.5%;局域热平衡模型结果仅为 Kapton 质量损失法的 1/3。相比之下,在本设备中应用稳态日冕模型来进行测量,其结果更接近真实值。

参 考 文 献

- [1] Silverman E M. Space environmental effects on spacecraft: LEO materials selection guide [R]. NASA CR-4661, 1995.
- [2] Ferguson D C. The energy dependence and surface morphology of Kapton degradation under atomic oxygen bombardment[R]. N84-34468, 1984.
- [3] Carruth M R, de Haye R F, Norwood J K, et al. Method for determination of neutral atomic oxygen flux[J]. Review of Scientific Instrument, 1990, 61(4): 1211-1217.
- [4] Elias L, Ogryzio E A, Schiff H I. The study of electrically discharged oxygen by means of an isothermal calorimetric detection[J]. Canada Journal of Chemistry, 1959, 37: 1680-1689.
- [5] Harris I L, Chambers A R, Roberts G T. Result from the space technology research vehicle 1a atomic oxygen experiment[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1998, 35(5): 647-652.
- [6] Ketsdever A D, Wearer D P, Muntz E P. The production of energetic atomic beams via charge exchange for the simulation of the low-earth orbit environment[R]. AIAA 96-0225, 1996.
- [7] Gabriel S B, Osborne J J, Robert G T, et al. Development of a renewable atomic oxygen sensor for low earth orbit[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1998, 35(3): 413-415.
- [8] Satchell J. Atomic oxygen detector[J]. Superconductor Science and Technology, 1993(6): 379-380.
- [9] Mewhirter R W P. Spectral intensity[M]//Huddleston R H, Leonard S L. Plasma diagnostic techniques. New York: Academic Press Inc, 1965: 201-264.
- [10] Hadaway J B. Atomic oxygen task: final report[R]. NASA CR-202795, 1997.
- [11] Chen F F. Electric probes[M]//Huddleston R H, Leonard S L. Plasma diagnostic techniques. New York: Academic Press Inc, 1965: 113-200.
- [12] 沈志刚,赵小虎,陈军,等. 灯丝放电磁场约束型原子氧效应地面模拟试验设备[J]. 航空学报,2000,21(5): 425-430.
Shen Zhigang, Zhao Xiaohu, Chen Jun, et al. Ground-based atomic oxygen effects simulation facility with the filament discharge and bound of magnetic field[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(5): 425-430. (in Chinese)
- [13] 多树旺,李美栓. 利用 Ni 催化型探测器测量原子氧密度[J]. 金属学报,2004,40(8): 791-794.
Duo Shuwang, Li Meishuan. Measurement of atomic oxygen density by a Ni catalytic probe[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(8): 791-794. (in Chinese)
- [14] Vesel A, Mozetic M. Behaviour of catalytic probe during surface activation of polyether sulphone[J]. Vacuum, 2001, 61: 373-377.
- [15] Balat M, Czerniak M, Ferriere A, et al. Experimental study of oxygen catalytic recombination on ceramic materials using a thermal approach[C]//Guyenne T D. Proceedings of the 6th International Symposium on Materials in a Space Environment, ESTEC. 1994: 135-140.
- [16] Wiese W L, Smith M W, Glennon B M. Atomic transition probabilities, Volume I: hydrogen through neon [S]. Washington: National Bureau of Standards, 1966.
- [17] Wiese W L, Smith M W, Glennon B M. Atomic transition probabilities, Volume II: sodium through calcium [S]. Washington: National Bureau of Standards, 1969.
- [18] Schoenberg K F. Pulsed electrostatic probes as a diagnostic for transient plasmas[J]. Review of Scientific Instrument, 1978, 49(10): 1377-1383.
- [19] 钱振型. 固体电子学中的等离子体技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 1987.
Qian Zhenxing. Plasma technology in solid electronics [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1987. (in Chinese)

(责任编辑:蔡斐)