

低地球轨道环境中原子氧在航天器表面防护材料上的反应-扩散模型

陈来文*, 王靖华, 李椿萱

北京航空航天大学国家计算流体力学实验室, 北京 100191

* E-mail: lwchen@buaa.edu.cn

收稿日期: 2008-06-30; 接受日期: 2008-10-24

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10572016)

摘要 基于过热原子氧撞击硅表面, 在超薄氧化区产生低扩散垒与反应垒的部分阴性原子氧离子及其相应的电场和映像势致扩散增加等特点, 通过变扩散系数及变反应率常数途径, 完善 Almeida-Goncalves-Baumvol (AGB) 模型. 据此, 模拟了硅氧化膜的演化, 与 Tagawa 等人的结果拟合显示, 理论曲线与实验数据吻合; 并浅析了扩散系数、反应率常数、衰减长度及调节参数等与原子氧的平动能、通量、温度以及切向通量等的相关性. 模拟结果初步证实, 本文构架的反应-扩散理论模型合理, 可为 LEO 环境中抗原子氧防护膜厚度提供评估手段.

关键词

过热原子氧
硅
反应-扩散方程
氧化厚度
数值模拟

空间环境具有气压极低, 温度的极端变化(约几百度的温差), 以及气体中各类原子或分子的数密度低的特点; 除中性气体外, 空间内还存在各类型的带电粒子以及复杂的电磁辐射效应; 此外, 空间中还充斥着陨石尘和人造碎片等物体. 所有这些因素以不同的方式引起航天器材料的特性变化, 或剥蚀, 乃至破坏, 从而严重影响航天器的性能稳定性、安全与寿命. 空间环境的特征可因轨道高度的不同而呈现不同的主导因素, 对航天器的影响也不同.

在 200~700 km 低地球轨道(LEO)环境中空间粒子的主要组分为原子氧(占 80%)和分子氮(占 20%). 且由于航天器的轨道速度大致为 8 km/s, 相当于入射原子氧的平动能为 5 eV, 因而撞击航天器的原子氧通量很高, 约为 $10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/(cm²·s). 原子氧是一种强氧化剂; 另一方面, 高平动能的原子氧与

航天器表面间的强有力碰撞更加剧物质表面的剥蚀氧化, 使航天器某些构件表面的高聚物薄膜受到侵蚀而剥落(溅蚀), 发生化学反应而变质. 此外, 因太阳紫外辐射给航天器表面材料的化学键提供能量, 也提高了原子氧与表面材料的反应能力. 为此, 美国 NASA-Johnson 中心 Leger 指出, LEO 环境原子氧对航天器表面材料的影响可能比紫外辐射和热真空更为严重^[1-3].

为避免航天器表面材料遭受原子氧撞击, 在其表面覆盖薄金属膜(如铝 Al)、半导体材料氧化防护膜(如二氧化硅 SiO₂, 氧化锡铟 ITO)或其他防护涂料(如二氧化锡 SnO₂). 聚酰亚胺(Kapton)或特氟珑聚四氟乙烯(FEP Teflon)等聚合物材料常用于太阳电池阵覆盖层结构, 当这些材料因直接暴露在 LEO 环境中, 被原子氧氧化, 生成挥发性产物而导致厚度逐渐减少,

引用格式: 陈来文, 王靖华, 李椿萱. 低地球轨道环境中原子氧在航天器表面防护材料上的反应-扩散模型. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39(8): 1431—1439
Chen L W, Wang J H, Lee C H, et al. A reaction-diffusion model for atomic oxygen interacting with spacecraft surface protective materials in low earth orbit environment. Sci China Ser E-Tech Sci, 2009, 52(4): 1125—1134, doi: 10.1007/s11431-009-0094-4

譬如聚酰亚胺在此环境中暴露15年, 失去 1.2 mm 的厚度, 远高于 0.05 mm 的理想厚度. 原子氧致聚合物表面退化降低了热控层的性能, 因此, 为免受原子氧的侵蚀, 需要在聚合物表面附着防护膜, 确保正常的材料太阳能吸收率与热发射度^[4-6].

防护膜的技术要求之一是合理的膜厚度. 一方面, 防护膜需足够厚, 以免基底材料因原子氧扩散而氧化; 另一方面, 必须足够薄, 以致不影响基底材料的热力学性能^[5,6]. 可见, 就原子氧通过防护膜, 到达聚合物表面, 氧化引起热控覆盖层退化而言, 预知防护膜厚度是一个重要的设计指标. 为此, 必须估算 LEO 环境中阻止原子氧扩散至聚合物表面的防护膜最小厚度^[7].

测定原子氧扩散长度的直接方法为, 将各种厚度的防护膜暴露于具有不同原子氧能量、通量、以及温度的飞行环境中; 显然, 这是不切实际的. 而行之有效的方法是, 基于地面模拟实验或/和数值模拟估算扩散长度, 并与已有飞行试验数据比较, 验证所得结果的可靠性.

有关原子氧在硅表面反应与扩散的地面模拟实验, 始于 20 世纪 80 年代, 迄今日本和美国已组建了较为完善的实验系统^[4-10]. 数值模拟开展较晚, 基于 Deal 与 Grove 建立的硅热氧化的线性-抛物线律, 即 Deal-Grove(D-G)模型^[11], 1990 年 Bhola 等人^[8]报道了 SiO₂ 厚度的演化, 即原子氧在 SiO₂ 防护膜扩散长度的时间相关性.

然而, 源自氧化剂为分子氧的数据表明, 对于氧化厚度约小于 20 nm 的薄氧化区, D-G 模型不适用^[12-15]; 为此, de Almeida 等人^[3]放弃了 D-G 模型的初始氧化厚度、稳态区以及锋面(sharp interface)氧化等要求的概念, 假设在有限厚度的扩散体积内, 硅与扩散的氧分子间发生反应; 忽略了超薄区的电场对扩散阴离子的影响, 视扩散系数及反应率常数与时间空间无关, 从而构造了常扩散系数与常反应率常数动力学模型(AGB 模型), 成功地模拟了硅表面氧化膜的热生长^[13]. 然而, 本项工作计算结果显示, 当下节给出的衰减长度 L_0 为零时, AGB 模型不适于模拟 4.6 eV 及 3.6 eV 的过热原子氧在硅表面上反应-扩散过程(如图 4 曲线 1 和 2). 迄今为止, 仍无法诠释薄(尤其超薄)区的氧化机制; 根源在于, 该区的氧化过程包

括附着、混入、扩散、反应及其耦合等; 控速环节因电子传递, 氧化剂捕获电子引起其电荷态变化而更难以确定^[16].

本文尝试基于 AGB 模型, 结合 LEO 环境中原子氧具有高度活泼性与高平动能等化学物理特性, 构造过热原子氧在硅表面上反应-扩散方程, 模拟硅氧化膜厚度的生长. 据此, 提供初步评估防护膜最小厚度的途径.

1 理论模型

如上所述, 对于过热原子氧与硅表面间相互作用, AGB 模型存在局限性, 这源于在超薄氧化区, AGB 模型忽略了阴性氧离子的扩散-反应作用. 产生离子的机制如下.

一方面, 对于系统 Si/SiO₂/O₂, 实验与理论结果表明, 在 Si/SiO₂ 界面与 SiO₂ 表面间存在电位降 0.64 V^[17-20]; 另一方面, 原子氧的电子亲和力强于分子氧的电子亲和力. 因此, 吸附原子氧的受主能级低于硅的费米能级, 在表面出现电子陷阱, 表面附近源自如下 3 个途径的电子从硅经 SiO₂ 氧化层传递给吸附原子氧^[21-24].

第一, 过热原子与表面间相互作用的能量耗散机制. 高平动能原子氧撞击硅表面, 能量调剂系数为 0.9^[25]; 虽然从附录 A 可见^[26], 传递给表面的能量, 几乎未改变硅表面温度, 却在表面形成局部过热(hot spot)^[27,28], 除通过声子激发耗散能量外, 还基于载流子激发耗散能量, 并诱导电子从表面发射, 而发射率与能量传递有关^[29-31].

第二, 基于电子热发射模型(thermionic emission model)的机制, 鉴于原子氧的 90% 平动能传递给表面, 来自硅的价带(4.25 eV)、导带(3.15 eV)以及内禀费米能级(3.7 eV)的电子可进入 SiO₂ 的导带^[32].

第三, 量子隧道效应^[21-24,33].

因此, 部分中性原子氧捕获电子, 成为阴性离子. 为保证材料电中性, 在表面超薄氧化区建立的电场阻止了电子向外移动, 却有助于这些离子向内扩散以及硅氧化, 这是 Mott-Cabrera 机理^[24,34,35]; 与表面存在阴性离子对应, 因不同介质的介电常数各异, 在超薄氧化区的 Si/SiO₂ 界面附近, 存在的映像相互作用势有利于阴性离子向内扩散, 这是构建 Stoneham-Tasker

模型^[34~36]的基础; 这些阴离子本身扩散活化能及反应垒比中性原子氧低^[37]. 因此, 在超薄区的硅初始氧化阶段, 氧化剂的扩散系数与反应率常数可视为变量.

在较厚氧化层中电子传递虽存在, 却可忽略^[36], 即中性原子氧主导了反应-扩散过程. 在超薄氧化区, 存在原子氧负离子浓度的厚度相关性, 即该离子浓度衰减长度 L_0 . 与扩散系数的浓度相关性类似^[38], 在此, 假定氧化剂扩散系数 $D(x)$ 与反应率常数 $k(x)$ 遵循如下表达式,

$$D = \begin{cases} D_0 \exp(\xi(L_0 - x)/L_0), & x \leq L_0, \\ D_0, & x > L_0, \end{cases} \quad (1)$$

$$k = \begin{cases} k_0 \exp(\xi(L_0 - x)/L_0), & x \leq L_0, \\ k_0, & x > L_0, \end{cases} \quad (2)$$

其中, x 为氧化生长方向坐标, D_0 为常扩散系数, k_0 为常反应率常数, ξ 为调节参数. L_0 , D_0 , k_0 以及 ξ 均由拟合实验数据确定.

需要说明的是, 当 $x \leq L_0$ 时, 氧化剂除中性原子氧外, 还有阴离子原子氧离子. 由于难以确定两者间的比例, 分辨各自的扩散系数与反应率常数, 因此, 在构建模型方程时基于等效形式, 未加区分地称为原子氧.

考虑上述因素, 推广 AGB 模型的适用范围, 以期表象过热原子氧与硅间相互作用. 假设硅氧化膜的生长为一种反应-扩散过程, 向内扩散的原子氧与硅反应, 氧化膜随之产生. 给定原子氧在二氧化硅中的扩散系数如(1)式, 原子氧与硅间的反应率常数如(2)式, 气相中原子氧的压强, 则可得到氧化膜生长动力学方程. 对于一维情况, 即硅表面暴露于原子氧, 二氧化硅膜沿垂直该表面方向生长, 其反应-扩散方程可写成,

$$\frac{\partial \rho_O}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho_O}{\partial x} \right) - k \rho_O \rho_{Si}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{Si}}{\partial t} = -k \rho_O \rho_{Si}, \quad (4)$$

其中, $\rho_i = c_i / c_{Si}^{\text{bulk}}$ 为固相中介质 i 的相对浓度 ($i=O, Si$), 以单晶硅中 Si 的浓度 c_{Si}^{bulk} 归一化单位体积内的原子数 c_i 为单位. 因此, 可由密度函数 $\rho(x, t)$ 表征任意时刻任何介质的态, 其中 x 为沿增长方向的坐标,

$x=0$ 表示样品自由表面, t 为氧化时间.

显然, 方程(3)和(4)为一耦合非线性偏微分方程组, 其中, 方程(3)描述原子氧扩散进入硅原占有的空间、且当 ρ_O 与 ρ_{Si} 均非零时发生的反应, 方程(4)则仅表明 Si 转变为 SiO_2 . 实验结果分析表明, 氧化硅中部分硅来自 Si 的反扩散^[39,40], 起次要作用; 此外, 在 SiO_2 中 Si^+ 比分子氧的扩散系数低 9~14 个数量级^[41]. 故, 在此不予计入 Si 的反扩散, 即

$$\rho_{SiO_2}(x, t) = 1 - \rho_{Si}(x, t). \quad (5)$$

假设初始时刻纯 Si 表面暴露于定压的原子氧环境中, 则初始条件和边界条件分别为

$$\rho_{Si}(x, 0) = 1, \quad \forall x \geq 0, \quad (6)$$

$$\rho_O(0, t) = c_{\text{gas}} f_v / c_{Si}^{\text{bulk}} = p_0, \quad \forall t \geq 0, \quad (7)$$

其中, c_{gas} 为气相中原子氧的浓度, f_v 表征在单位体积的 SiO_2 中原子氧可进入的自由体积^[42], p_0 表示在样品表面可扩散进入 SiO_2 中的原子氧相对浓度(即 Henry 定律).

在一维问题中硅氧化厚度定义为对 SiO_2 的密度函数沿生长方向积分^[13], 于是有

$$\chi(t) = \int_0^\infty \rho_{SiO_2} dx = \int_0^\infty (1 - \rho_{Si}) dx. \quad (8)$$

2 无量纲模型方程

利用无量纲变量

$$\tau = k_0 t, \quad (9)$$

$$u = \sqrt{k_0 / D_0} x, \quad (10)$$

并定义

$$\phi_i(u, \tau) = \rho_i(x, t),$$

$$a(u) = a(x) = \begin{cases} \exp(\xi(L_0 - x)/L_0), & x \leq L_0 \quad (\text{即 } u \leq u_0, u_0 = \sqrt{k_0 / D_0} L_0), \\ 1, & x > L_0 \quad (\text{即 } u > u_0), \end{cases}$$

模型方程(3)与(4)的无量纲形式分别为

$$\frac{\partial \phi_O}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial u} \left(a \frac{\partial \phi_O}{\partial u} \right) - a \phi_O \phi_{Si}, \quad (11)$$

$$\partial \phi_{Si} / \partial \tau = -a \phi_O \phi_{Si}. \quad (12)$$

相应的初始条件和边界条件为

$$\phi_{\text{Si}}(u, 0) = 1, \forall u \geq 0, \quad (13)$$

$$\phi_{\text{O}}(0, \tau) = c_{\text{gas}} f_v / c_{\text{Si}}^{\text{bulk}} = p_0, \forall \tau \geq 0. \quad (14)$$

可见, 在给定 u_0 与 ξ 的条件下, 通过表达式(11)~(14)可由单个参数 p_0 描述不同的动力学过程.

与(8)式对应的无量纲氧化厚度表为

$$\chi(\tau) = \int_0^\infty \phi_{\text{SiO}_2}(u, \tau) du = \int_0^\infty (1 - \phi_{\text{Si}}(u, \tau)) du. \quad (15)$$

该式表明, 氧化生长动力学 $\chi(\tau)$ 完全取决于 $\phi_{\text{Si}}(u, \tau)$. 鉴于后者的演化源自方程(11)与(12), 故 $\chi(\tau)$ 亦由单参数 p_0 确定.

3 基于无量纲模型方程标度性质的数值解

上节表述了 p_0 在氧化生长动力学中的作用, 下面依据文献[13, 15], 对于给定 u_0 与 ξ , 给出与 p_0 相关的无量纲模型方程的标度性质.

令 $p_0^{(2)} = \alpha p_0^{(1)}$, 且 $p_0^{(1)} < 0.1$, $p_0^{(2)} < 0.1$, 则下列关系式近似地成立^[13,15]:

$$\begin{cases} \phi_{\text{O}}^{(2)}(u, \tau) = \alpha \phi_{\text{O}}^{(1)}(u, \alpha\tau), \\ \phi_{\text{Si}}^{(2)}(u, \tau) = \phi_{\text{Si}}^{(1)}(u, \alpha\tau), \\ \chi^{(2)}(\tau) = \chi^{(1)}(\alpha\tau). \end{cases} \quad (16)$$

迄今, 虽无法基于解析方法证明此标度律^[15], 但通过 Crank-Nicolson 格式的数值解得到证实(如图 1~3). 因此, 对应于不同 p_0 值($p_0 < 0.1$)的理论曲线可约化为单理论曲线.

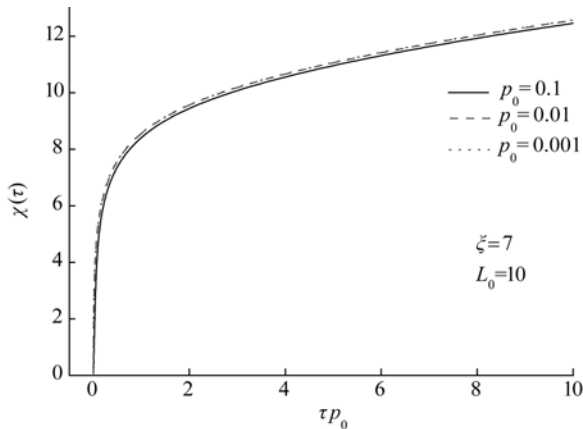


图 1 对应于不同的 p_0 值, 由无量纲方程给出的理论曲线

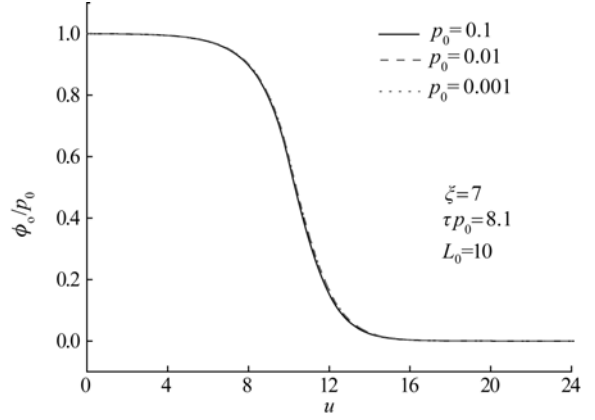


图 2 对应于不同 p_0 值而相同 τp_0 值的原子氧浓度分布

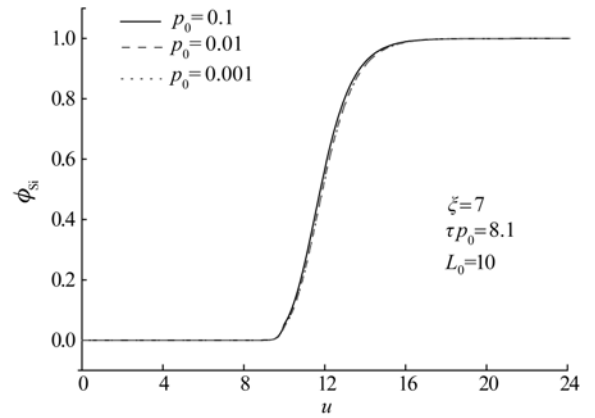


图 3 对应于不同 p_0 值而相同 τp_0 值的 Si 浓度分布

4 拟合地面模拟实验数据

为了验证模型的可靠性, 将理论曲线与实验数据比较. 鉴于样品表面常存在厚度约 2 nm 或更小的自然氧化层, 因此, 就某个实验而言, 假设自然氧化厚度 x_0 对应的氧化时间为 t_0 , 则理论曲线与实验数据的拟合过程如下^[13].

1) 确定的 $p_{0\text{th}}$ 值 ($p_{0\text{th}} < 0.1$)、 u_0 及 ξ , 数值求解初边值问题((11)~(14)式), 由(15)式获得氧化增长的理论曲线.

2) 理论数据 ($\chi_{\text{th}}, \tau_{\text{th}}$) 与实验数据 ($\chi_{\text{ex}}, t_{\text{ex}}$) 的关系式为

$$\begin{cases} \chi_{\text{ex}} = \chi_{\text{th}} \sqrt{D_0/k_0}, \\ t_{\text{ex}} = \tau_{\text{th}} p_{0\text{th}} / (k_0 p_{0\text{ex}}) - t_0. \end{cases} \quad (17)$$

3) 选择 2 个实验点 ($\chi_{\text{ex}}^{(1)}, t_{\text{ex}}^{(1)}$) 和 ($\chi_{\text{ex}}^{(2)}, t_{\text{ex}}^{(2)}$), 设第一点对应于较大的氧化时间, 选择第一个实验点

对应的第一个理论点 $(\chi_{th}^{(1)}, t_{th}^{(1)})$.

4) 由(17)式的第 1 个方程, 拟合第 1 个理论点与第 1 个实验点, 得到 $\sqrt{D_0/k_0}$ 的值; 并由 $\sqrt{D_0/k_0}$ 的值及第 2 个实验点, 利用(17)式的第 1 个方程, 获取第 2 个理论点的厚度值, 从而根据理论曲线确定第 2 个理论点.

5) 由(17)式的第 2 个方程, 这 2 个实验点与相应的 2 个理论点相关, 确定 $p_{0th}/(k_0 p_{0ex})$ 和 t_0 的值.

6) 据 $\sqrt{D_0/k_0}$, $p_{0th}/(k_0 p_{0ex})$ 及 t_0 的值, 重新标度理论曲线, 得出与实验数据拟合的曲线.

7) 重新选择第 1 个理论点, 重复步骤 4)~6).

8) 选择另 2 个实验点, 重复步骤 3)~7).

9) 变换 u_0 与 ξ , 重复步骤 1), 3)~8), 直到给出最佳的拟合曲线为止.

基于上述方法与文献[10]的实验数据, 可给出以下硅氧化膜厚度生长的原子氧平动能 K_{AO} 、通量 F_{AO} 、温度 T_{AO} 以及切向通量 F_T 等相关性的拟合曲线图 4~7 及其扩散系数、反应率常数、衰减长度及调节参数等参数表 1~4(图、表中 θ_i 表示入射角).

5 结果与讨论

由图 4~7 可见, 理论曲线与实验数据吻合, 从表 1~4 可定性分析氧化厚度的如下 4 种相关性.

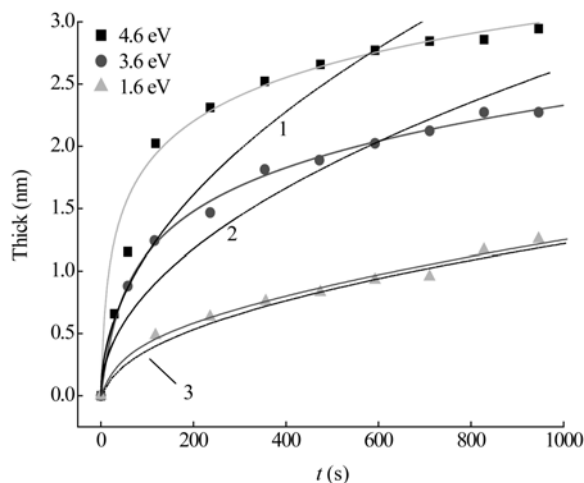


图 4 能量相关性

虚线和实线分别对应扩散系数、反应率常数为常数和变量的算例. $\theta_i = 0^\circ$, $T_{AO} = 297$ K, $F_{AO} = 1.4 \times 10^{15}$ atoms/(cm²·s)

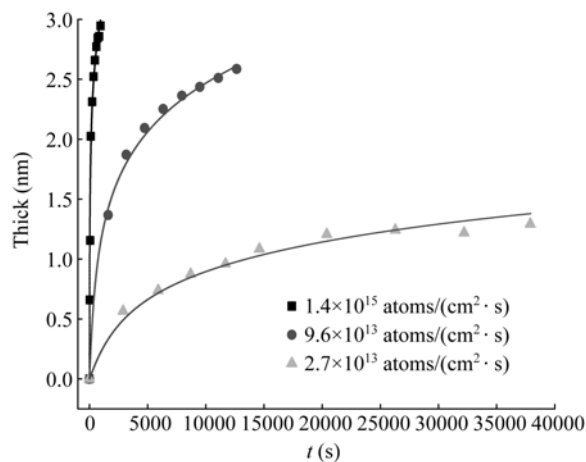


图 5 通量相关性

$K_{AO} = 4.6$ eV, $\theta_i = 0^\circ$, $T_{AO} = 297$ K

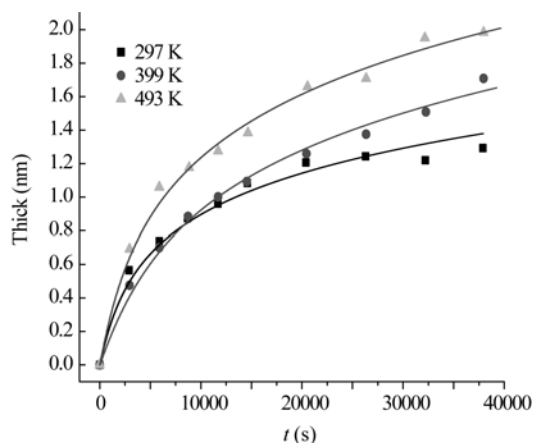


图 6 温度相关性

$F_{AO} = 2.7 \times 10^{13}$ atoms/(cm²·s), $K_{AO} = 4.6$ eV, $\theta_i = 0^\circ$

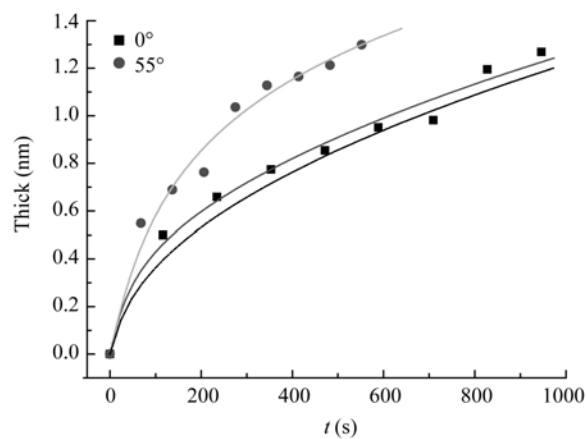


图 7 切向通量相关性

入射角为 0° 和 55° 对应的能量、通量分别为 1.5 eV, 1.4×10^{15} atoms/(cm²·s) 和 4.6 eV, 2.4×10^{15} atoms/(cm²·s), $T_{AO} = 297$ K

表 1 平动能相关性

K_{AO} (eV)	p_0	k_0 (s^{-1})	D_0 ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	k_s (s^{-1})	D_s ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	ξ	u_0	L_0 (nm)
4.6	7.52×10^{-16}	2.80701×10^{10}	4.15985×10^{10}	3.75009×10^{14}	5.55745×10^{14}	9.5	4	4.86942
3.6	8.51×10^{-16}	1.13928×10^{11}	5.00817×10^{11}	7.57783×10^{13}	3.33114×10^{14}	6.5	1.5	3.14496
1.6	1.28×10^{-15}	1.56×10^{12}	4.97×10^{11}	5.16×10^{13}	1.64×10^{13}	3.5	1	0.56482
1.6	1.28×10^{-15}	6.61×10^{13}	5.90×10^{11}	6.61×10^{13}	5.90×10^{11}	0	0	0

表 2 通量相关性

F_{AO} (atoms $\cdot$ cm $^{-2} \cdot$ s $^{-1}$)	p_0	k_0 (s^{-1})	D_0 ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	k_s (s^{-1})	D_s ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	ξ	u_0	L_0 (nm)
1.40×10^{15}	7.52×10^{-16}	2.80701×10^{10}	4.15985×10^{10}	3.75009×10^{14}	5.55745×10^{14}	9.5	4	4.86942
9.60×10^{13}	5.16×10^{-17}	1.53139×10^{11}	3.40027×10^{11}	1.01859×10^{14}	2.26166×10^{14}	6.5	2.5	3.72523
2.70×10^{13}	1.45×10^{-17}	1.81795×10^{11}	4.14731×10^{10}	7.33412×10^{13}	1.67314×10^{13}	6	5	2.38816

表 3 温度相关性

T_{AO} (K)	p_0	k_0 (s^{-1})	D_0 ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	k_s (s^{-1})	D_s ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	ξ	u_0	L_0 (nm)
297	1.45×10^{-17}	1.81795×10^{11}	4.14731×10^{10}	7.33412×10^{13}	1.67314×10^{13}	6	5	2.38816
399	1.45×10^{-17}	7.37136×10^{10}	3.61097×10^{10}	2.97382×10^{13}	1.45677×10^{13}	6	5.5	3.84947
493	1.45×10^{-17}	8.34428×10^{10}	4.00197×10^{10}	5.55013×10^{13}	2.66188×10^{13}	6.5	6	4.15522

表 4 切向通量相关性

θ_i ($^\circ$)	p_0	k_0 (s^{-1})	D_0 ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	k_s (s^{-1})	D_s ($nm^2 \cdot s^{-1}$)	ξ	u_0	L_0 (nm)
0	1.32×10^{-15}	6.43×10^{13}	6.04×10^{11}	6.43×10^{13}	6.04×10^{11}	0	0	0
0	1.32×10^{-15}	3.82×10^{12}	4.30×10^{11}	4.65×10^{13}	5.24×10^{12}	2.5	1.5	0.50349
55	2.85×10^{-17}	3.27627×10^{11}	1.02995×10^{11}	9.76643×10^{14}	3.07023×10^{14}	8	7.5	4.20512

5.1 平动能相关性

从表 1 可见, L_0 , D_s (即 $x=0$ 时的扩散系数)、 k_s ($x=0$ 时的反应率常数)以及 ξ 随平动能减少而降低. 其原因在于: 每个入射粒子的载流子激发绝对产额 Y (absolute yield)定义为载流子产生率 G 与入射粒子通量 F 之比, Y 随着碰撞间能量传递 ΔE 的增加而增大^[30,31], 其表达式分别为

$$Y = G/F, \tag{18}$$

和

$$Y = 2V_n \left(2\pi m^* k_B T_{\text{eff}} / h^2 \right)^{3/2} \exp \left[-E_{\text{bg}} / (k_B T_{\text{eff}}) \right],$$
$$T_{\text{eff}} = \Delta E / (3nk_B), \tag{19}$$

其中, V_n 为局部过热区的体积, m^* 为等效载流子质量, k_B 为玻尔兹曼, T_{eff} 为局部过热区的等效温度, h 为普朗克常数, E_{bg} 为带隙, n 表示参与电子平衡的原子等效数(即局部过热区中的等效原子数). 因此, 入射能量越低, 表面吸收的能量越少, 降低了局部过热区的等效温度^[27], 相应地减小了表面材料的电子发射率,

导致阴性原子氧离子相对浓度下降. 如图 4 所示, 对于能量为 1.6 eV, 通量为 1.4×10^{15} atoms/(cm $^2 \cdot$ s) 的原子氧束, 本文理论模型的拟合曲线渐近 AGB 模型的拟合曲线 3 ($L_0=0$). 这意味, 所建立的模型退化为 AGB 模型.

5.2 通量相关性

根据表 2, 通量降低, L_0 , D_s , k_s 及 ξ 等系数变小. 这归咎于依据(19)式, 绝对产额与入射粒子通量的大小无关. 当入射粒子的能量不变而通量减弱时, 从定义(18)式可知, 载流子产生率变小^[30]. 因而减小了载流子激发态总数以及阴性原子氧离子相对浓度.

5.3 温度相关性

基于表 3, 除温度为 297 K 外, D_s 与 k_s 随温度升高而增大, 依据电子热发射模型, 温度的提高导致电子通量的增加, 阴性原子氧离子相对浓度增多^[32]. 从图 6 可见, 温度为 297 K 时, 在氧化初始阶段, 实验数据出现异常, 其中原因在现阶段尚无法解释, 尚需积累

更多的实验数据以开展深入研究.

5.4 切向通量相关性

表 4 中两状态的法向通量近似, 但 L_0 , D_s , k_s 及 ξ 等系数随切向通量增加而增大. 其缘由如下: 1) 对于过热入射粒子与固体表面间的相互作用, 粒子的转向点处于相互作用势的排斥部分. 入射粒子感应表面结构的原子尺度(即表面微观不平度), 发生结构散射^[43-45]. 2) 表面不平度因初始原子氧与硅间在表面的化学反应及随后过热原子氧对氧化表面的碰撞而增大, 在表面出现非弹性散射^[5,6]. 在此情况下, 导致了切向动量的非守恒性, 部分切向动量转化为法向动量, 其本质与上述的平动能相关性一致.

值得注意的是, 从表 1~4 可见, 扩散系数比文献[10]的(490~1020 nm²/min)至少高 9 个数量级. 其根源在于, 该文献作者未能区分氧化物中氧化剂的平衡浓度 C^* 与 SiO₂ 单位体积中氧化剂粒子总数的物理概念, 在利用 D-G 模型时视为等同. 基于 D-G 模型, 文献[8]得到的扩散系数 5×10^9 nm²/s 比本文的最少低 1 个数量级. 其原因首先是 D-G 模型不适用薄氧化区; 其次该文仅粗略地估算了值 C^* ; 此外, 也未计入高平动能原子氧撞击表面产生电子传递影响, 即阴性原子氧离子的形成. de Almeida 等人的计算结果表明, 扩散系数随样品表面氧化剂相对浓度的降低而增高^[13], 这种相关性是本文获得高扩散系数的根据.

此外, 文献[6]引用 Ohno 和 Yates 的工作^[46], 否定了 Mott-Cabrera 机理对氧化的作用, 这与 Stoneham 等人的观点矛盾^[35,36]. 实际上, Ohno 与 Yates 强调的是表面导电对氧化的影响. 在超薄氧化区, 阴性原子氧离子的出现与扩散导致了扩散系数与反应率常数的增大.

由表 1 和 4 及相应图 4 的曲线 3 和图 7 的虚线可知, 当 L_0 为 0 时, 可用 AGB 模型拟合 1.6 eV 以及 1.5 eV 原子氧的实验数据. 可推断, L_0 与氧化剂离子浓度有关, 而其表象式需进一步探讨和研究, 这种相关性也有助于确定 ξ .

6 结论

基于过热原子氧与固体表面间相互作用, 在超薄氧化区产生了载流子激发及电子传递, 从而导致原子氧负离子的形成. 本文引入该因素确定了在该区中氧化剂快速扩散-反应的机制, 并给出了变扩散系数及变反应率常数表达式, 推广了 AGB 模型的应用范围. 据此, 模拟了硅氧化膜生长. 与 Tagawa 等人的结果拟合显示, 理论曲线与实验数据吻合; 并估算了扩散系数、反应率常数、衰减长度及调节参数, 浅析了它们与原子氧的平动能、通量、温度以及切向通量等的相关性. 模拟结果初步表明, 本文量化超薄氧化区中快速扩散-反应机制的方法合理, 相应的反应-扩散模型可靠, 可为 LEO 环境中预估航天器表面抗原子氧的防护膜厚度提供方法.

参考文献

- 1 Peters P N, Linton R C, Miller E R. Reacts of apparent atomic oxygen reactions on Ag, C, and Os exposed during the shuttle STS-4 orbits. *Geophys Res Lett*, 1983, 10(7): 569—571 [\[DOI\]](#)
- 2 Leger L J, Visentine J T, Kuminecz J F. Low earth orbit atomic oxygen effects on surfaces. AIAA-84-0548, 1984
- 3 Leger L J. Oxygen atomic reaction with shuttle materials at orbital altitudes. NASA TM-58246, 1982
- 4 Bhola N D. The Effects of Atomic Oxygen on Space Coatings. USA: The Graduate College in the University of Nebraska, 1990
- 5 Kisa M. Silicon Oxidation by Atomic and Molecular Oxygen. Dissertation of Masteral Degree. USA: University of Pittsburgh, 2004
- 6 Kisa M. Oxidation of Silicon and Germanium by Atomic and Molecular Oxygen. Dissertation for Doctoral Degree. USA: University of Pittsburgh, 2007
- 7 Tagawa M, Yokota K, Ohmae N, et al. Volume diffusion of atomic in α -SiO₂ protective coating. *High Perform Polym*, 1999, 12(1): 53—63
- 8 Bhola N D, Memarzadeh K, Julianto A, et al. Ellipsometric studies of the diffusion of atomic oxygen through silicon dioxide thin films. *AIAA J*, 1990, 28(6): 1065—1066 [\[DOI\]](#)
- 9 Kisa M, Li L, Yang J, et al. Homogeneous silica formed by the oxidation of Si(100) in hyperthermal atomic oxygen. *J Spacecraft Rockets*, 2006, 43(2): 431—435 [\[DOI\]](#)
- 10 Tagawa M, Yotota K, Ohmae N, et al. Oxidation properties of hydrogen-terminated Si(001) surfaces following use of a hyperthermal

- broad atomic oxygen beam at low temperatures. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(10): 6152—6156^[DOI]
- 11 Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J Appl Phys*, 1965, 36(12): 3770—3778
- 12 Athanassouli A, Ganetsos T, Klose F, et al. Morphology and oxidation kinetics of SiO₂ layers on silicon. *Semicond Sci Technol*, 2002, 17(1): 65—76^[DOI]
- 13 de Almeida R M C, Goncalves S, Baumvol I J R, et al. Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si. *Phys Rev B*, 2000, 61(19): 12992—12999^[DOI]
- 14 Roura P, Farjas J. Comment on “Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si”. *Phys Rev B*, 2006, 74(12): 127301-1—127301-4
- 15 de Almeida R M C, Gonçalves S, Baumvol I J R, et al. Reply to “comment on ‘dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si’”. *Phys Rev B*, 2006, 74(12): 127302-1—127302-3
- 16 Stoneham A M, Gavartin J L, Shluger A L. The oxide gate dielectric: Do we know all we should? *J Phys: Cond Matt*, 2005, 17(21): S2027—S2049^[DOI]
- 17 Jorgensen P J. Effect of an electric field on silicon oxidation. *J Chem Phys*, 1962, 37(4): 874—877
- 18 Collins F C, Nakayama T. Transport processes in the thermal growth of metal and semiconductor oxide films. *J Electrochem Soc*, 1967, 114(2): 167—171
- 19 Wolters D R, Zegers-van Duynhoven A T A. Kinetics of dry oxidation of silicon. I. Space-charge-limited growth. *J Appl Phys*, 1989, 65(12): 5126—5133^[DOI]
- 20 Wolters D R, Zegers-van Duynhoven A T A. Silicon oxidation and fixed oxide charge. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(1): 241—249^[DOI]
- 21 Mott N F. A theory of the formation of protective oxide films on metal, II. *Trans Faraday Soc*, 1940, 35: 472—483
- 22 Mott N F. A theory of the formation of protective oxide films on metal, III. *Trans Faraday Soc*, 1947, 43: 429—434
- 23 Carbera N, Mott N F. Theory of the oxidation of metals. *Rep Prog Phys*, 1948-1949, 12: 163—184
- 24 Fenlner F P. Low Temperature Oxidation. New York: John Wiley & Sons, 1986. 8—30, 148—162
- 25 Minton T K, Tagawa M, Nathanson G M. Energy accommodation in hyperthermal gas-surface collisions: Aerobraking in planetary atmospheres. *J Spacecraft Rockets*, 2004, 41(3): 389—396^[DOI]
- 26 Frank P I, David P D. Heat and Mass Transfer. New York: John Wiley & Sons, 2002. 907
- 27 Zeiri Y, Lucchese R R. Collision of hyperthermal atoms with a solid surface. I. Energy dissipation in the solid. *J Chem Phys*, 1991, 94(5): 4055—4061^[DOI]
- 28 Weiss P S, Amirav A, Trevor P L, et al. Hyperthermal gas-surface scattering. *J Vac Sci Technol A*, 1988, 6(3): 889—894^[DOI]
- 29 Amirav A, Lambert W R, Cardillo M J, et al. Electron-hole pair creation at a Ge(100) surface by ground-state neutral Xe atoms. *J Appl Phys*, 1986, 59(15): 2213—2215^[DOI]
- 30 Hsu J W P, Bahr C C, Felde A V, et al. Carrier excitation by hyperthermal Xe collisions at a Si(111): As surface. *Surf Sci*, 1992, 276: 200—204
- 31 Kovacs D A, Babkina T, Gans T, et al. Electronic excitation in metals through hyperthermal atoms. *J Phys D: Appl Phys*, 2006, 39(24): 5224—5229^[DOI]
- 32 Irene E A, Lewis E A. Thermionic emission model for the initial regime of silicon oxidation. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(10): 767—769^[DOI]
- 33 Mott N F. A theory of the formation of protective oxide films on metal. *Trans Faraday Soc*, 1939, 35: 1175—1177
- 34 Stoneham A M, Tasker P W. Image charges and their influence on the growth and the nature of thin oxide films. *Philos Mag B*, 1987, 55(2): 237—252
- 35 Sofield C J, Stoneham A M. Oxidation of silicon: The VLSI gate dielectric? *Semicond Sci Technol*, 1995, 10(3): 215—224^[DOI]
- 36 Torres V J B, Stoneham A M, Sofield C J, et al. Early stages of silicon oxidation. *Interf Sci*, 1995, 3(2): 133—141
- 37 Szymanski A M, Stoneham M A, Shluger A L. The different roles of charged and neutral atomic and molecular oxidising species in silicon oxidation from ab initio calculations. *Solid State Electron*, 2001, 45(8): 1233—1240^[DOI]
- 38 Crank J. The Mathematics of Diffusion. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 160—202
- 39 Tagawa M, Sogo C, Yokota K, et al. Oxidation of Si(001) with a hyperthermal O-atom beam at room temperature: Suboxide distribution

- and residual order structure. Appl Phys Lett, 2006, 88(13): 133512-1—133512-3
- 40 Tagawa M, Sogo C, Yokota K, et al. Synchrotron radiation photoelectron emission study of SiO₂ film formed by hyperthermal O-atom beam at room temperature. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(12): 8300—8304[DOI]
- 41 Schaeffer H A. Oxygen and silicon diffusion-controlled processes in vitreous silica. J Non-Cryst Solids, 1980, 38&39: 545—550[DOI]
- 42 Rigo S. Silica films on silicon. In: Barbottin G, Vapaille A, eds. Instabilities in silicon devices. Amsterdam: Elsevier, 1986. 5—100
- 43 Watanabe Y, Yamaguchi H, Hashinokuchi M, et al. Energy transfer in hyperthermal Xe-graphite surface scattering. Eur Phys J D, 2006, 38(1): 103—109[DOI]
- 44 Hurkmans A, Overbosch E G, Olander D R, et al. The trapping of potassium atoms by a polycrystalline tungsten surface as a function of energy and angle of incidence. Surf Sci, 1976, 54: 154—168
- 45 Hurkmans A, Overbosch E G, Los J. The trapping of K and Na atoms by a clean W(110) surface trajectory calculations. Surf Sci, 1977, 62: 621—638
- 46 Ohno S, Yates J T Jr. Electron impact effects on the oxidation of Si(111) at 90 K. J Vac Sci Technol A, 2005, 23(3): 475—479[DOI]

附录 A. 过热非反应性粒子与表面间相互作用的温度场.

研究过热原子氧与硅表面间相互作用的硅表面薄层温度场. 其一维热导方程可表示为

$$\begin{cases} \partial T / \partial \tau = \alpha_H \partial^2 T / \partial x^2 + A(x), & 0 < x < \infty, \\ T = T_\infty, & \tau = 0, \\ k_H \partial T / \partial x = q_0 - \varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4), \end{cases}$$

其中, T 为物体温度, T_∞ 为外界环境温度, τ 为时间, x 为坐标, k_H 为传热系数, α_H 为热扩散率, q_0 为热流密度 ($q_0 = \alpha_E EF$), α_E 为能量调节系数, E 为入射粒子能量, F 为入射粒子通量, ε 为发射率(黑度), σ 为 Stefan-Boltzmann 常数, $A(x)$ 为原子氧与硅的反应热.

为了初步估算硅表面薄层温度场, 不计入辐射换热 (即 $\varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4)$) 以及扩散-反应 (即原子氧与硅的反应热), 因此, 引入过剩温度, 采用分离变量法, 硅温度表达式为

$$T = T_\infty + (2q_0/k_H) \sqrt{\alpha_H \tau} \operatorname{ierfc}\left(x / \left(2\sqrt{\alpha_H \tau}\right)\right),$$

其中, $\alpha_H = k_H / (\rho c_p)$, ρ 为密度, c_p 为定压比热, $\operatorname{ierfc}(\mu)$ Gauss 为误差函数的一次积分.

对于通量为 $1.4 \times 10^{15} \text{ atoms}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 能量 4.6 eV 的原子氧撞击硅表面, 能量调节系数 0.9^[25], 因此, $q_0 = 9.2853 \text{ W/m}^2$.

根据文献[26], 在温度 $T_\infty = 297 \text{ K}$ 时, 硅的热物性参数约为

$$\rho = 2330 \text{ kg/m}^3, \quad c_p = 712 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}),$$

$$k_H = 148 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}), \quad \alpha_H = 89.2 \text{ m}^2/\text{s}.$$

从文献[10]可估算, $\tau_1 = 27.3 \text{ s}$, $x_1 = 0.67 \times 10^{-9} \text{ m}$. $\tau_2 = 54.6 \text{ s}$, $x_2 = 1.167 \times 10^{-9} \text{ m}$.

相应地, $T_1 \approx T_\infty + 3.49 \times 10^{-3} \text{ K}$; $T_2 \approx T_\infty + 4.49 \times 10^{-3} \text{ K}$.

可见, 表面薄层温度几乎没有变化.