

表面科学技术在空间的应用*

达道安 崔敬忠

(中国空间技术研究院兰州物理研究所 兰州 730000)

摘要 介绍了表面科学技术在空间的应用,内容包括航天器表面与空间环境的相互作用,空间材料表面改性,空间薄膜以及涂镀层技术.

关键词 空间,表面科学与技术

SURFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY APPLIED TO SPACE

Da Dao an Cui Jingzhong

(Lanzhou Institute of Physics, The Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000)

Abstract A review is given of the applications of surface science and technology to space, which include the interaction between the space environment and spacecraft surfaces, the surface modification of space materials, thin films and coating in space.

Key words space, surface science and technology

航天器在复杂的空间环境中工作,其技术性能的改善、工作寿命和可靠性的提高涉及到许多表面科学技术问题,如卫星姿态控制陀螺仪运动部件的润滑、抗磨损,火箭分离夹块和天线、太阳能电池展开机构的防冷焊,遥感卫星镜头光学增透膜、反射镜光学膜的镀制以及辐射致冷器、太阳能电池阵等功能表面在高真空、辐照、微流星和原子氧作用下的防护等,已成为航天器性能改善以及寿命和可靠性提高的重要制约因素.空间科学技术中涉及的表面问题大致包括两个方面的内容,首先是空间环境与航天器表面的相互作用,其次是为了适应空间环境而对空间材料和器件进行表面改性以及与此相关的防护技术.

空间环境与航天器表面相互作用包括空间中各种荷能粒子、真空和低温与航天器表面作用以及航天器对其附近局部环境的影响.空间材料表面改性包括离子、电子、光子以及等离子

体与材料表面的相互作用,从而使空间材料表面增强、耐摩擦和耐腐蚀以及抗辐照.表面改性除了传统的表面改性工艺之外,薄膜技术在表面改性中起着相当大的作用,如空间润滑薄膜、空间抗静电薄膜、空间光学薄膜以及航天器热控薄膜等.随着现代战争的发展,空间抗激光致盲薄膜也受到广泛的重视.

1 航天器与空间环境的相互作用

航天器长期运行在空间环境中,不断地与各种空间环境因素发生相互作用.在空间真空条件下,有机聚合物中的高、中分子量物质,吸附的水气、二氧化碳、溶剂和粘合剂等表现为材料出气和质量损失,质量损失和污染成为空间效应的重要因素.高温、氧化、紫外辐照和带电

* 1998 - 11 - 30 收到初稿,1999 - 03 - 01 修回

粒子辐射造成高分子材料分解、断链,对这一过程起显著的促进作用。高分子聚合物的出气、质量损失带来成分的变化,会引起材料性能的变化,例如,材料的弹性模量、强度、膨胀系数和断裂韧性变差,导致材料的硬化、脆化和龟裂,造成防护涂层的分裂、破裂等。而这一切的发生都是在表面或通过表面进行的。材料挥发出来的可凝性物质以随机方式沉积在冷的裸露表面上形成分子污染,引起敏感表面的性能改变,例如,使可见和红外光透过率降低,甚至失去能见度,影响热控涂层的吸收率/辐射率比值;降低太阳能电池输出;增加微波器件损耗,使线路板、继电器触点短路,造成电晕放电等。除了质损和污染外,空间环境中紫外辐照和粒子辐照对硅太阳能电池、热控涂层、复合材料等的性能有明显影响,可以使硅太阳能电池损伤、光电转换效率下降甚至完全失效,使热控涂层吸收率 ϵ_s 增大。粒子辐射还会使玻璃形成色心,造成某些波长范围内透过率损失。由于空气对紫外辐照引起的“色心”有“漂白作用”,所以真空-紫外辐照会影响材料表面在空间的行为。对于低轨道长寿命航天器来说,原子氧对裸露表面的危害比其他空间环境因素的影响都要大。这是因为,虽然在200—600km高度范围,原子氧的空间密度仅为 $(10^5-10^9)/\text{cm}^3$,但由于航天器以8km/s的速度飞行,迎风面的原子氧通量可达到 $10^{15}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,能量约5eV(相当于 $5 \times 10^4 \text{K}$ 的高温)。其中少数原子氧还处于1d激发态,有向材料表面输送附加能量的能力,该能量足以引起高分子材料断链并形成低分子物质。这些物质及其氧化物的挥发造成材料的剥蚀。此外,原子氧对航天器表面撞击产生辉光放电,造成材料表面开裂、龟裂和局部燃烧及熔化。太阳紫外线特别是真空紫外线与原子氧的共同作用增加了原子氧对一些材料的剥蚀效应。地球同步轨道的地磁亚暴环境和低轨道的极光电子环境会使航天器外表面充电。当场强超过击穿阈值时,将诱发放电。放电产生的瞬态电脉冲可能干扰数字电路正常工作,严重的放电可能损坏材料及器件。此外,表面带电会使污染量增加,

反过来又可能加剧充电。针对空间环境的特点,从航天工程的角度出发,国内首先进行了空间材料在各种地面模拟环境下的性能变化以及变化的机理研究,建立了空间材料在各种模拟空间环境因素作用下性能的数据库,为航天材料的选取和应用提供了重要的参考依据^[1];其次,针对空间环境各种因素对航天器的表面作用,采取相应的表面改性措施。

航天器表面与空间环境的作用是相互的。航天器在受到外部环境作用的同时,在飞行过程中对局部周围环境的作用也是明显的。研究发现,利用空间轨道分子屏可获得极高真空。由于它具有大的抽气速率,轨道分子屏主要用于出气率大而又需要极高真空环境(以及微重力)的科学实验或加工,比如用分子束外延生长半导体薄膜、超导薄膜。美国已把一个飞碟轨道分子屏送入太空,用来在空间加工高纯度半导体砷化镓材料。

国外进行的研究都是针对固定形状的轨道分子屏,这样限制了轨道分子屏的应用范围。我们在经过理论分析、数值计算后提出了可变翼轨道分子屏的概念。计算表明,自由飞行的分子屏加上可变翼后,轨道分子屏实验区的压力显著下降,压力分布随翼倾角的变化出现极小值,还使实验区的极高真空区域变大^[2]。对加可变翼平板型和半球型轨道分子屏的极高真空分布进行了理论分析和数值计算,计算表明,散射压力比入射压力小几个数量级;轨道高度为300km时,当分子屏的出气率为 $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,可变翼分子屏内大部分区域都能维持在 10^{-11}Pa 的真空度。带有放气源时,入射压力降低一个数量级,而散射压力升高了4—5个数量级,放气源以及分子屏的出气是制约分子屏内真空度的主要因素。

2 空间材料的表面改性

2.1 空间结构材料的表面改性

对材料表面改性是提高空间材料寿命和可靠性的必要手段。为了降低发射的成本,同时又

物理

保证结构的强度,空间结构材料大量采用比重小、强度高的碳纤维材料。但是碳纤维与空间原子氧的作用效应非常明显,为了延长其寿命,保持其强度,同时防止对其他部件的污染,对其表面进行改性就显得非常必要。碳纤维的表面改性主要是通过对其表面金属化来实现的,也可以对其表面进行强化处理。表面改性处理包括离子注入、电子辐照、激光熔覆和表面沉积薄膜进行覆盖等。近来的研究将硬质薄膜的范围进一步扩展,不仅有新的超硬薄膜材料出现,如金刚石, $c\text{-BN}$ 等薄膜。同时对超硬薄膜认识的概念也发生了变化,纳米材料的发现使得超硬薄膜不仅可通过材料的选取来获得,而且可控制材料晶粒或层状结构的尺寸到纳米量级来提高薄膜的性能^[3]。

2.2 摩擦和润滑部件的防冷焊处理

过渡金属硫化物,如 MoS_2 , WS_2 和 TaS_2 , 由于结构和电子组态的特殊性而具有很好的润滑性能。 MoS_2 薄膜以其良好的空间润滑性能在空间得到广泛的应用。影响其应用的主要因素是薄膜的结构和与衬底的附着力。一般空间润滑薄膜和基底之间都有一个明显的界面,容易引起膜层剥落。研究表明, Ni , Au 和聚四氟乙烯等掺杂和多层结构可以提高 MoS_2 薄膜的附着性能。在薄膜和基底两者之间增加金属过渡层,脉冲激光沉积 $\text{PbO} - \text{MoS}_2$ 薄膜可以在很大程度上提高磨损寿命,添加 Pb 也能起到一定的作用。通过离子束的作用也可以提高薄膜与基底的附着力。考虑到离子束的入射深度可采取两种方法进行离子注入,一种是将薄膜沉积到一定的厚度(500Å),是用低能(几百 keV)离子注入,然后再沉积到需要的厚度^[4];另一种方法是沉积薄膜后用高能(几十 MeV)离子轰击。近来对 MoS_2 掺 Ti 的研究表明,用改进的磁控溅射方法可以提高薄膜的硬度和润滑性能,沉积在硬薄层上的薄膜的性能可以进一步提高。 WS_2 的耐氧化和耐潮湿性能比 MoS_2 要好,研究离子注入对 WS_2 薄膜的作用也受到广泛重视。最近的研究显示,用能量为 2MeV 左右的 Ag^+ (剂量 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) 轰击 WS_2 薄膜可以明

显地提高薄膜的耐摩擦性能^[5]。总而言之,提高空间润滑薄膜的性能需要通过改进沉积方法和薄膜组分,以及通过各种能量离子改善薄膜结构与界面结构来达到。

2.3 抗辐照 SOI(silicon on insulator)技术

不仅航天器的表面受到空间环境的作用,其内部的电子器件还受到高能粒子的作用。随着现代集成电路密度的提高,降低单粒子效应对航天器的威胁显得非常重要而又迫切^[6]。基于 SOI 材料之上的集成电路可以有效地避免单粒子效应的发生,因其在航天、核系统以及红外空间传感器中的广泛应用前景而受到世界发达国家的普遍重视。在众多的 SOI 材料制备技术中,处于主导地位的两种技术是注氧隔离(SIMOX)和硅片键合与背面腐蚀(BESOI)技术。但 SIMOX 需要昂贵的高束流注氧专用机进行高剂量 O^+ 注入,以及专用退火炉来进行高温(1300 °C)长时间退火;BESOI 的背面均匀减薄困难,不适于制作薄型 SOI 材料。近年来发展起来的氢离子注入智能剥离技术(smart cut)结合了 SIMOX 与 BESOI 两种成熟工艺的优点并克服它们的不足,是一种更为理想的制备技术^[7]。

Smart cut 将 SIMOX 技术的注氧改成了注氢,降低了注入剂量,从而也缩短了注入时间,更重要的是减少了顶层硅的损伤。由热氧化形成的埋层较 SIMOX 技术中高剂量注氧形成的埋层质量高。特别是顶层硅与埋层界面平直完整,界面态密度低。与 BESOI 技术相比,smart cut 要求采用低温键合工艺,虽然增大了键合难度,但又不需要 BESOI 技术中困难细致的减薄工艺。

2.4 航天器表面空间静电防护

航天工程中,介质材料在某些方面是不可替代的,如太阳能电池盖片以及电缆外套等。当航天器遇磁层亚暴环境时,首先是介质表面被充电,当充电电位达到一定值时,就会发生击穿而放电。放电脉冲耦合进入电子系统时造成航天器故障。介质表面带电性能与表面结构有很大关系。从微观上讲,介质缺陷密度决定了其带电

能力.合适材料的选取和对其表面改性是避免其达到高电位的有效途径之一.防静电的简便实用的方法是在介质表面沉积导电薄膜.为了尽可能不影响材料表面的性能,一般导电膜是由透明导电膜组成,膜材料一般是ITO,IO和TO.考虑到被防护部分的功能,需要对薄膜的厚度和电阻率进行控制.实验表明,透明导电膜可以有效地防止静电对航天器的破坏^[8].

2.5 激光表面改性

激光具有优良的单色性、高指向性和高亮度.随着激光技术的不断发展,它在材料表面改性中发挥着越来越重要的作用.激光与材料表面的作用可以被局限在表面薄层中,这样既强化了材料的表面特性,又不会影响材料的体性能.激光表面改性可以用激光直接作用于材料表面,也可以在作用区域添加其他材料,包括喷粉、喷气、喷液、离子注入和涂层等.通过激光表面改性,材料的耐摩擦、耐高温和抗氧化能力都得到加强.

3 空间薄膜

3.1 航天器热控薄膜

航天器的热控大体上可分为主动式热控和被动式热控.前者是利用各种制冷和加热设备对航天器热场进行控制,后者是利用太阳光谱与物体红外辐射波长位置之间的差别,把薄膜前表面设计成对红外高发射,把后表面设计成对太阳光具有高反射、低吸收.这样可以把外部太阳光反射回外部空间,同时又可以把航天器内部产生的热发射到外部空间,从而实现热控.由于被动式热控不需要消耗能源,因此被广泛采用.一般热控薄膜的前表面以透明导电膜为主,后表面以金属膜占先,根据需要可用银膜或铝膜.衬底的不同可以使热控薄膜适合不同的场合.对热控涂层来说,它的性能取决于从表面0.3mm处这一厚度的光学性能.由于空间高能粒子具有很强的穿透力和很低的束流密度,因而它们对表面的影响很小.对表面光学性能影响最大的因素要数紫外辐照和低能电子以及低

能质子辐照^[9].

3.2 空间光学薄膜

空间光学系统涉及到很多表面界面问题.空间红外光学系统中,许多材料,如ZnS,ZnSe,CdTe等,机械强度较差,膜与衬底的附着力较差.由它们组成的红外增透膜系稳定性和可靠性较差.用离子束辅助沉积可以提高薄膜的致密性,增加膜和衬底的附着力^[10].金刚石薄膜由于结构特征决定了它光学透过率高,机械和热性能好,在空间光学、润滑和电子系统的热控制等方面有很好的应用前景^[11].但目前的制备方法对衬底的要求较高,引起的应力较大,限制了它在空间的应用.怎样降低沉积温度,提高晶体质量和与基底的界面特性是摆在目前的任务.

3.3 空间抗激光致盲薄膜

现代战争的发展对激光武器研究和防护提出了新的要求.地面大气的散射可以降低激光武器的威力,预计激光武器最先打击的目标应在空间,因此对航天器的防护是非常必要的.在所有的防护材料中,非线性材料,如C₆₀、氧化钒薄膜材料是比较有前途的^[12].但由于C₆₀与其他原子或分子的结合很弱,因此与C₆₀有关的界面问题是非线性激光防护材料走向实用的关键.

3.4 防原子氧薄膜

原子氧对航天材料的破坏性极大.解决问题的方法是寻求耐原子氧腐蚀的材料,并实现对现有空间材料进行防护.不同材料与原子氧有不同的作用系数,金属和陶瓷材料大多在原子氧的作用下能保持较好的性能,而且大多数金属在原子氧环境中形成氧化膜以保护自身不受侵蚀,因而对原子氧并不敏感.但也有部分金属,如银、钨等与原子氧反应速度较快,需要进行保护.涂镀保护层可以起到很好的保护作用.保护材料以较稳定的金属铝、镍和氧化硅、氧化铝陶瓷薄膜为主.研究表明,在防护材料与基底之间增加缓冲层可以提高空间材料的耐原子氧能力^[13].

3.5 纳米薄膜

当组成材料的尺寸达到纳米量级时,由于

量子效应、小尺寸效应等的作用,纳米材料表现出与体材料性质有很大不同。如半导体量子阱、量子线和量子点器件的性能要比体材料器件的性能有很大的提高;当晶体尺寸小到纳米时,由于位错的滑移受到边界的限制而表现出比体材料高很多的硬度;纳米光学材料会有异常的吸收,随着晶粒尺寸的减小,材料红外发射率减小,有望用于红外隐身等^[14];体表面积比的变化使得纳米材料探测器的灵敏度比体材料要高得多;当多层膜的单层厚度达到纳米尺度时会有巨磁阻效应等。这些新现象和新效应的发现为空间应用提供了更多的选择^[15]。

3.6 隐身吸收材料

隐身吸收主要指红外和微波吸收。早期微波吸收材料以铁氧体为主,随着理论和材料研究的进展出现了涂覆型和结构型吸收材料,近来又结合两者的优点发展了复合型吸收材料。材料的选择范围也越来越宽,覆盖了金属材料、高分子材料、陶瓷材料和复合材料等各个领域。微粉和超微粒子、纳米材料和纳米复合材料是吸收材料的重要研究方向^[16]。

除了以上提到的部分内容之外,空间应用中与表面界面密切相关的部分还包括空间太阳能电池、空间探测器等,这些问题也是整个半导体行业所关心的一个方面。

4 涂镀层技术

涂镀层技术虽然是一种传统的表面工程工

艺,但随着新工艺、新方法的不断应用和涂镀控制水平的不断发展,使涂镀层性能及精度大幅度提高,大大开拓了其应用领域。涂镀层技术在航天工业中具有特殊的地位,如隐身、原子氧防护、防中远红外涂层及热障涂层等在国际上受到普遍重视。近年来,涂镀层技术的发展趋势是施镀手段和自动化程度越来越高。除了超音速连续喷涂、爆炸喷涂和等离子喷涂等手段不断发展和应用外,不少先进手段和新方法,如燃烧反应化学气相传质涂层技术、激光诱导化学镀和激光增强电镀等也日见报道。

参 考 文 献

- [1] 张建可等. 中国空间科学技术, 1998, 18(1): 56—59
- [2] 达道安, 张学林. 宇航学报, 1997, 18(4): 44—49
- [3] Veprek S. Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 15—22
- [4] Kobs K *et al.* Appl. Phys. Lett., 1986, 49: 496—498
- [5] Rai A K *et al.* Surface and Coatings Technology, 1997, 92: 120—128
- [6] 杨兆铭. 真空与低温, 1995(1): 46—58
- [7] Bruel M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1995, 108: 313—319
- [8] 卢榆孙. 中国空间科学技术, 1998, 18(4): 51—55
- [9] 邱家稳等. 真空与低温, 1992(3): 131—135
- [10] 李少梅等. 真空与低温, 1997(4): 213—219
- [11] 孙亦宁等. 真空与低温, 1996(2): 31—37
- [12] 李淳飞, 张雷. 物理, 1994, 23: 705—710
- [13] 王敬宜, 于志战. 环模技术, 1996(3): 29—35
- [14] 康青等. 材料导报, 1998, 12(4): 39—40
- [15] 牟季美, 张立德. 物理, 1996, 25: 31—36
- [16] 张文毓. 材料导报, 1998, 12(4): 72—74