

13

Антиэмиссионное покрытие на основе карбида циркония

© А.А. Лисенков¹, Н.З. Ветров², Д.К. Кострин³

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

² ОАО „С.Е.Д.-СПб“, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург
E-mail: LISran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 2016 г.

Основным требованием при формировании антиэмиссионного интерметаллического соединения Pt_3Zr является наличие стехиометрического слоя карбида циркония ZrC , получаемого с помощью вакуумно-дугового источника плазмы. Показана возможность получения покрытия ZrC в процессе отжига в вакууме многослоевого покрытия, состоящего из последовательно напыленных из плазмы вакуумно-дугового разряда нанослоев циркония (Zr), карбида циркония переменного состава (ZrC_{1-x}) и карбида циркония с избыточным содержанием углеродной фазы ($ZrC + C$).

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44535.16399

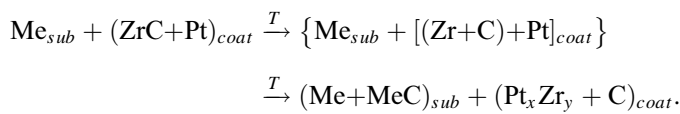
Наряду с созданием эффективных эмиттерных систем разрабатываются системы, предназначенные для устранения или подавления паразитной термоэлектронной эмиссии с сеточных электродов, возникающей, например, в вакуумных электронных приборах при высоких эксплуатационных температурах. Данная проблема весьма актуальна при создании генераторных ламп с уровнем выходной мощности, превышающей сотни кВт. В этом случае норма паразитной термоэлектронной эмиссии для большинства типов таких приборов с экранирующим сеточным электродом составляет 10^{-5} А/см².

Молибденовый или вольфрамовый сеточный электрод, располагающийся непосредственно в зоне электронного потока и вблизи от вольфрамового торированно-карбидированного катода с рабочей температурой 2100 К, должен обеспечивать высокое тепловое рассеивание и обладать малым коэффициентом вторичной эмиссии [1].

С этой целью поверхность, способную создавать паразитную термоэлектронную эмиссию, покрывают специальными антиэмиссионными покрытиями, состоящими из сложных многослойных структур различных химических соединений [2,3].

В [4] показано, что для мощных генераторных ламп с экранирующим сеточным электродом основные решения сводятся к использованию антиэмиссионных покрытий с оконечным слоем платины, обладающей высокой работой выхода и способной связывать расплывающийся в процессе работы с поверхности термоэмиссионного катода торий, образуя с ним химические соединения ThPt.

Наиболее эффективным антиэмиссионным покрытием является интерметаллид платиновой группы — Pt₃Zr [5], синтезируемый при диффузионном отжиге в вакууме на тугоплавкой подложке (Mo, W) при наличии слоев карбида циркония (ZrC) и платины (Pt)



Основным требованием при образовании интерметаллического соединения Pt₃Zr является наличие хорошо сформированного, структурированного слоя карбида циркония, получаемого с помощью вакуумно-дуговых источников плазмы.

В связи с этим задачей данной работы являлась разработка технологии получения антиэмиссионного интерметаллического покрытия Pt₃Zr на основе карбида циркония стехиометрического состава, формируемого в процессе управляемого плазмохимического синтеза в вакуумно-дуговом источнике плазмы.

Для осуществления плазмохимического синтеза карбидных соединений в плазменный поток, генерируемый вакуумно-дуговым разрядом, вводится углеродосодержащий газ. Диссоциация молекул углеводорода протекает как за счет соударений с заряженными частицами плазменного потока, так и за счет термического разложения молекул. При этих условиях молекула становится термодинамически неустойчивой и распадается на фрагменты с меньшим количеством атомов (радикалы) и отдельные атомы. Чем меньше атомов водорода содержится в молекуле углеводорода, тем легче протекает процесс расщепления [6].

Количество образующихся C_xH_y -радикалов и скорость их образования определяются соотношением энергий разрыва связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$.

Для активизации процесса плазмохимического синтеза используют углеводороды с высоким отношением $\text{C}:\text{H}$. Оптимальные условия для синтеза карбида циркония достигались при использовании паров бензола (C_6H_6 — ароматический углеводород, содержащий устойчивые циклические группы атомов с замкнутой системой сопряженных связей, с наименьшим первым потенциалом ионизации $U_{i1} = 9.24 \text{ eV}$), термические превращения которого начинаются с температуры 800 К.

Контроль за характером протекающих плазмохимических реакций и анализ состава плазменного потока осуществлялись с помощью разработанного и встроенного в вакуумную камеру эмиссионного спектрального анализатора, изготовленного на базе модернизированной одномерной ПЗС-линейки, имеющей 3648 pixels размером $8 \times 200 \mu\text{m}$ [7]. Исследуемый диапазон излучения 220–950 nm, разрешение 1.5 nm, время записи спектра 0.01–10 s.

Эффективность плазмохимических реакций определяется кинетической энергией частиц и составом плазменного потока. На спектрограммах отмечались линии нейтральных атомов циркония (Zr) и углерода (C), возбужденных атомов (Zr^* и C^*), а также одно- и двузарядных ионов (Zr^+ , Zr^{++}) и (C^+ , C^{++}). Повышение энергии ионов, бомбардирующих поверхность конденсации, позволяет модифицировать поверхностный слой и увеличивает диффузионную подвижность адатомов по поверхности, обуславливая тем самым преимущественный рост кристаллитов в плоскости конденсации.

Основной технологической задачей при синтезе ZrC является согласование поступающих на подложку потоков металлических ионов материала катода (dn_{Zr}/dt), вычисляемых через ток дугового разряда (I_{arc}), и атомов углерода (dn_{C}/dt). Одновременно с этим синтез покрытия протекает на фоне разложения исходных молекул углеводорода и его радикалов непосредственно на разогретой подложке ($T_{\text{sub}} = 800 \text{ K}$), что приводит к конденсации углерода в атомарном состоянии и дополнительному науглероживанию приповерхностных областей [8], что оказывает влияние на структуру формируемого карбида.

Стехиометрическое покрытие карбида циркония получается в результате диффузионного отжига в вакууме многослоевого покрытия, состоящего из последовательно напыленных нанослоев циркония (Zr), нестехиометрического карбида циркония переменного состава с дефи-

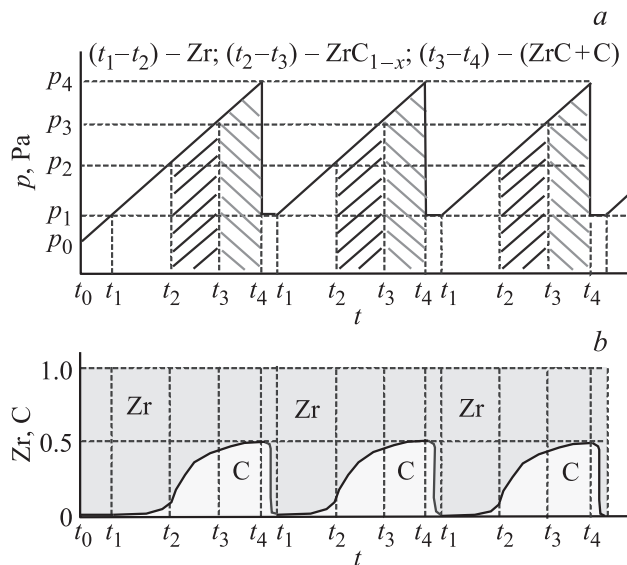


Рис. 1. Характер изменения давления в рабочем объеме (а) и распределение концентрации элементов по толщине формируемых слоев (б).

цитом углерода (ZrC_{1-x}) и карбида циркония с избыточным содержанием углеродной фазы ($\text{ZrC} + \text{C}$).

Осаждение нанослоев происходит на предварительно сформированный слой карбида материала подложки ($\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoC}$), обеспечивающий создание одного из барьерных слоев, препятствующего диффузии платины в kern материала сетки, и уменьшающий наличие свободного молибдена в приповерхностном слое, что затрудняет его свободную диффузию в интерметаллический слой [9].

Напыление подслоя циркония позволяет за счет высокоэнергетических ионов циркония и одновременной диффузии атомов, осаждающихся на границе поверхностного раздела подложка-покрытие ($\text{MoC}-\text{Zr}$), образовать переходный барьерный слой, представляющий собой комбинацию фаз ($\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoC}$)-($\text{MoC}-\text{C}-\text{Zr}$).

Последовательный набор нанослоев, осаждаемых из потока металлической плазмы вакуумно-дугового разряда, формируется за счет

изменения давления реакционного газа в рабочем объеме по линейному закону (dp/dt), в задаваемых пределах от минимального (p_1) до максимального (p_4) значения (рис. 1, *a*). Давление в рабочем объеме изменяется за один импульс открытия системы подачи рабочего газа, управляемого программным устройством, считывающим результаты измерения вакуума с ионизационного датчика.

В интервале давлений $p_0-p_1-p_2$ (ниже $8.7 \cdot 10^{-3}-3.3 \cdot 10^{-2}-4.5 \cdot 10^{-2}$ Па) покрытие, осаждаемое из потока металлической плазмы, формируется из ионов и атомов циркония (рис. 1, *a*), распыляемого катодным пятном вакуумно-дугового разряда.

Увеличение концентрации активных реагентов (C_6H_6) в рабочем объеме в диапазоне давлений p_2-p_3 изменяет фазовый состав плазменного потока и обеспечиваются условия для возникновения и протекания процесса плазмохимического синтеза соединения с образованием карбида циркония переменного состава с дефицитом углерода (ZrC_{1-x} , рис. 1, *b*). Формируемый карбид циркония обладает широкой областью гомогенности ($ZrC_{0.62}-ZrC_{1.0}$), в пределах которой внедрение углерода в кристаллическую структуру покрытия происходит без образования новых фаз.

Слой карбида циркония с повышенным содержанием углеродной фазы в покрытии ($(ZrC + C)$, рис. 1, *b*) формируется при давлении от p_3 до p_4 (от $4.5 \cdot 10^{-2}$ Па и выше), после чего, при достижении установленного давления p_4 , подача газа прекращается и обеспечивается его удаление из рабочего объема до заданного давления p_1 .

Свойства получаемых тонких слоев существенно отличаются от аналогичных характеристик монослоя, что обусловлено процессами, происходящими во время образования многосвязной внутренней структуры [10]. Получаемое многослойное покрытие переменного состава состоит из последовательно напыленных слоев $n[(Zr)-(ZrC_{1-x})-(ZrC + C)]$, в составе которых при изменяющемся распределении концентрации углерода по толщине количество осаждаемого циркония остается постоянным ($I_{arc} = \text{const}$, $U_{bias} = \text{const}$). Распределение концентрации элементов по толщине формируемых слоев представлено на рис. 1, *b*.

При формировании многослойного покрытия длительность и частота следования импульсов выбираются из условий работы системы получения вакуума. Общая толщина покрытия составляла 5–6 μm ,

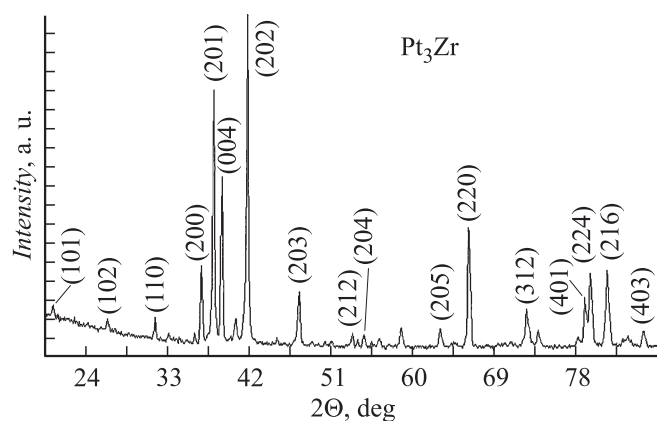
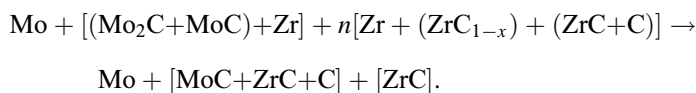


Рис. 2. Диффрактограмма интерметаллического покрытия Pt_3Zr на молибденовой основе.

время напыления 50–60 min, ток разряда $I_{arc} = 75–90$ А, напряжение смещения на подложке $U_{bias} = -(100–150)$ В.

Согласно атомной теории, при химико-термической обработке в вакууме покрытия, состоящего из системы нанослоев переменного состава $n[(Zr)-(ZrC_{1-x})-(ZrC+C)]$, из зон, насыщенных углеродом, в слои с преобладанием свободного циркония активно протекают высокотемпературные диффузионные процессы, приводящие к химической реакции с образованием стехиометрического карбида циркония по следующей схеме:



Фазовый состав формируемых покрытий изучался методом рентгенофазного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении CuK_{α} . Элементный состав покрытий определялся электронно-зондовым микроанализом, основанным на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца со стандартами известного состава. Толщина покрытий контролировалась с помощью шлифов. Для анализа покрытий использовались растровый

электронный микроскоп JSM-35CF, рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа Link 860 и установка катодного напыления JFC-1100.

В результате исследований было получено, что формируемое покрытие карбида циркония (ZrC) имело хорошо сформированную кристаллическую структуру с преимущественной ориентацией (111). Из наблюдаемых линий на дифрактограммах присутствовали все основные линии, характерные для ZrC: (200), (220), (311), (222).

Далее, на сформированное покрытие ZrC в электролитическом растворе на основе платинохлористоводородной кислоты ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) осаждался слой платины толщиной до $10 \mu\text{m}$. При последующей термической обработке ($T_{\text{annealing}} = 1400\text{--}1700 \text{ K}$) в результате структурных превращений в полученной системе (Mo–MoC)–[(ZrC)–(Pt)] происходит химическое взаимодействие элементов с образованием интерметаллического соединения Pt_3Zr . Одна из дифрактограмм покрытия Pt_3Zr в интервале брэгговских углов (2Θ) с зарегистрированными линиями (200), (201), (004), (202), (203), (122), (204), (205), (206), (224) представлена на рис. 2.

Таким образом, предлагаемая технология с использованием предварительно сформированного многослоевого покрытия $n[(\text{Zr})\text{--}(\text{ZrC}_{1-x})\text{--}(\text{ZrC}+\text{C})]$ и последующего отжига в вакууме позволяет получить стехиометрическое покрытие ZrC и высококачественное интерметаллическое соединение Pt_3Zr и тем самым обеспечить заданные эксплуатационные свойства антиэмиссионных покрытий.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 8.2456.2014/К.

Список литературы

- [1] Прилуцкий В.С. Вольфрамовый торированный карбидированный катод. М.: Руда и металлы, 2001. 152 с.
- [2] Li T., Feng T., Jiang B. et al. // Phys. Stat. Solidi C. 2012. N 9. P. 32–35.
- [3] Jiang J., Jiang B., Ren C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 094918.
- [4] Bystrov Yu.A., Vetrov N.Z., Lisenkov A.A. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. N 7. P. 618–621.
- [5] Bystrov Yu.A., Vetrov N.Z., Lisenkov A.A. // Tech. Phys. Lett. 2010. V. 36. N 6. P. 570–573.

- [6] Кириков А.В., Рыжиков В.В., Суслов А.И. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 19. С. 82–86.
- [7] Uhov A.A., Gerasimov V.A., Kostrin D.K., Selivanov L.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 567. P. 012039.
- [8] Галь Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 4. С. 113–119.
- [9] Bystrov Yu.A., Vetrov N.Z., Lisenkov A.A. // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. N 10. P. 914–916.
- [10] Погребняк А.Д., Береснев В.М., Каверина А. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 4. С. 9–16.