04

Влияние газовой атмосферы и параметров электронного пучка на масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы при испарении GZO-мишени

© С.А. Сальников, А.А. Андронов, Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР),
634050 Томск, Россия
e-mail: zolotukhinden@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 декабря 2025 г.
В окончательной редакции 11 февраля 2026 г.
Принято к публикации 17 февраля 2026 г.

Приведены результаты исследования масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы, формируемой в результате электронно-лучевого нагрева и испарения мишени цирконата гадолиния в атмосфере различных газов в форвакуумной области давлений. Показано влияние газовой атмосферы и параметров электронного пучка на масс-зарядовый состав пучковой плазмы.

Ключевые слова: масс-зарядовый состав, пучковая плазма, ионы, GZO.

DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63127.352-25

Введение

Осаждение теплозащитных покрытий (ТЗП) является неотъемлемой частью технологического процесса, направленного на повышение энергоэффективности газотурбинных и авиационных двигателей. Экстремально высокие температуры в системах внутреннего сгорания приводят к структурным изменениям жаропрочных сплавов нанесенных на лопатки турбин горячего тракта [1,2]. В качестве контрмеры к окислению и разрушению жаропрочного подслоя используют верхний керамический слой (КС), материал которого имеет низкий коэффициент теплопроводности [3–5], высокую твердость [6], термическую стабильность [7]. Одним из таких материалов является диоксид циркония ZrO_2, стабилизированный $6-8$ mass% оксида иттрия Y_2O_3 (YSZ) [8]. В качестве основных методов, используемых для нанесения ТЗП, выделяют плазменное распыление при атмосферном давлении (APS) [9] и электронно-лучевое осаждение из паровой фазы (EB–PVD) [10]. Технологии осаждения покрытий данными методами известны и активно применяются и по сей день, однако усовершенствование существующих и разработка новых методов, позволяющих приблизиться к новым, ранее недостижимым параметрам покрытий, продолжается непрерывно.

Одним из перспективных методов формирования ТЗП является электронно-лучевой синтез керамических покрытий в форвакуумной области давлений [11]. Одной из особенностей синтеза в форвакууме является генерация многокомпонентной пучковой плазмы в процессе прохождения пучка сквозь газовую атмосферу камеры [12]. Эта плазма может использоваться для ионной очистки поверхности подложки или модификации материалов ионной бомбардировкой [13]. Известны работы, посвященные исследованию пучковой плазмы, генерируемой в условиях высокого вакуума ($0.1-10^{-6}$ Pa), традиционного для EB–PVD-синтеза ТЗП [14]. Исследования параметров масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы, генерируемой при повышенных давлений форвакуумного диапазона ($1-100$ Pa), и анализ влияния этой плазмы на синтез покрытий, активно ведутся в настоящее время.

Ранние исследования пучковой плазмы в условиях форвакуумного диапазона давлений, проводившиеся в атмосфере различных газов с использованием квадрупольного масс-анализатора [12], показали возможность анализа ее масс-зарядового состава при испарении относительно легкоплавких материалов. Более поздние исследования, ставшие возможными благодаря усовершенствованию квадрупольного масс-анализатора RGA-300, позволили оценить состав пучковой плазмы при испарении тугоплавких материалов, таких как YSZ [15].

Новое поколение газотурбинных двигателей (ГТД) привело не только к повышению мощности и КПД, но и росту требований к ТЗП. Долгое воздействие высоких (превышающих 1200 °C) температур ведет к деградации, вызванной фазовыми переходами и спеканию верхнего керамического слоя ТЗП на основе YSZ. В связи с этим все больший интерес в качестве керамического слоя представляют покрытия из цирконата гадолиния ($Gd_2Zr_2O_7$, GZO), имеющие более низкий коэффициент теплопроводности и больший порог фазовой стабильности по сравнению с YSZ [16,17]. Поэтому изучение влияния давления и рода рабочего газа на пучковую плазму в условиях электронно-лучевого испарения мишени цирконата гадолиния в форвакуумной области давлений представляет научный и практический интерес в рамках поиска новых методов синтеза улучшенных ТЗП.

1. Техника и методика эксперимента

Схема экспериментов по исследованию масс-зарядового состава при испарении мишени цирконата гадолиния с использованием форвакуумного плазменного источника электронов [18] в атмосфере различных газов представлена на рис. 1. Предварительно камера откачивалась до остаточного давления менее 1 Pa. После производился напуск газа (He) в область полого катода до давления 5.5 Pa. Электронный пучок (ЭП) малой мощности ($P_b = 0.2$ kW) фокусировался на мишени GZO для ее равномерного прогрева во избежание растрескивания и взрывного вскипания. После чего, по мере увеличения параметров пучка, происходило испарение материала мишени.

Представленная ранее [19] методика измерения ионного состава испаряемой мишени в условиях испарения GZO оказалась неэффективной, поскольку позволяла получать невысокий уровень сигнала ионов материала мишени вплоть до момента ее интенсивного испарения (со скоростью испарения 300–350 mg/min). Поэтому установка для масс- зарядового анализа ионов плазмы была модернизирована введением полуцилиндрического положительно смещенного отражателя, направляющего ионы в сторону входной апертуры анализатора (рис. 1).

Мониторинг газовой атмосферы проводился с использованием модернизированного анализатора (спектрометра) остаточной атмосферы RGA-300 [20]. Внешний вид модернизированного анализатора представлен на рис. 2.

Отражатель был выполнен в виде выгнутой пластины из нержавеющей стали (длиной 15 cm, высотой 10 cm, с радиусом кривизны 5 cm), закрепленной на вращающемся и способном двигаться в продольном направлении штоке. Для направления ионного потока в область сепарации на отражатель подавался положительный относительно заземленных стенок камеры потенциал величиной 40 V. Отражатель и шток электрически разделялись друг от друга керамическим изолятором.

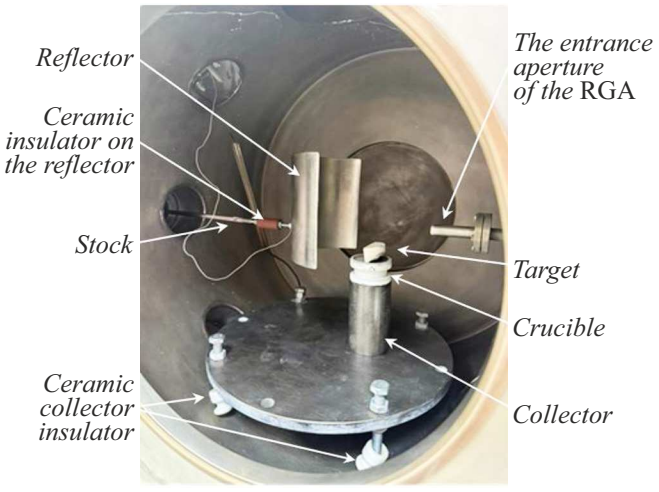


Рис. 1. Схема эксперимента.



Рис. 2. Модернизированный квадрупольный масс-анализатор RGA — 300.

Испаряемая мишень находилась в графитовом тигле, расположенном на металлическом коллекторе, изолированном от камеры керамическими изоляторами. Мишень располагалась на расстоянии 5 cm от входной апертуры RGA, на которую подавался отрицательный потенциал величиной — 12 V.

Предварительные эксперименты показали отсутствие характерных изменений в регистрируемых масс-спектрах при введении коллектора под потенциал отражателя, поэтому во всех последующих сериях экспериментов коллектор находился под потенциалом земли. Также было установлено, что разница в расстоянии мишень–отражатель никакого влияния на масс-спектры не оказывает, вследствие чего в последующих сериях экспериментов он располагался на максимально возможном расстоянии от мишени (13 cm) во избежание образования диэлектрической керамической пленки.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты масс-спектрометрии ионов при использовании в качестве рабочего газа гелия: до процесса испарения материала мишени из GZO (рис. 3, *a*) и во время испарения (рис. 3, *b*). Рабочее давление (p_{tot}) в объеме вакуумной камере поддерживалось на одном уровне и не превышало 5.5 Pa.

Из рис. 3, *a* видно, что в результате нагрева, в процессе которого еще не происходит образования ванны расплава и последующего кипения материала мишени, присутствуют ионы рабочей атмосферы: паров воды, гидроксиды, углеводороды и рабочего газа (гелия). Также появляются вещества, составляющие примеси мишени: ионы натрия (Na^+) и его диоксида (NaO^+). Как известно, карбонат натрия Na_2CO_3 добавляют в шихту при спекании керамического брикета $Gd_2Zr_2O_7$ в качестве флюса, что снижает температуру спекания и способствует образованию плотной, монолитной керамики с заданными свойствами [21]. Поэтому натрий

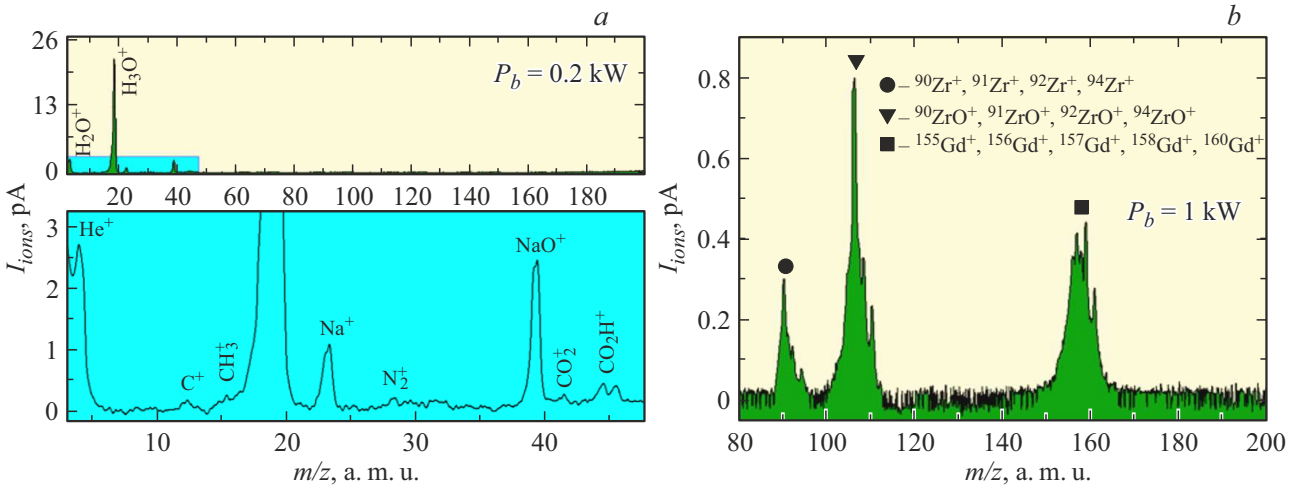


Рис. 3. Спектр ионов пучковой плазмы до испарения GZO-мишени (*a*), и в процессе испарения GZO-мишени (*b*). Рабочий газ — гелий.

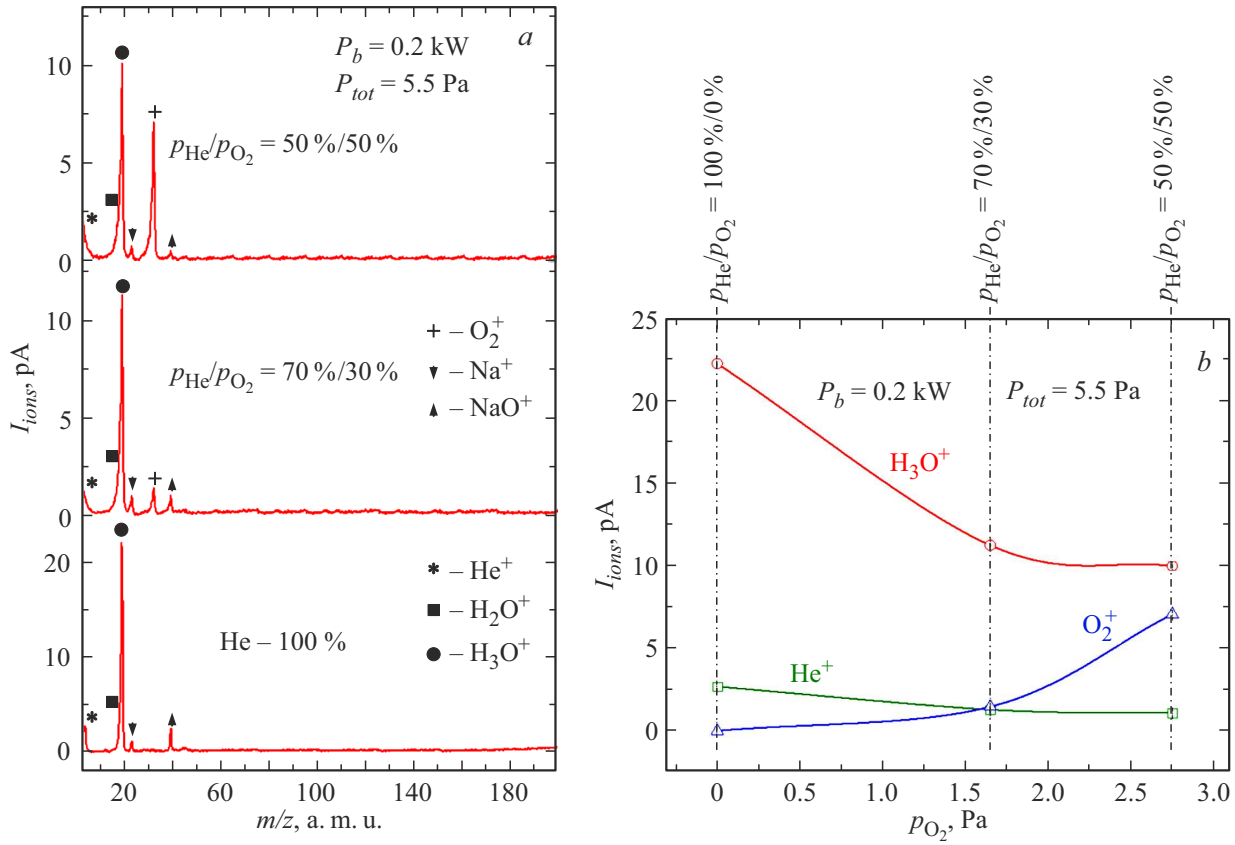


Рис. 4. *a* — масс-спектры ионов пучковой плазмы при нагреве мишени GZO; *b* — зависимость тока ионов рабочей смеси и паров воды от парциального давления кислорода (p_{O_2}). Нагрев пучком малой мощности, недостаточной для испарения мишени.

и его молекулярные соединения с кислородом, обладая температурой испарения, не превышающей 900 °C, высоким значением давления насыщенных паров при данной температуре и высоким значением сечения ионизации электронным ударом, регистрируются в масс-спектрах даже при воздействии на мишень ЭП малой мощности ($P_b = 0.2$ kW). В спектрах наблюдается доминирующее присутствие ионов воды ввиду их большого количества в объеме вакуумной камеры.

С повышением мощности ЭП до 1 kW, при которой происходило интенсивное испарение, сопровождавшееся образованием ванны расплава, в масс-спектрах регистрируются все стабильные изотопы материала мишени циркония и гадолиния, а также молекулярные соединения

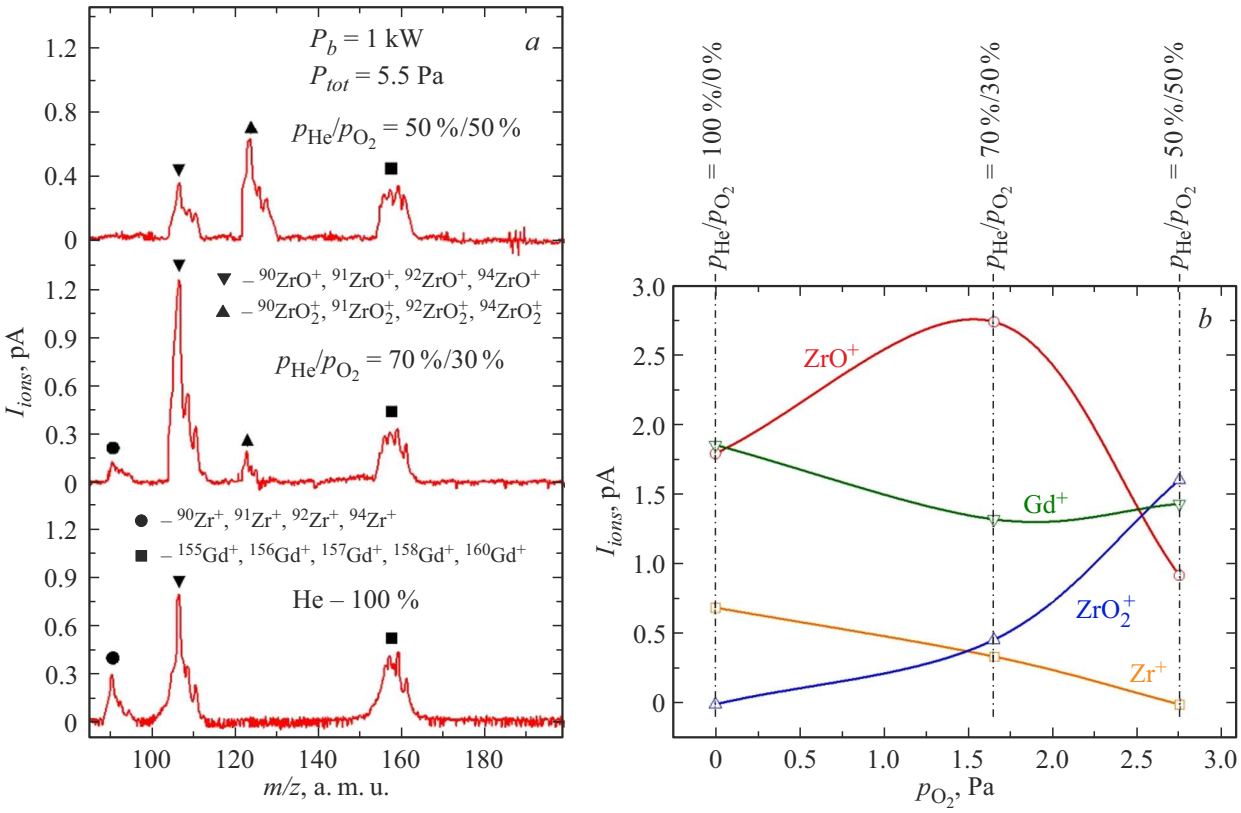


Рис. 5. Масс-спектры ионов пучковой плазмы при интенсивном испарении мишени GZO (a) и зависимость тока ионов материала мишени (b) от парциального давления кислорода (p_{O_2}). Нагрев пучком с мощностью, достаточной для интенсивного испарения мишени.

изотопов циркония с кислородом (рис. 3, b). Повышение скорости испарения материала мишени сопровождается уменьшением амплитуды ионов воды и отсутствием в спектрах пиков ионов остаточной атмосферы и газа. Это связано с превышением концентрации частиц материала интенсивно испаряющейся мишени над концентрацией остаточной атмосферы и рабочего газа. Характерные для GZO молекулярные соединения GdO, GdO_2 также не были обнаружены, как и соединение Gd_2O_3, детектирование которого невозможно в связи с ограничениями масс-спектрометра из-за большой молярной массы оксида гадолиния.

На рис. 4 представлены результаты масс-спектрометрии ионов пучковой плазмы при нагреве GZO-мишени в атмосфере рабочего газа гелия и смеси гелия с кислородом в различных процентных соотношениях. Как было показано ранее [10], добавка инертного газа в рабочую камеру, как правило, приводит лишь к появлению пика его однозарядных ионов в масс-спектре, и не влияет на состав пиков прочих компонентов плазмы и соотношение между ними. Привносимые изменения в спектр при добавке гелия и аргона касаются лишь амплитуд их ионов, в то время как пики ионов материала мишени остаются без изменений. В ходе анализа ионов пучковой плазмы в спектрах наблюдались лишь однозарядные ионы, что связано с увеличением скорости рекомбинации ионов по мере увеличения давления свыше 0.1 Pa, приводящих к снижению зарядности до кратности равной единице [22,23].

При использовании смеси кислорода и гелия в масс-спектрах регистрируются пики ионов кислорода. По мере увеличения парциального давления кислорода (p_{O_2}) в смеси наблюдается преобладание ионов кислорода над ионами гелия (рис. 4, b). Однако доминирующими в пучковой плазме остаются ионы паров воды, амплитуда которых постепенно уменьшается с ростом парциального давления кислорода. Также в спектрах регистрируются небольшие по амплитуде пики ионов натрия и его соединения с кислородом. Обилие паров воды и остаточного кислорода имеет скорее положительный эффект, позволяющий исключить характерное для традиционного синтеза покрытий в высоком вакууме уменьшение кислорода в покрытии, ведущее к почернению керамического слоя, для компенсации чего может потребоваться дополнительный отжиг покрытия в кислородсодержащей среде.

На рис. 5, a представлены масс-спектры ионов пучковой плазмы при испарении GZO-мишени в атмосфере рабочего газа гелия и смеси гелия с кислородом в различных процентных соотношениях.

При напуске в вакуумную камеру 70 % гелия и 30 % кислорода в масс-спектрах фиксируются пики ионов

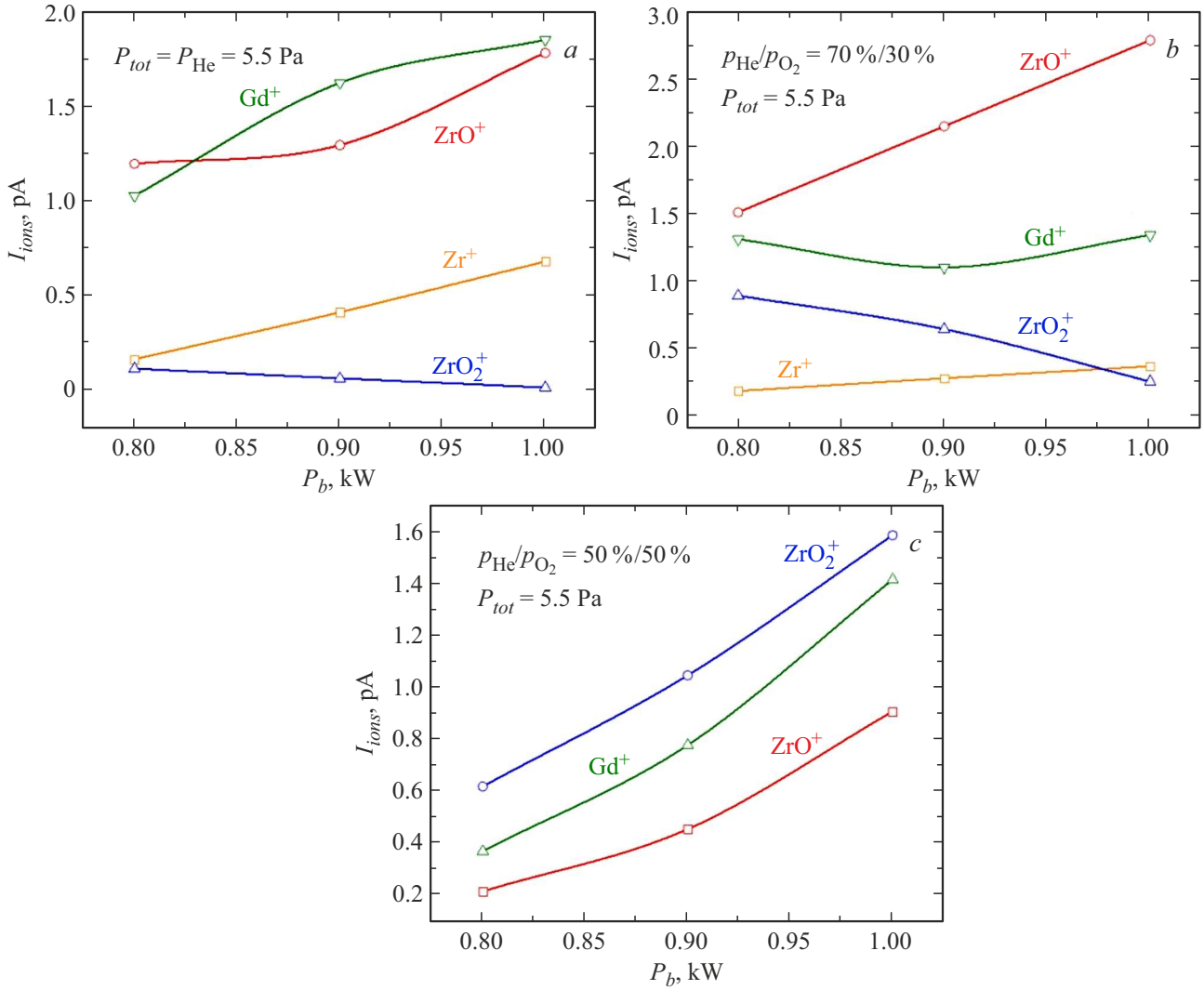


Рис. 6. Зависимость тока ионов материала мишени от мощности электронного пучка (P_b) для различных отношений парциальных давлений гелия и кислорода: *a* — $p_{He}/p_{O_2} = 10\,\%/0\,\%$; *b* — $p_{He}/p_{O_2} = 70\,\%/30\,\%$; *c* — $p_{He}/p_{O_2} = 50\,\%/50\,\%$.

молекулярных соединений изотопов циркония с кислородом ZrO_2^+. Кроме этого, с увеличением доли кислорода наблюдается интенсивный рост доли ионов молекулярных соединений изотопов циркония ZrO^+, а также уменьшение доли изотопов циркония Zr^+ и гадолиния Gd^+ (рис. 5, *b*). По мере дальнейшего увеличения парциального давления кислорода до 50 % наблюдается полное исчезновение ионов циркония и уменьшение количества ионов ZrO^+, при этом количество ионов ZrO_2^+ возрастает. Данные особенности указывают на дополнительное окисление атомов циркония и соединений ZrO в плазме вследствие большего содержания атомов кислорода. Количество ионов гадолиния практически не изменяется. Молекулярных соединений GdO и GdO_2 также не обнаружено.

На рис. 6 представлены зависимости тока ионов материала мишени от мощности ЭП для различных отношений парциальных давлений гелия и кислорода. При использовании в качестве рабочего газа гелия (рис. 6, *a*), с увеличением мощности наблюдается доминирующее содержание ионов Gd^+ и ZrO^+. Для ионов ZrO_2^+ наблюдался линейный спад.

При добавлении в объем вакуумной камеры 70 % гелия и 30 % кислорода (рис. 6, *b*) с ростом мощности ЭП наблюдается доминирование ионов ZrO^+ над остальной группой ионов Zr^+, Gd^+. Рост мощности электронного пучка за счет большего энерговыделения обеспечивает увеличение количества атомов и молекул мишени, поэтому пики ионов Zr^+, ZrO^+ и Gd^+, источником которых является только мишень, растет. Однако для ионов ZrO_2^+, видимо, существует отдельный механизм генерации, зависящий обратно пропорционально от мощности пучка. Поэтому количество ионов ZrO_2^+ на фоне остальных уменьшается вплоть до малого значения при максимальной мощности. При минимальной мощности электронного пучка источником ионов Zr^+, ZrO^+ и Gd^+ в основном являются ионизованные пучком пары этих веществ. Ионы ZrO_2^+ образуются непосредственно

в плазме, вследствие плазмохимической реакции между ZrO^+ и кислородом (поступившим в плазму из мишени, либо уже имеющимся в камере, либо образовавшимся в результате диссоциации паров воды под воздействием ЭП по одному из каналов [24]).

Повышение доли напускаемого кислорода до 50 % (рис. 6, *c*) приводит к росту пика ионов ZrO_2^+ с увеличением мощности пучка, и к исчезновению ионов Zr^+, что может объясняться дополнительным окислением поступающих в плазму веществ в богатой кислородом среде рабочей камеры.

Заключение

При электронно-лучевом испарении мишени цирконата гадолиния в форвакуумной области давлений при разном парциальном соотношении рабочего газа (гелия и кислорода) и параметрах ЭП проведен анализ масс-спектров многокомпонентной пучковой плазмы, в результате которого установлено влияние процентного содержания напускаемого в камеру кислорода на масс-спектр. Установлена возможность контроля ионного состава пучковой плазмы с использованием модернизированного квадрупольного масс-анализатора остаточной атмосферы RGA-300. В ионном масс-спектре фиксируются все стабильные изотопы и их химические соединения, кроме высокомолекулярных (таких как Gd_2O_3), имеющих массу, превышающую предел детектирования прибора. При доле в рабочей камере 50 % гелия и 50 % кислорода обеспечиваются условия, в которых ионы Zr^+ полностью отсутствуют, а доминирующими при любой мощности ЭП являются ионы ZrO_2^+. С увеличением мощности ЭП наблюдается пропорциональный рост всех ионов, регистрируемых в масс-спектре.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00029, https://rscf.ru/project/25-19-00029/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] И.В. Ситников, Д.А. Максимов, В.Н. Батраков, Ю.А. Боронников. Вестник Пермского нац. исследовательского политех. ун-та. Аэрокосмическая техника, **6**, 5 (2022). DOI: 10.15593/2224-9982/2022.68.01
[2] В.П. Ранков. Упрочняющие технологии и покрытия, **5** (137), 36 (2016).
[3] M.G. Gok, G. Goller. Methods for Film Synthesis and Coating Procedures, (2019).
[4] M.G. Gok, G. Goller. J. Europ. Ceramic Society. **36** (7), 1755 (2016). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.036
[5] J. Cho, J. Park, J. An. J. Europ. Ceramic Society. **37** (9), 3131 (2017). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.045
[6] H.Q. Lavasani, Z. Valefi, N. Ehsani, S.T. Masoule. Ceram. Intern., **43** (15), 12497 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.120
[7] X. Song, Z. Liu, M. Kong, C. Lin, L. Huang, X. Zheng, Y. Zeng. Ceram. Intern., **43** (16), 14321 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.186
[8] *Лопатка газотурбинной установки с многослойным керамическим покрытием* (Пат. 140967 Рос. Федерация, заявл. 28.06.2013; опубл. 20.05.2014)
[9] R.S. Lima. Coatings, **10** (9), 812 (2020). DOI: 10.3390/coatings10090812
[10] Д.С. Кашин, П.А. Стехов. Труды ВИАМ, **2** (62), 84 (2018).
[11] А.В. Тюньков, А.А. Андронов, Д.Б. Золотухин, Т.О. Климкин, А.Ю. Назаров, А.К. Нестеренко, С.А. Сальников, К.Н. Рамазанов, Ю.Г. Юшков. Авиационные материалы и технологии, **4** (77), 140 (2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-4-140-168
[12] D.B. Zolotukhin, A.V. Tyunkov, Yu.G. Yushkov, E.M. Oks. Rev. Scientific Instrum., **86** (12), 123301 (2015). DOI: 10.1063/1.4937606
[13] A.V. Tyunkov, D.B. Zolotukhin, Yu.G. Yushkov, E.V. Yakovlev. Vacuum, **180**, 109573 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109573
[14] D.A. Dunn, W. Nichparenko, J.E. Simpson, K.I. Thomassen. J. Appl. Phys., **36** (10), 3273 (1965). DOI: 10.1063/1.1702965
[15] D.B. Zolotukhin. J. Phys.: Conf. Series. IOP Publishing, **2291** (1), 012023 (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2291/1/012023
[16] K.S. Lee, D.H. Lee, T.W. Kim. J. Ceramic Society Jpn., **122** (1428), 668 (2014). DOI: 10.2109/jcersj2.122.668
[17] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stover. J. Europ. Ceramic Society. **24** (1), 1 (2004). DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8
[18] Е.М. Окс, В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, А.В. Медовник, Ю.Г. Юшков. *Форвакуумные плазменные источники электронов* (Нац. исслед. Томский гос. ун-т., 2014), 288 с.
[19] D.B. Zolotukhin, A.A. Andronov, A.V. Tyunkov, Yu.G. Yushkov. Vacuum, **234**, 114102 (2025). DOI: 10.1016/j.vacuum.2025.114102
[20] A.V. Tyunkov, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks, Yu.G. Yushkov, D.B. Zolotukhin. Vacuum., **163**, 31 (2019). DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.02.010
[21] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. Biomaterials. **18** (13), 923 (1997). DOI: 10.1016/S0142-9612(97)00019-7
[22] M. Sakaki, T. Sakakibara. Appl. Phys. Lett., **67** (18), 2606 (1995). DOI: 10.1063/1.114310
[23] M. Sakaki, T. Sakakibara. IEEE Transactions on Plasma Sci., **19** (1), 25 (1991). DOI: 10.1109/27.62363
[24] А.Н. Завилопуло, Ф.Ф. Чипев, О.Б. Шпеник. ЖТФ, **75** (4), 24 (2005).