

05;11

## Антиэмиссионное интерметаллическое покрытие на основе платины и циркония

© Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров, А.А. Лисенков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“  
ЗАО „С.Е.Д.-СПб“  
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Lisran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2009 г.

Предложен способ формирования сложного интерметаллического соединения  $Pt_3Zr$ , используемого в качестве антиэмиссионного покрытия на сеточных электродах мощных генераторных ламп, обеспечивающего стабильность состава формируемого покрытия, повышение эксплуатационных свойств и увеличение срока службы выпускаемых приборов.

PACS: 52.77.Dq, 77.84.Lf

Проблема разработки антиэмиссионных покрытий была и остается актуальной в электронном приборостроении. Рассмотрению теории и практики получения такого рода покрытий посвящено значительное число работ [1,2].

Поскольку антиэмиссионные покрытия в большинстве своем работают в условиях высоких температур, то помимо основного требования — низкий коэффициент термоэлектронной эмиссии, они по возможности должны обладать при этом высокой излучательной способностью.

При создании антиэмиссионных покрытий все основные решения сводятся к использованию многослойных покрытий с окончательным использованием платины Pt (элемент VIII группы с конфигурацией внешних электронных оболочек  $5d^96s^1$  и переменной валентности; температура плавления 2042 К), имеющей высокую работу выхода ( $\phi = 5.32$  eV). Платина обладает также ценным химическим свойством связывать элементы с высоким коэффициентом термоэлектронной эмиссии, которые могут появляться при работе целого ряда электронных приборов. Применение гладкого электролитического платинового

покрытия не обеспечивает высокой излучательной способности рабочей поверхности, в результате чего повышается ее температура, а следовательно, растет скорость диффузии Pt в материал основы.

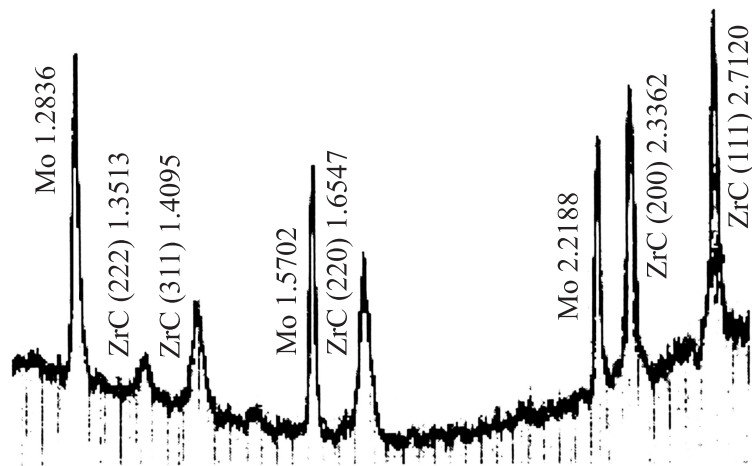
В связи с этим практический интерес вызывают вопросы создания интерметаллического соединения на основе платины и циркония и возможности его использования в качестве антиэмиссионного покрытия. В процессе работы были изучены технологические особенности получения соединения Pt<sub>3</sub>Zr, исследовались его состав, структура, адгезия и эксплуатационные свойства.

Образование интерметаллического соединения Pt<sub>3</sub>Zr протекает при условии наличия стабильного состава карбида циркония ZrC в присутствии платины Pt и при высокой температуре. Протекание данной реакции обусловлено возможностью перехода освобождающегося атомарного углерода C из карбидного соединения ZrC в материал подложки Me<sub>subst</sub> (Mo, W) с последующим образованием карбидного соединения типа Me<sub>subst</sub> + 2C  $\xrightarrow{t^o}$  Me<sub>subst</sub>C + C.

Поэтому процесс получения Pt<sub>3</sub>Zr базируется на трех последовательных технологических операциях: формирования на подложке из тугоплавкого металла (Mo, W) покрытия карбида циркония ZrC; осаждения слоя платины Pt; термического отжига в вакууме.

Как показано в [3], наиболее эффективным методом для получения равномерного покрытия на деталях сложной формы является вакуумно-дуговой разряд, представляющий собой самостоятельный разряд, развивающийся в парах материала катода. Эмиссионным центром разряда в этом случае является катодное пятно, температура в котором превышает температуру кипения материала катода, за счет чего и происходит активное распыление (разрушение) материала. В основе вакуумно-плазменной технологии лежит формирование покрытий за счет осаждения ионов, обладающих высокой кинетической энергией. Изменение величины ускоряющего потенциала  $U$  на обрабатываемой подложке позволяет регулировать энергию осаждающихся ионов, а следовательно, и управлять протеканием технологического процесса.

Для осуществления плазмохимического синтеза ZrC в поток металлической плазмы вводится углеродосодержащий газ. Поток металлических ионов материала катода  $dn_i/dt$  вычисляется через ток вакуумно-дугового разряда  $I_{dich}$ , выбираемый из условий стабильного горения



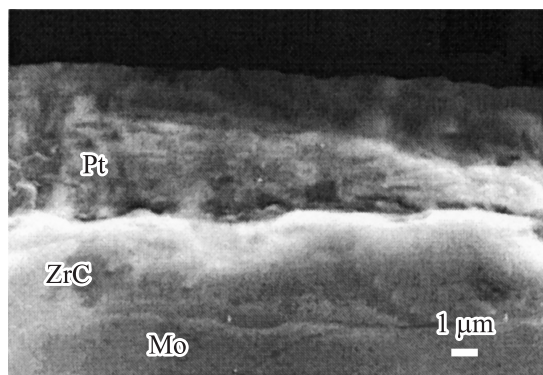
**Рис. 1.** Дифрактограмма покрытия карбида циркония ZrC на молибденовой подложке.

разряда и рабочей температуры катода. Сбалансированный поток молекул газа  $dn_{gas}/dt$  определяется с учетом коэффициента химической реакции  $A$  взаимодействия металла с реакционно-способным газом и размеров приемной поверхности  $dS$ :  $(d^2n_i/dS dt) \approx A(d^2n_{gas}/dS dt)$  [4].

В результате было получено покрытие ZrC постоянного состава с хорошо сформированной кристаллической структурой с преимущественной ориентацией (111) (рис. 1). Расчетное межплоскостное расстояние, при интегральной ширине линии  $1.1635 \pm 0.071$  составило  $2.7020 \pm 0.0026 \text{ \AA}$ , в то время как табличное значение по ASTM для  $hkl - (111)$  равняется  $2.706 \text{ \AA}$ . Незначительные расхождения свидетельствуют о наличии в формируемой структуре дефектов.

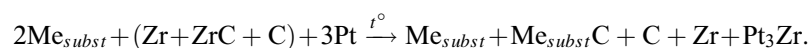
В электролитическом растворе на основе платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6$ , двузамещенного фосфорнокислого натрия  $Na_2HPO_4$  и двузамещенного фосфорнокислого аммония на слой карбида циркония осаждается платина (рис. 2).

При термической обработке в вакууме, в сформированной системе  $Me_{subst}(Mo, W)-ZrC-Pt$ , в результате обменных реакций, происходит



**Рис. 2.** Шлиф многослойного покрытия ZrC–Pt на молибденовой подложке.

химическое взаимодействие элементов с образованием интерметаллического соединения:



Образующиеся интерметаллические соединения имеют кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов, с ярко выраженными индивидуальными свойствами. При этом следует особо подчеркнуть, что состав образуемых соединений не всегда подчиняется правилам валентности. В кристаллической решетке металла Pt–Zr атомы металлов занимают строго определенные положения, создавая как бы несколько вставленных одна в другую подрешеток, в которых существует значительное количество незанятых узлов, обеспечивающих создание соединений с высокой валентностью.

Определение элементного состава образцов проводилось методом электронно-зондового микроанализа, основанного на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандартов известного состава. В процессе работы использовался растровый электронный микроскоп JSM-35CF и рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа Link 860.

В процессе исследований было выявлено, что в интервале температур 1200–2000 К металлы способны образовывать между собой не

одно, а несколько соединений, существующих лишь в определенных пределах состава и температуры. По данным термодинамического расчета в указанном интервале температур, в системе Mo–ZrC–Pt вероятно образование таких соединений, как Pt<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub> (тетрагональный тип решетки, с параметрами:  $a = 10.297 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.888 \text{ \AA}$ ; интегральный коэффициент излучения  $\varepsilon \approx 0.6$ ), Pt<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> (гексагональный тип решетки,  $a = 8.201 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.405 \text{ \AA}$ ;  $\varepsilon \approx 0.4$ ), PtZr (орторомбический тип решетки,  $a = 3.409 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.315 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.277 \text{ \AA}$ ;  $\varepsilon \approx 0.6$ ) и Pt<sub>3</sub>Zr (гексагональный тип решетки,  $a = 5.638 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.244 \text{ \AA}$ ;  $\varepsilon = 0.83$ ).

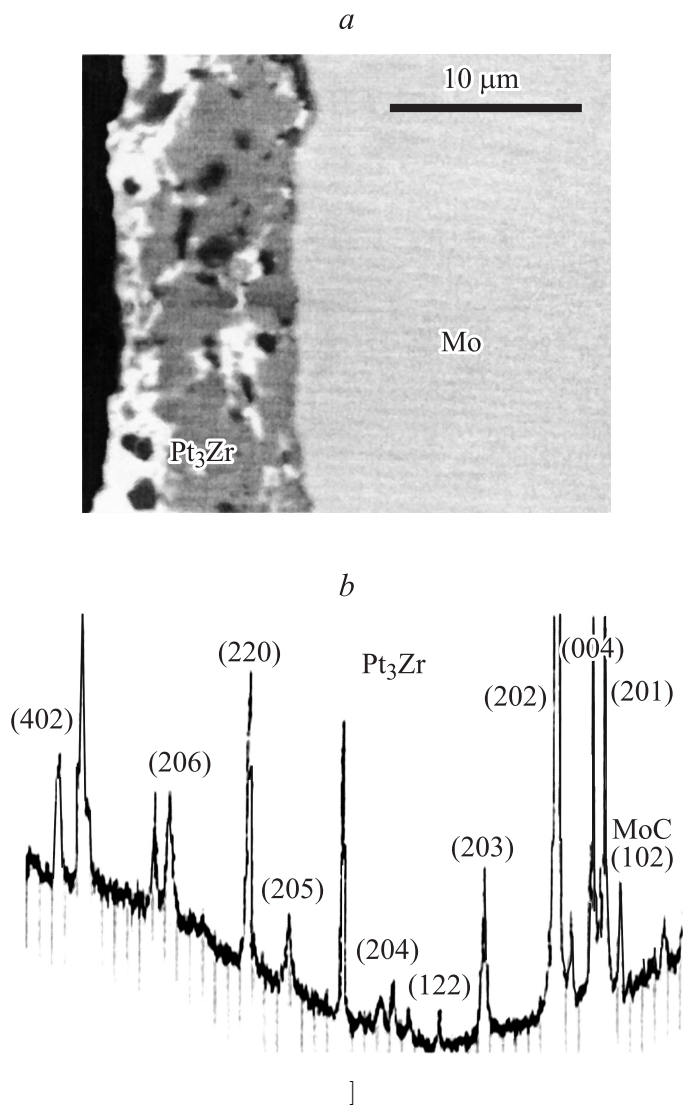
Общим свойством интерметаллических соединений является узкий температурный интервал их стабильности, связанный с высоким поляризирующим действием платины и развивающимся при нагревании ее соединений дополнительным эффектом, приводящим к разрушению химических связей и восстановлению металлического состояния платины.

Разработанная технология получения антиэмиссионного покрытия была применена при изготовлении мощных генераторных ламп, в которых проблема снижения термотока сеток является центральной. При использовании перенапряженных режимов работы генераторной лампы и удельной мощности рассеивания на сеточных электродах до  $20 \text{ W/cm}^2$  и более норма паразитной термоэлектронной эмиссии должна составлять не более  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ .

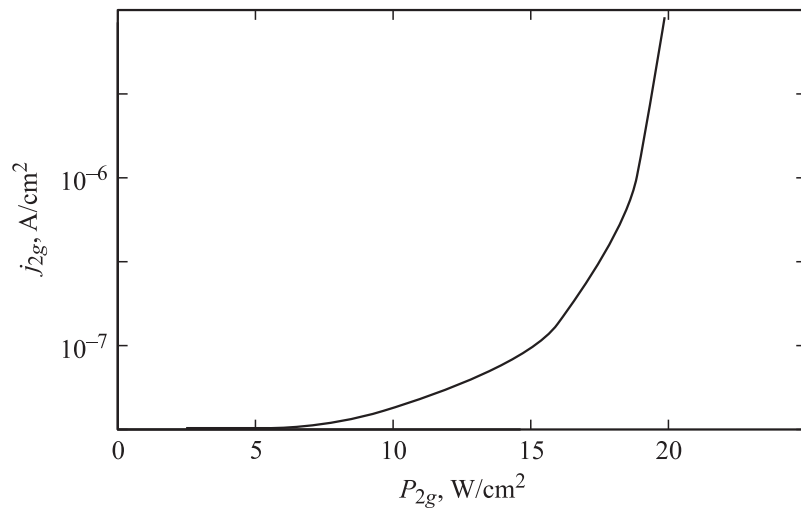
Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой в составе покрытия при температурах 1350–1470 К является интерметаллическое соединение Pt<sub>3</sub>Zr, хотя в ряде случаев фиксируются не взаимодействующие отдельные компоненты платины и карбида молибдена. Кроме того, высокая химическая активность покрытия определяет повышенные требования к рабочему вакууму, создаваемому в печи отжига, которое должно быть ниже  $10^{-3} \text{ Pa}$ . В противном случае неизбежно протекание поверхностных реакций взаимодействия с остаточными газами.

Шлиф и дифрактограмма покрытия Pt<sub>3</sub>Zr с зарегистрированными линиями: (201) — 2.3622 (ASTM-2.3601); (004) — 2.3076 (ASTM-2.3061); (202) — 2.1616 (ASTM-2.1616); (203) — 1.9125 (ASTM-1.9120); (204) — 1.6786 (ASTM-1.6764); (205) — 1.4741 (ASTM-1.4719); (206) — 1.3026 (ASTM-1.3009), представлены на рис. 3.

Также было установлено, что разработанное покрытие помимо снижения термотока сеток активно связывает испаряющийся с катода лампы торий.



**Рис. 3.** Шлиф (*a*) и дифрактограмма (*b*) сеточного покрытия Pt<sub>3</sub>Zr на молибденовой основе.



**Рис. 4.** Зависимость термоэлектронного тока от мощности, выделяющейся на экранирующей сетке.

Зависимость плотности термоэлектронного тока  $j_{2g}$  от мощности  $P_{2g}$ , выделяющейся на экранирующей сетке, представлена на рис. 4.

Термодинамический анализ показал, что из получаемых соединений лишь  $\text{Pt}_3\text{Zr}$  химически связывает торий во всем рабочем диапазоне температур сеточных электродов от 1000 до 2000 К, в то время как соединение  $\text{Pt}_3\text{Zr}_5$  реагирует с торием при температуре 1500 К, что соответствует рассеиваемой мощности более  $12 \text{ W/cm}^2$ .

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в диапазоне температур 1370–1470 К в системе  $\text{Mo-ZrC-Pt}$  образуется интерметаллид  $\text{Pt}_3\text{Zr}$ , химически связывающий торий в диапазоне температур от 1000 до 2000 К и обеспечивающий минимальный уровень термоэлектронной эмиссии, что обеспечивает устойчивую работу соединения в качестве антиэмиссионного покрытия на сеточных электродах мощных генераторных ламп.

Работа выполнена в рамках научной школы НШ-5521.2008.8 НШ/ЭПУ-251.

## Список литературы

- [1] Сушков А.Д. Вакуумная электроника: Физико-технические основы. М.: Лань, 2004. 464 с.
- [2] Царев Б.М. Расчет и конструирование электронных ламп. М.: Энергия, 1967. 672 с.
- [3] Дороднов А.М., Петросов В.А. // ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 504–524.
- [4] Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 17. С. 20–25.