

## 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, посвя-

щенные 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 давлениях 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 Па. После производился напуск газа (He) в область полого катода до давления 5.5 Па. Электронный пучок (ЭП) малой мощности ( $P_b = 0.2 \text{ kW}$ ) 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 см, высотой 10 см, с радиусом кривизны 5 см), 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 В. Отражатель и шток электрически разделялись друг от друга керамическим изолятором.

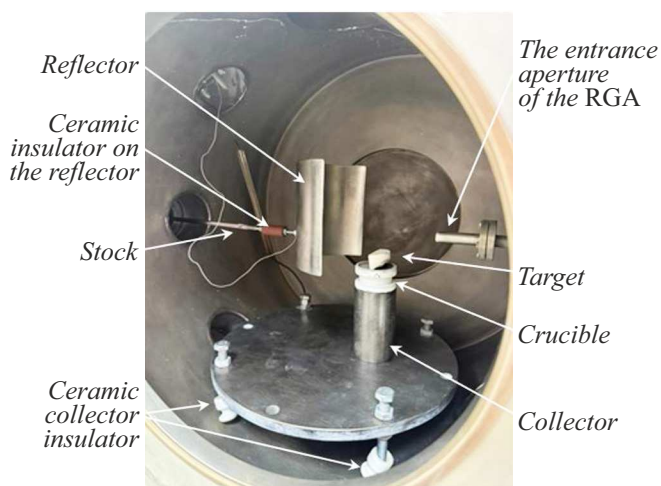


Рис. 1. Схема эксперимента.

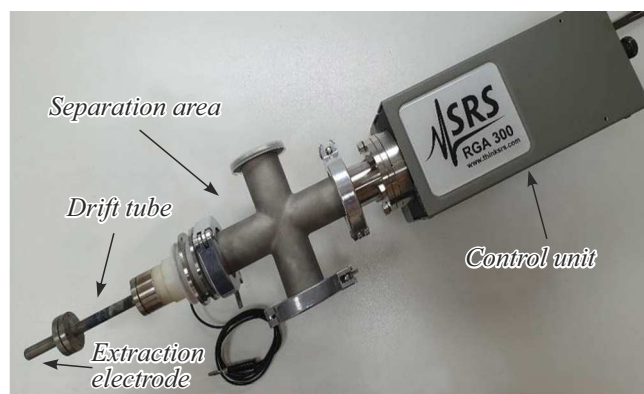


Рис. 2. Модернизированный квадрупольный масс-анализатор RGA — 300.

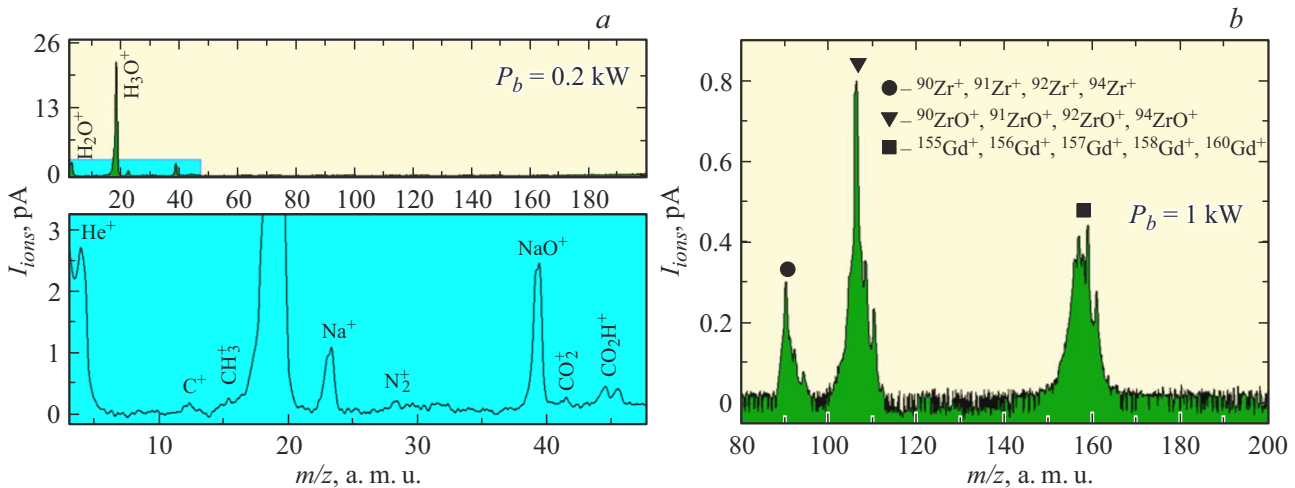
Испаряемая мишень находилась в графитовом тигле, расположенном на металлическом коллекторе, изолированном от камеры керамическими изоляторами. Мишень располагалась на расстоянии 5 см от входной апертуры RGA, на которую подавался отрицательный потенциал величиной — 12 В.

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 см) во избежание образования диэлектрической керамической пленки.

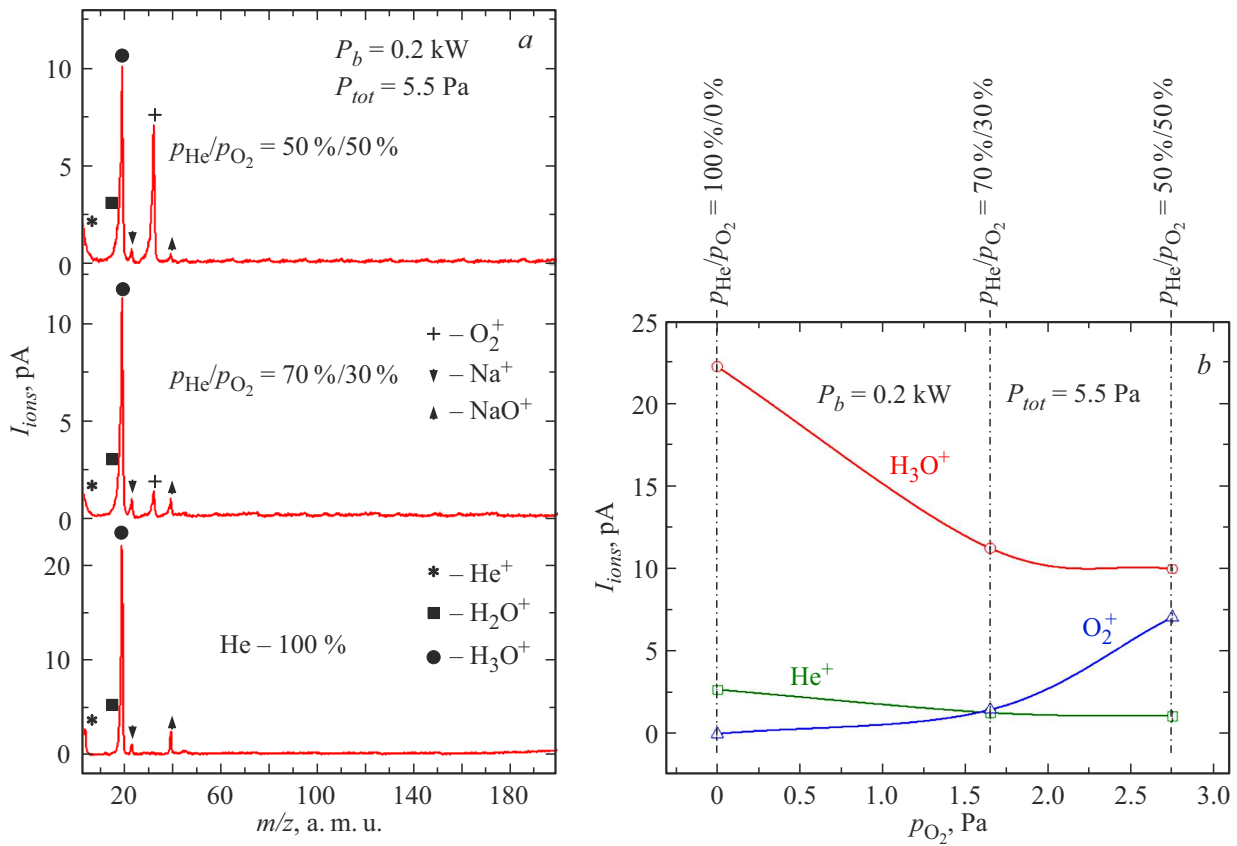
## 2. Результаты экспериментов и их обсуждение

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

Из рис. 3, а 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 ( $\text{Na}^+$ ) и его диоксида ( $\text{NaO}^+$ ). Как известно, карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавляют в шихту при спекании керамического брикета  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  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 (а), и в процессе испарения GZO-мишени (б). Рабочий газ — гелий.

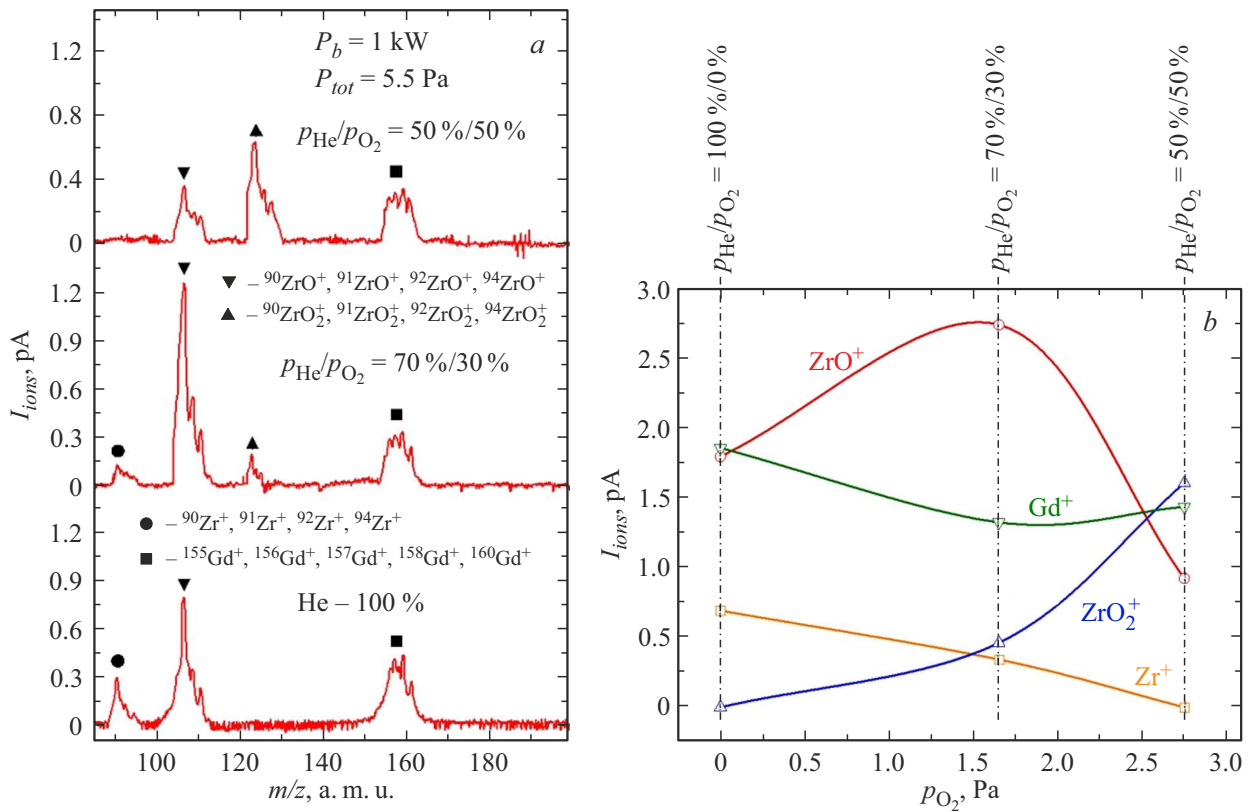


**Рис. 4.** а — масс-спектры ионов пучковой плазмы при нагреве мишени GZO; б — зависимость тока ионов рабочей смеси и паров воды от парциального давления кислорода ( $p_{O_2}$ ). Нагрев пучком малой мощности, недостаточной для испарения мишени.

и его молекулярные соединения с кислородом, обладая температурой испарения, не превышающей 900 °С, 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 ( $P_b = 0.2\text{ kW}$ ). 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.

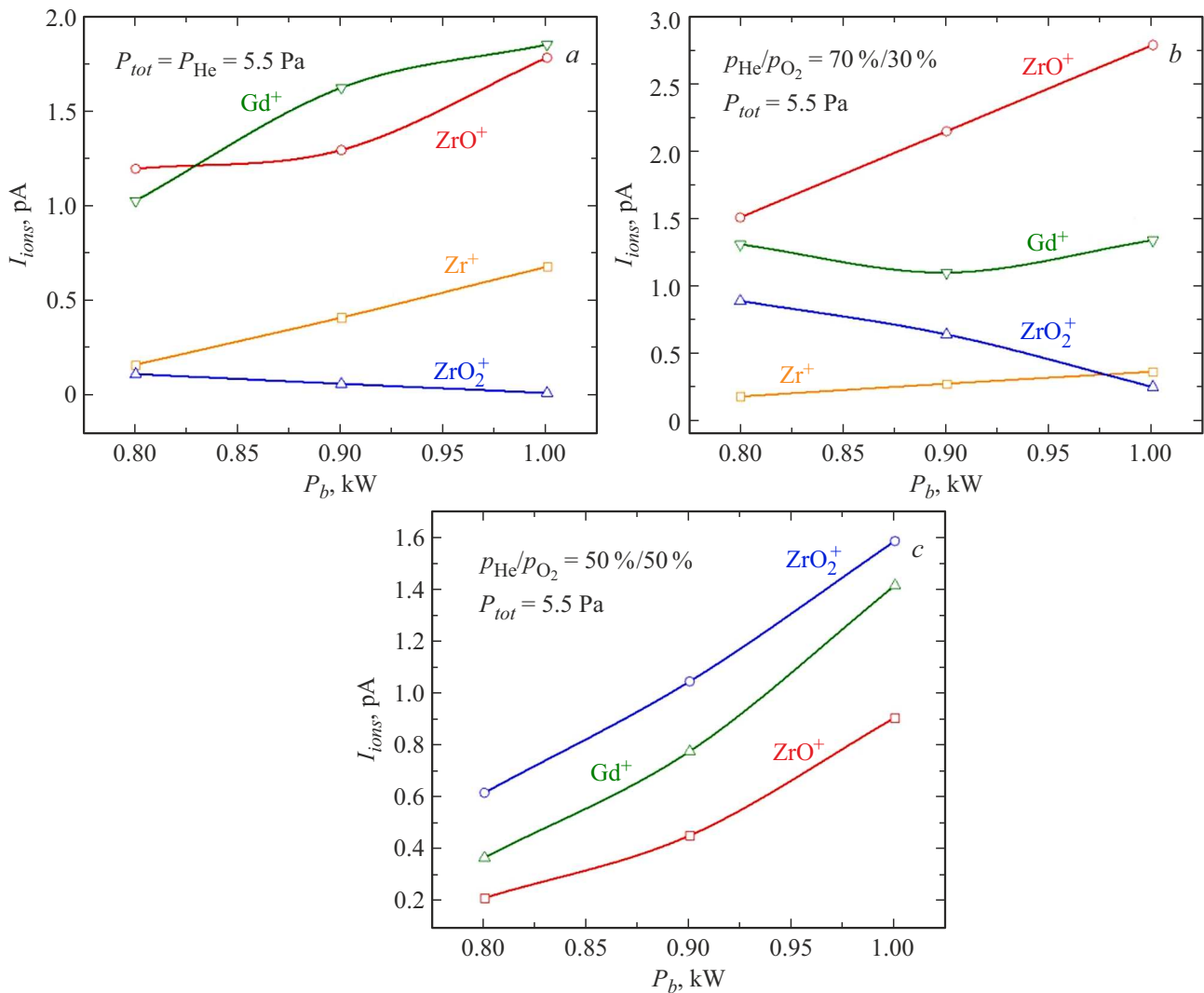
На рис. 4 представлены результаты масс-спектрометрии ионов пучковой плазмы при нагреве GZO-мишени в атмосфере рабочего газа гелия и смеси гелия с кислородом в различных процентных соотношениях. Как было показано ранее [10], добавка инертного газа в рабочую камеру, как правило, приводит лишь к появлению 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 скоро-

сти рекомбинации ионов по мере увеличения давления свыше 0.1 Па, 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 ионизированные 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, с) 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. Климин, 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).