热解法在氮化硼基底上沉积碳膜衰减器的工艺研究

张彬^{1,2,3} 高闿阅² 高志强² 程飞^{2*} 高学强¹ 张志强²

(1. 济钢防务技术有限公司 济南 250100; 2. 山东微波电真空技术有限公司 济南 250100; 3. 枣庄学院 枣庄 277106)

Deposition of Carbon Film Attenuator on Boron Nitride Substrate by Pyrolysis

ZHANG Bin^{1,2,3}, GAO Kaiyue², GAO Zhiqiang², CHENG Fei^{2*}, GAO Xueqiang¹, ZHANG Zhiqiang²

(1. Jigang Defense Technology Co., Ltd, Jinan 250100, China; 2. Shandong Microwave Vacuum Technology Co., Ltd, Jinan 250100, China; 3. Zaozhuang University, Zaozhuang 277106, China)

Abstract Helix traveling wave tube is widely used in wideband and high gain traveling wave power amplifier devices. The attenuator is one of the key components to improve the stability of the tube performance. It can not only absorb the reflected wave caused by the change of transmission medium at the input, output and termination of the tube, but also suppress the self-oscillation caused by the superposition of the reflected wave and the forward wave; moreover, it can reduce the influence of impedance mismatch generated by the transmission circuit at the input, output and cut-off end, and expand the effective propagation frequency band width of the traveling wave tube. At the same time, discharge or arcing caused by charge accumulation on the ceramic rod can be avoided. This paper mainly expounds on the process requirements from material selection to the preparation process of carbon film attenuators. By adjusting the temperature, heating time, chamber air pressure, and gas flow factors, the carbon film attenuator that meets the design requirements of the helix traveling wave tube is prepared.

Keywords Helix traveling-wave tubes, Carbon film attenuator, Pyrolysis, Boron nitride

摘要 螺旋线行波管是一种应用较为广泛的宽频带、高增益行波功率放大器件。衰减器是提高管子性能稳定性的关键 部件之一。它不仅可以吸收在管子输入、输出端及切断端传输介质的变化引起的反射波,抑制反射波和向前波叠加引起的自 激振荡;而且,可以减小传输电路在输入、输出端及切断端产生的阻抗不匹配的影响,扩宽行波管有效传播的频带宽度;同时 可以避免陶瓷杆的上的电荷积累造成的放电或电弧。文章通过低压真空热解正庚烷,调整加热场热子温度、加热时间、腔室 气压、气体流动等因素,制备出了满足螺旋线行波管设计要求的碳膜衰减器。主要阐述和验证了碳膜衰减器制备过程中从选 材到制备过程中的工艺要求及各因素对碳膜衰减器阻值的影响,为螺旋线行波管碳膜衰减器的制备提供了实验依据。

关键词	螺旋线行波管	碳膜衰减器	热解法	氮化硼
中图分类号	:TN123+3	文献标识码:A	doi: <mark>10</mark>	.13922/j.cnki.cjvst.202304006

自从 20 世纪 40 年代行波管的发明以来, 空间 螺旋线行波管由于高宽带、高增益的特点,至今被 广泛应用于雷达、通信、电子对抗等领域[1]。信号 在行波管内部的传输过程中容易产生自激振荡,影 响管子的增益、效率、稳定性等性能指标^[2-4]。在螺 旋线行波管中,为防止内部反射引起的振荡,常在 慢波结构的介质夹持杆的适当位置上,设置集中衰 减器或切断。如图1所示为螺旋线行波管慢波系统 中薄膜衰减器的示意图。在管子内部,三个夹角为

120°的陶瓷夹持杆上蒸镀上厚度渐变的碳膜形成的 薄膜衰减器,利用冷缩技术将螺旋线夹持在管壳内, 在切断位置处衰减器的薄膜厚度经一段均匀段后 向两边逐渐变薄。这样设置的薄膜衰减器是提高 管子性能稳定性的关键部件之一。它不仅可以吸 收在管子输入、输出端及切断端传输介质的变化引 起的反射波,抑制反射波和向前波叠加引起的自激 振荡;而且,可以克服传输电路在输入、输出端及切 断端产生的阻抗不匹配的影响,扩宽行波管有效传

^{*}联系人: E-mail: 273782902@qq.com

播的频带宽度;同时可以避免陶瓷杆的上的电荷积 累造成的放电或电弧。集中衰减器位置、长度、渐 变情况、基底和涂层材料性质都对它的衰减量产生 影响,从而对行波管的性能有影响^[5]。因此在行波 管的研制和生产中,衰减器的制备工艺研究对行波 管的成功研制有着重要意义。同时,由于行波管特 殊的应用领域,导致包括碳膜衰减器制备等许多行 波管零部件的制备工艺,在国内外技术期刊上一直 没有大量文献对其工艺进行细致的讨论和报道,使 其目前没有成熟稳定的碳膜衰减器的制备工艺。 该文将从碳膜制备原理、基底材料选择等碳膜衰减 器制备中的关键问题出发,主要阐述、讨论、研究碳 膜衰减器制备过程中行波管对衰减器的工艺要求, 通过对工艺参数的讨论和研究,制备出了满足螺旋 线行波管设计要求的碳膜衰减器。



Fig. 1 Schematic diagram of a thin film attenuator

1 碳膜制备原理

在螺旋管行波管中,衰减器是在螺旋线慢波结构的夹持杆上沉积吸波材料而成,起到夹持螺旋线 慢波结构和衰减振荡的作用。为了在单位长度上 获得频带宽、衰减量大的衰减,薄膜衰减器的厚度 大多大于趋肤深度,而趋肤深度反比于导电率与导 磁率的平方根。因此薄膜衰减器选用低阻材料,衰 减作用产生在很薄的表层中^[6]。目前,螺旋线行波 管衰减涂层材料使用较多的是碳,是因为它具有较 好的热导率、比表面积,独特优异的物理、化学性质, 而且它是导电性和导热性较好的材料中较理想的 轻质高强材料^[7]。

碳膜衰减器对碳膜的工艺技术要求为薄膜表 面尽可能地平整,材料结构致密、粘附力高。均匀 段和渐变段的长度、阻值大小符合设计频带要求。 为了达到碳膜衰减器地工艺要求,夹持杆上的碳衰 减层大多是在真空中热解碳氢化合物气体制备而 成。热裂解碳氢化合物通常选用高纯度的正庚烷。 在常温下,正庚烷可以产生稳定的饱和蒸汽压。其 吸热分解反应式为

CH₃(CH₂)₅CH₃(正庚烷) → 7C+8H₂↑

裂解室内在一定的正庚烷蒸汽压下,利用通电 线圈产生高温热场为裂解提供稳定的热能。正庚 烷的裂解在气相中、基底表面都有进行,基底和反 应温度对碳氢化合物裂解的动力学过程都有重要 影响。在气相反应中,气相碳氢化合物发生热裂解 反应或者高温链式反应,使碳化合物蒸汽发生裂解 脱氢,进而产生多种含碳活性基团。气相中的碳源 和气相反应产生的碳活性基团会一部分继续吸收 周围的热量,发生裂解反应,以气相形态存在。另 一部分吸附在衬底表面,进而在衬底表面发生进一 步的裂解脱氢。基底吸附含碳前驱体和气相反应 中产生的碳活性基团脱氢裂解,形成参与碳膜生长 的活性基团。随着在基底表面或内部碳原子的不 断增多,当超过临界浓度时,就会在活性位点处积 满成核、成畴区、成膜。因此,通过增加碳源浓度、 热裂解温度,延长热裂解时间等方式提升活性碳物 种的浓度(如 CH 或碳原子), 从而可以促进活性碳 物种在基底表面或内部的吸附和扩散。

2 基底选择

在基底选材时,首先考虑的是材料的晶体结构。 基底材料的晶体结构不同,导致成膜过程中化学键 的吸附、扩散等物理化学反应过程不同。最终在不 同基底材料上生长的碳膜基元过程不同,导致碳膜 的结晶质量、连续性、均一性也不尽相同。其次生 长基底的溶碳能力直接影响到碳活性基团的表面 脱氢、迁移、溶解、偏析等步骤,从而也会影响碳膜 的成核生长过程。

目前,基底材料的选用有氧化铝 (Al₂O₃)、氧化 铍 (BeO)^[8]、氮化硼(BN)等。在这里作者选用的是 六方氮化硼(hexagonal Boron Nitride, h-BN)。它是 由 B 原子和 N 原子交替构成的蜂窝状二维原子晶 体,是宽带隙绝缘体。它具有优异的物理、化学性 质,如高机械强度、高热导率、高透光性、化学惰性 等。此外,它具有和碳相似的原子结构,以及原子 级平整的表面,表面无悬挂键和陷阱电荷,有效减 少电子散射,降低基底的掺杂效应。因为它的这些 特点满足了螺旋线行波管夹持杆和衰减器对材料 的所有性能要求,所以决定了六方氮化硼可作为碳 层衰减器的完美基底。

3 实验过程

图 2 是热解法在氮化硼基底上沉积碳膜衰减 器工艺流程图。首先氮化硼基底按照行波管夹持 杆设计长度进行切割,本基底尺寸长 40 mm,宽 1 mm,高 6 mm,尺寸公差±0.01 mm。切割后,放入马 弗炉里,高温热处理。这样做的目的是将其表面的 污染物在空气中高温碳化或氧化,达到净化的作用。 最后,用高压空气将氮化硼表面吸附物吹干净,将 氮化硼基底竖直放入升降底座中的夹具中。







热解反应腔室的杂质会影响碳膜成膜的粘附 性和一致性,所以为了保证热解真空腔室的干燥、 干净度,我们在正式进行热解之前,先对腔室进行 烘烤和碳源气体地预冲洗。开启机械泵,当真空度 达到1Pa以下,给加热线圈通电,对腔室进行烘烤。 烘烤断电后,充入正庚烷,冲洗腔室。

热解真空腔室预洗后,将腔室再次抽到1Pa以下,停止抽真空。将氮化硼升入钼弹簧加热子的中间位置,充入一定气压的正庚烷。接着,通电加热, 在氮化硼周围产生了一个热裂解反应需要的焦耳 热场。正庚烷吸收热量,温度到达一定阈值后,在 气相中和氮化硼基底上同时发生裂解。裂解过程 产生的碳基元沉积在氮化硼基底上,聚集成核,慢 慢生长成膜。生长一定时间,停止通电,同时将腔 室抽到1Pa以下。当腔室温度降低至100℃以下, 可将制备的碳膜衰减器取出。利用数字源表,对碳 膜衰减器进行轴向电阻值的测量。

图 3 为实验使用的热解法碳化设备国产真空 碳化台的示意图。它可以精确控制碳化三要素:温 度、气压、时间。加热电源采用稳压直流电源。系 统加热子,选用具有高熔点、低蒸汽压、高弹性模量 和良好的高温稳定性的高纯金属钼弹簧,其冷阻 27.4 mΩ, 匝数 6 匝, 螺距 3 mm, 回旋半径 8.95 mm, 实际长度 17.65 mm。

3.1 热子温度对碳膜的影响

反应温度对碳源的热裂解效率的影响是显而 易见的。温度越高,碳原子的化学键越容易断裂,







裂解程度和裂解效率也就越高。相反,当温度降低 至一定程度,碳源分子从环境中吸收的热量无法满 足化学键断裂的需求,热裂解过程停止,碳膜的生 长过程也自然停止。因此,热裂解要求反应温度须 达到一定阀值,阈值温度的高低取决于发生裂解的 碳源分子化学键的强弱。

为探究合适的热裂解温度,我们选择相同的充 入正庚烷时间、加热电源电压、加电时间。通过改 变通入电流的大小,改变腔室的加热子钼弹簧的温 度。加热电流为70A、75A、80A、85A、90A时制 备的碳膜衰减器,采用四探针技术测量碳膜电阻的 轴向渐变性。如图4所示,1、4端接入稳流源,2、3 端测试电压,这样的方法有效避免了接触电阻引起 的测试不稳定性。将四探针中心放在距碳膜顶端2 mm、4 mm、6 mm、8 mm、10 mm 处测试电阻值。 从获得的表1不同温度下制备的碳膜轴向阻值中的 数据可以看到,接入不同加热直流电流,加热线圈 产生不同温度的焦耳热场。不同温度制备的碳膜 阻值分布与长度不一样。随着加热电流的增大,热 子产生的热量增大, 腔室的温度就升高, 碳膜生长 速率提高,反应出来的碳膜薄膜电阻减小。这是因 为温度的提高可以增加碳活性基团的稳定性,也可



图4 碳膜衰减器电阻测量示意图



表 1 不同温度下制备的碳膜轴向阻值变化

Tab. 1 The axial resistance change of carbon films prepared at different temperatures

加热电	离顶端不同距离/mm			碳膜阻值/kΩ		碳膜长	线圈温
流/A	2	4	6	8	10	_ 度/mm	度/℃
70	2.00	3.30	6.90	11.0	20.0	10	794
75	1.05	1.20	2.00	4.30	13.0	11	988
80	0.76	0.83	0.99	1.50	4.80	12	1049
85	0.56	0.59	0.67	0.88	1.90	13	1142
90	0.39	0.41	0.49	0.67	0.97	13	1187

以进一步增加正庚烷深度脱氢得到的活性碳原子的比例。但是过高的温度也会造成碳膜渐变段过长,不符合设计要求^[5]。

3.2 加热时间对碳膜的影响

为了使碳膜电阻值达到设计值,本文在这里设 置相同加热温度、相同气体压强下不同加热时间, 对碳膜电阻值的影响。通入相同量的正庚烷和相 同大小的加热电流,热子线圈分别通电加热 80 S、100 S、120 S、140 S、160 S 后,测量沉积碳膜 的轴向阻值,获得了表 2。从表 2 中可以看出,随着 加热时间的增加,轴向相同位置阻值会减小。这说 明,生长时间长,沉积的碳膜厚度增加,薄膜电阻减 小。但是,碳的总长度也会随着沉积时间的增加而 增长。在设计的长度范围内,阻值的渐变阻值程度 需要达到设计要求。所以,在制备工艺中,应该考 虑平衡阻值大小和膜长的矛盾关系,尽可能地减少加热 时间。

表 2 不同加热时间制备的碳膜轴向阻值变化

 Tab. 2
 The axial resistance change of carbon films prepared at different heating times

加热时	离顶端不同距离/mm			碳膜阻值/kΩ		碳膜长	线圈温
间/S	2	4	6	8	10	_ 度/mm	度/°C
80	1.93	2.2	5.4	7.99	15.74	10	1141
100	0.89	0.94	1.66	2.10	5.67	12	1142
120	0.66	0.68	0.79	1.20	3.11	13	1142
140	0.56	0.59	0.67	0.88	1.92	13	1142
160	0.33	0.35	0.42	0.66	1.16	16	1143

3.3 腔室气压对碳膜的影响

热解反应腔室内正庚烷蒸汽压的大小会影响 着裂解反应速率,从而影响碳膜的沉积速率。正庚 烷常温下就可以产生饱和蒸汽压,作者通过充入正 庚烷气体后热裂解室真空度的改变,来控制充入腔 室内的反应气体的多少。即通过调节充入正庚烷 压力的大小,来改变正庚烷的通入量。表 3 为通入 相同的直流电流 85 A,加热相同的时间 140 s, 腔室 充入正庚烷压强从 500~900 Pa,每 100 Pa 间隔改变, 沉积后不同碳膜轴向阻值的数据信息。从表 3 的信 息可以看出,随着充入正庚烷气体压强的增大,生 长的碳膜阻值逐渐变小。这说明随着充入腔室碳 源气体的增大,参与裂解反应的碳源的增多,碳膜 的沉积速率得到提高。为了控制渐变段的长度,提 高沉积效率,热解室内充入的正庚烷气体应当适量。 过少会增加沉积时间,同时会造成渐变段长度增加。 过大的碳源蒸汽压在气相中的热裂解较为明显,也 会造成渐变段长度的增加。

表 3 不同气压下制备的碳膜轴向阻值变化

Tab. 3 The axial resistance change of carbon films prepared under different air pressures

腔室压	离顶端不同距离/mm			碳膜阻值/kΩ		碳膜长	线圈温
强/Pa	2	4	6	8	10	度/mm	度/℃
500	0.62	0.7	0.83	1.09	2.33	11	1142
600	0.61	0.62	0.74	0.84	1.98	12	1142
700	0.54	0.6	0.71	0.87	2.00	12	1142
800	0.56	0.59	0.67	0.88	1.92	13	1142
900	0.59	0.53	0.66	0.91	1.77	14	1142

3.4 系统开放与封闭对碳膜的影响

以上的实验都是在封闭的系统内完整的,即在 低真空 1 Pa 时, 关掉抽气系统, 充入一定气压的正 庚烷,进行热解制碳的。在低真空中热解正庚烷的 目的在于去除反应腔室内的大部分氧气和杂质,使 获得的碳膜致密性和粘附性好,而又不会被氧化。 热裂解产生的氢和其它产物可以留在钟罩内或被 系统抽走。在碳膜制备工艺中,热解腔室内气体流 动对碳膜生长的影响不能忽略。因此本文研究了 开放系统与封闭系统下沉积的碳膜。作者在压强 800 Pa, 时间 140 s, 电流 85 A 的情况下, 做了开放与 封闭系统的对比实验。开放系统的是指在热裂解 反应的同时,一边抽真空一边充正庚烷气体,使腔 室压力动态保持一定大小;封闭系统是指在热裂解 前充入一定压强的正庚烷气体后,关闭进气阀和抽 气阀,保持系统封闭。表4为开放系统与封闭系统 制备碳膜的轴向阻值变化情况。由于开放系统,气 体的流动会带走一部分热量,引起沉积碳膜速率变 慢,在相同的制膜时间内,开放系统制备的碳膜厚 度相对低一些,从而引起阻值比封闭系统的偏大。 开放系统的碳膜长度高于封闭系统的。开放系统

沉积的碳膜较长可以归咎为开放系统有利于碳源、 碳活性原子在生长基底上的吸附和迁移,使得碳膜 生长的范围增大。

表 4 开放系统与封闭系统制备碳膜的轴向阻值变化

Tab. 4 The axial resistance change of carbon films prepared by open system and closed system

腔室状	离顶端不同距离/mm			碳膜阻值/kΩ		碳膜长	线圈温
态	2	4	6	8	10	_ 度/mm	度/°C
开放	0.88	0.94	1.09	1.69	6.60	14	1142
封闭	0.61	0.62	0.74	0.84	1.98	12	1142

同时,在热解过程中产生的氢气分子可以在衬底表面裂解形成活性氢原子,这些活性氢原子会进 攻碳物种使其进一步脱氢裂解,这也可能导致封闭 系统比开放系统的碳膜生长的速率提高,从而阻值 较小。封闭系统也可以避免慢性漏气及加热时零 件放气的影响。所以,考虑到开放系统制膜时间较 长,制模长度长,且材料有所浪费,常使用封闭系统。

4 结论

螺旋线行波管内碳膜衰减器的制备工艺对行 波管工作各项性能都会有影响。在碳膜衰减器蒸 镀工艺的设计要求中,不仅碳膜电阻的轴向阻值符 合设计要求,而且渐变段的长度原则上不易过长, 以减小其对管子增益的不利影响。在碳膜衰减器 实际的蒸镀过程中,碳膜渐变段的截止位置要求在 毫米范围内有阻值,这与渐变段的长度控制精度在 毫米级的要求,彼此影响,不易精确控制。该文从 碳膜的制备原理及整个制备工艺过程进行了讨论 与实验研究。碳源、温度、时间、流动性对碳膜的 制备都有至关重要的影响因素。实验表明热子温 度过高会造成反应速率快,拖尾问题严重;温度低, 造成反应速率低,成膜效率低。中心温度在1142℃ 时,反应速率最佳。加热通电时间过短碳膜厚度不 够,时间过长碳膜拖尾过长,应平衡厚度与膜长的 矛盾关系,在碳膜厚度保障的情况下,加热时间尽 可能的短,得到加热时间140s为佳。腔室正庚烷 气压低,参与反应的碳源少,反应速率慢;气压过高, 反应速率高,出现拖尾问题,及在腔室内壁也容易 出现结焦现象,最佳腔室正庚烷气压为800 Pa。封 闭系统比开放系统更稳定,反应速率较快;开放系 统由于气体扩散和流动性好,使得碳物种在基底上 的吸附和迁移,容易产生拖尾问题,反应速率较慢, 且用气量大。由上讨论,可见影响碳膜衰减器质量 的各因素并不是孤立的,相互间有密切联系。因此 在制作不同的碳膜衰减器时,可以调整各因素之间 的关系来获得所要求的碳膜。作者平衡了各个因 素之间的互相影响,在参数间逐渐的上下微调,制 备出来符合螺旋线行波管碳膜衰减器。

参考文献

- [1] Ye Zhifeng, Yuan Guangjiang, He Jun, et al. Development of heat dissipation performance of slow wave structure for Helix traveling-wave tubes[J]. Vacuum Electronic, 2023, 4: 59-65+74 (叶志峰, 袁广江, 何俊, 等. 螺旋线行波管慢波结构散热性能的发展现状[J]. 真空电子技术, 2023, 4: 59-65+74 (in chinese))
- [2] Hu Yulu, Yang Zhonghai, Li Jianqing, et al. Study on suppression of backward wave oscillation in wideband high-power traveling wave tube[C]. 17th Annual Conference of Vacuum Electronics Branch of Chinese Society of Electronics and Symposium on Military Microwave Tubes. Hubei. 2009: 100-103 (胡玉禄, 杨中海, 李建清, 等. 宽带 大功率行波管中返波振荡的抑制研究[C]. 中国电子学会 真空电子学分会第十七届学术年会暨军用微波管研讨 会, 湖北, 2009: 100-103(in chinese))
- [3] Yang Min, Hu Yulu, Yang Zhanghai, et al. Study of the attenuator in helix traveling wave tubes[J]. Vacuum Electronic, 2011, 293(03): 6-9 (杨敏, 胡玉禄, 杨中海, 等. 螺 旋线行波管薄膜衰减器高频衰减特性的研究[J]. 真空电 子技术, 2011, 293(03): 6-9(in chinese))
- [4] Jiao Jiangna, Qiu Li, Wang Yanmei, et al. Research on key technologies of 7. 5~18 GHz broadband high power pulsed TWT[J]. Vacuum Electronic, 2019, 340(3): 13–15 (焦江 娜, 邱立, 王严梅, 等. 7.5~18 GHz宽带大功率脉冲行波 管关键技术研究[J]. 真空电子技术, 2019, 340(3): 13–15(in chinese))
- [5] Kumar V. Attenuation measurement of lossy coatings of carbon for Ka-band Helix TWT applications. [J]. International Journal of Surface Engineering and Interdisciplinary Materials Science 2019, 7(3): 55-58
- [6] Chakraborty S, Mistry C, Pareek P, et al. Optimization of resistive attenuator coating for TWT performance improvement[C]. 2018 IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC), Monterey, CA, 2018: 143-144
- [7] Conversano R W, Goebel D M. Improved model of longterm gain increases in traveling-wave tubes.[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2015, 62(2): 652–658
- [8] Wang Song, Zhao Qingping, Guo Sheng, et al. Influence of BeO ceramic performance parameters on space TWTs[J]. Vacuum Electronic, 2020(3): 67-71 (王松, 赵青平, 郭生, 等. 空间行波管BeO夹持杆性能及碳化工艺—致性研究 [J]. 真空电子技术, 2020(3): 67-71(in chinese))