

ПЧЕЛИНЦЕВА Наталья Ибрагимовна

**СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЁНОЧНЫХ
И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНЫХ
ЛАЗЕРОВ НА УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Москва – 2012

Работа выполнена в Калужском филиале федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Жданов Сергей Михайлович

Официальные оппоненты: **Есаулов Николай Петрович**,
доктор технических наук, профессор,
Московский государственный технический
университет радиотехники, электроники и
автоматики, профессор кафедры ТОРЭ
Прасицкий Василий Витальевич,
доктор технических наук, ООО «Эколом-Восход»,
исполнительный директор

Ведущая организация: Обнинский институт атомной энергетики –
филиал национального исследовательского
ядерного университета «МИФИ»

Защита состоится « 25 » апреля 2012 г. в 14³⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.141.17 при ФГБОУ ВПО «Московский
государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу:
248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский
филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана по
адресу: г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5.

Автореферат разослан « 22 » марта 2012 г.

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



1997150

Пчелинцева Н. И. Способы фор

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

-157
С.А. Лоскутов

2487

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Практическое использование изделий квантовой электроники в значительной степени определяется свойствами объектов физики конденсированного состояния. Наблюдаемая с конца прошлого века тенденция к миниатюризации этих изделий вытеснила из сферы применения целый ряд из них по причине их громоздкости и низкой энергоэффективности. Это относится и к приборам квантовой электроники, в том числе и к газоразрядным лазерам. Лазеры на смесях химически активных газов являются исключением, поскольку сфера их применения и в настоящее время только расширяется. Особенно востребованы малогабаритные отпаянные газоразрядные лазеры на углекислом газе (CO_2 -лазеры). Их выходная мощность и долговечность обеспечиваются относительной стабильностью парциальных давлений рабочих газов (CO_2 , N_2 , Xe , He) газоразрядного лазера, что в значительной степени определяется параметрами электродов (анодом и катодом). Поэтому электроды газоразрядных лазеров представляют практический интерес для исследований. Являясь неотъемлемой частью единой замкнутой системы функционирующего газоразрядного лазера, они подвергаются бомбардировке заряженными, ускоренными и другими частицами плазмы газового разряда, с одной стороны, и воздействию температуры, с другой. От примененных материалов, конструкций, способов получения электродов, параметров разряда и состава газового наполнения, особенно, в состав которого входят химически активные газы, зависит и долговечность отпаянных лазеров.

Имеющиеся в настоящее время разрозненные экспериментальные данные по способу получения и выбору материалов для электродов отпаянных CO_2 -лазеров, методам изучения их свойств в условиях воздействия газоразрядной плазмы, в данном случае плазмы тлеющего разряда, не позволяют определить пути повышения долговечности существующих устройств.

Без набора и анализа основных экспериментальных данных в обозначенной области исследования было сложно решить задачу по повышению долговечности отпаянных CO_2 -лазеров.

Настоящая диссертация посвящена экспериментальному исследованию замкнутых систем газоразрядных лазеров на углекислом газе с целью повышения их долговечности путем создания новых электродов.

Таким образом, актуальность темы обусловлена, с одной стороны, фундаментальным характером проблемы, а с другой – потребностями технического и технологического применения приложений физики конденсированного состояния.

Цель работы: определить особенности способов получения и исследование свойств пленочных и композиционных электродов применительно к созданию долговечных малогабаритных лазеров на углекислом газе.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ и обобщение известных экспериментальных данных по применяемым материалам, конструкциям, способам получения и исследования свойств электродов для отпаянных CO_2 -лазеров, а также по изучению физико-химических процессов, наблюдаемых в таких замкнутых системах.

2. Разработать способы изготовления экспериментальных образцов

электродов из выбранных материалов, алгоритм техпроцесса, а также методы их экспресс-испытаний с целью тестирования свойств образцов в миниатюрных газоразрядных пробниках со смесью $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$.

3. С применением современных методов анализа изучить основные свойства фрагментов экспериментальных электродов, подвергнутых экспресс-испытаниям с целью выработки критериев обеспечения их устойчивости к распылению.

4. Оптимизировать способ контроля парциальных давлений компонентов газовой смеси отпаянного CO_2 -лазера при эксплуатации в нем исследуемых экспериментальных электродов и оценить степень диссоциации этих компонентов в различных частях его газоразрядной трубки с целью создания электродов с высокой каталитической способностью.

5. Разработать экспериментальный газоразрядный прибор со смесью $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$ и оценить долговечность отобранных в процессе экспресс-испытаний перспективных электродов для применения их в долговечных отпаянных малогабаритных CO_2 -лазерах.

Научная новизна работы заключается в развитии новых подходов к получению экспериментальных образцов электродов и исследованию их свойств в замкнутой системе отпаянного CO_2 -лазера с газовой смесью на химически активных газах, когда на них воздействует плазма газового разряда и температура.

1. Впервые исследовано влияние плазмы тлеющего разряда состава $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$ с рабочей поверхностью полых композиционных электродов, обработанной до низкой шероховатости ($R_z=0,08\text{-}0,16$ мкм) и не содержащей посторонних включений и заметных дефектов и примесей (серебро марки Sp 999,9, ZrO_2 , разделенная слоем ZrN от металлической подложки). Отсутствие таких дефектов не позволяет плазме химически активных газов создавать на зеркальной рабочей поверхности полых композиционных электродов локальные участки продуктов ее взаимодействия с материалом поверхности.

2. Впервые на рабочих поверхностях композиционных электродов сформированы с использованием наночастиц меди (полученных из коллоидных растворов) покрытия из Cu_2O толщиной 15-20 мкм, обладающих высокой удельной поверхностью (порядка $25 \text{ м}^2/\text{г}$).

3. С использованием современных методов, разработанных методик и экспериментальных приборов получены данные о степени диссоциации компонентов газовой смеси в малогабаритных отпаянных CO_2 -лазерах.

4. Предложена математическая зависимость степени диссоциации от температуры, плотности тока и длительности воздействия плазмы в различных частях газоразрядной трубки, - в газоразрядном канале, в катодной и анодной частях.

Практическая значимость результатов работы заключается в следующем:

1. Разработана методика получения модельных пленочных и композиционных электродов.

2. Отработаны пробники и экспериментальные приборы для длительных испытаний электродов в условиях, моделирующих процессы, происходящие в реальных CO_2 -лазерах.

3. Установлена роль факторов замкнутого объема малогабаритного CO_2 -

лазера на работоспособность его электродов.

4. Результаты определения зависимости степени диссоциации от температуры, плотности тока и длительности воздействия плазмы могут быть использованы при совершенствовании изделий газоразрядных лазеров.

5. Способы формирования и методы исследования пленочных и композиционных электродов для малогабаритных лазеров на углекислом газе применены в производстве в ОАО «Биметалл», г. Калуга.

Достоверность полученных в диссертационной работе экспериментальных результатов обеспечивается применением аппаратуры и методов экспериментальной физики, широко известных и хорошо апробированных, выбором адекватных моделей и сравнением полученных в работе результатов с данными исследований зарубежных и отечественных авторов, которые в предельных случаях с ними согласуются.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способы формирования пленочных и композиционных электродов и алгоритм получения полых подложек электродов с зеркальной рабочей поверхностью методами глубокой вытяжки из многослойных подложек с последующей ротационной обработкой роликом; режимы получения на рабочей поверхности полых многослойных электродов двухслойных покрытий из ZrO_2 - ZrN и наноструктурированных покрытий из тонкодисперсных порошков меди, окисленных до Cu_2O .

2. Результаты экспериментальных исследований физических свойств полых электродов в замкнутом объеме газоразрядного лазера с химически активной рабочей газовой смесью CO_2 - N_2 - Xe - He , полученные в миниатюрных газоразрядных пробниках объемом 50 см^3 и в экспериментальных макетах CO_2 -лазеров с применением хроматографии, электронной растровой и оптической микроскопии, а также разработанных в данной работе методик.

3. Механизм функционирования регенератора CO_2 в условиях работы малогабаритного отпаянного CO_2 -лазера, размещенного вне непосредственного контакта с ним плазмы тлеющего разряда.

Личный вклад автора состоит в разработке программы экспериментальных исследований, алгоритма технологических процессов получения композиционных и пленочных образцов электродов, в обработке и интерпретации результатов исследований, в том числе с предложенной математической связью между температурой, плотностью тока, временем воздействия плазмы и поведением электродов. Изложенные в работе экспериментальные результаты получены автором самостоятельно. Данные, полученные совместно с другими соавторами, оговорены отдельно и снабжены соответствующими ссылками.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийских научно-технических конференциях «Наукоемкие технологии в прибор- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе» (М.: 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 и 2011 г.), а также на первой Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанотехнологии – 2008» (М.: 2008 г.) и на четвертой Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанотехнологии – 2011» (М.: 2011 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, из которых 3 – в рецензируемых журналах перечня, рекомендованного ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех основных разделов, заключения, общих выводов. Общий объем составляет 151 страница, включая 37 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности исследований и сформулированы цели настоящей работы.

Первая глава посвящена обзору и анализу литературы. Рассматриваются ранее выполненные работы, в которых изложены теоретические и экспериментальные результаты, полученные применительно к изучению газоразрядных систем на углекислом газе с многокомпонентными газовыми смесями, включающими химически активные газы. Обобщаются разрозненные экспериментальные данные и обсуждаются теоретические и прикладные исследования по изучению плазмы тлеющего разряда, температуры газовой смеси при функционировании газоразрядных трубок на смесях $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ и $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$. Констатируется, что отсутствие надежных экспериментальных данных не позволяет применить термодинамический подход к исследованию таких систем. Анализируется эффективность использования различных методов диагностики параметров газоразрядной смеси, примененных способов стабилизации состава компонентов такой смеси, а также прослеживается роль материалов и конструкций как самих электродов, так и специальных регенераторов кислорода и катализаторов, изученных ранее при стабилизации параметров отпаянных лазеров на углекислом газе. Основное внимание в аналитических исследованиях уделено исследованиям электродов: материалам, конструкциям, влиянию на долговечность качества обработки поверхности и эффектов, наблюдаемых при взаимодействии плазмы тлеющего разряда с различными частями электродов. Описываются явления, выявленные У.Е. Ночули, Н.Н. Соболевым, В.В. Авдонькиным, происходящие в газоразрядной трубке с электродами из различных материалов: меди, серебра, платины, никеля и различных сплавов. Резюмируется, что образование пленок и покрытий из продуктов взаимодействия поверхности катода с химически активной плазмой тлеющего разряда происходит, по-видимому, в местах дефектов этой поверхности. По данным В.И. Кристи и др. продукты взаимодействия, в частности оксиды, обладая более высоким коэффициентом вторичной ионно-электронной эмиссии, приводят к нестабильности горения тлеющего разряда.

В заключительной части этой главы описаны результаты анализа данных ранее выполненных экспериментальных работ, в том числе В.Н. Очкиным и Ф. Мак-Талгартом и др., где изучено поведение различных газов, составляющих рабочую смесь лазеров на CO и CO_2 в газоразрядных трубках, охлаждаемых как водой комнатной температуры, так и жидким азотом, с использованием масс-спектрометрического метода. В них установлено, что даже малые добавки O_2 в газовую смесь отпаянных лазеров приводит к увеличению концентрации CO_2 в

ней. Зафиксировано наличие в смеси O_3 и C , причем также обнаружено возбужденное состояние CO_2 в виде CO_2^* , со временем жизни порядка $1 \cdot 10^{-3}$ с. Отмечено, что эти авторы указали, что низкая чувствительность масс-спектрометрического метода не позволяет установить, что примеси воды могут служить катализатором образования сложных полимеров в такой смеси, хотя он дает большую информацию по сравнению со спектрометрическим, примененным У.Е. Hochuli. Признано целесообразным для изучения процессов в газоразрядных приборах и исследования степени диссоциации компонентов газовых смесей в тлеющем разряде использовать в данной работе методику хроматографии, предложенную ранее Л.Н. Королем. Описаны в заключительной части главы выявленные важные показатели температур: У.Е. Hochuli определил, что в экспериментальных макетах с объемом газовой смеси состава $CO_2:N_2:He:He=7:7:1:15$ равном 50 см^3 при давлении смеси 20 мм рт. ст. (2666 Па), токе 10 мА температура на катоде равна 573 К, а В.Н. Иванов установил, что при этих же условиях газовая температура (T_g) на расстоянии 5 мм от оси газоразрядного капилляра равна 443 К.

На основе анализа систематизированных экспериментальных результатов ранних работ сформулированы требования к технике эксперимента, аналитической аппаратуре (см. рис. 1, 2), к получению, обработке данных и к некоторым аспектам математического моделирования, с учетом обобщенных данных, а также полученных в результате выполнения данной работы.

Во второй главе описана техника эксперимента, примененная при выполнении диссертационной работы. В первом разделе этой главы дана подробная характеристика объектов исследования, описаны примененное технологическое и аналитическое оборудование, разработанные экспериментальные приборы, методики.

Во втором разделе описаны способы изготовления экспериментальных образцов. Они различны, но общей технологической операцией и общей основой у них является получение цилиндрической подложки. Она изготавливалась из биметаллов, примененных в качестве исходных материалов. Например, биметаллическая лента Ag-Cu изготовлена методом холодного плакирования монометаллов серебра марки Ср 999,9 и меди марки МОб, где окончательная толщина серебряного слоя составляет 120 мкм. Аналогичным образом созданы и другие биметаллы для изготовления цилиндрических подложек, указанных выше. Алгоритм получения таких подложек электродов приведен на рис. 2. На нем справа схематично приведены формы исходной заготовки в процессе ее деформирования и обработки. Основная цель этих технологических приемов – получение биметаллических подложек с шероховатостью внутренней поверхности $R_z=0,08...0,16 \text{ мкм}$ (доведение до «зеркального блеска») и размерами: $\varnothing 8$ (10 и 15) мм, / 15 (20, 30, 50) мм при толщине стенки цилиндров 0,5...0,8 мм. Технологическая операция «вырубки заготовки» (см. рис. 2) реализовалась в штампах, где с помощью полиуретана, в качестве эластичной матрицы, формировались заготовки по жесткому зеркальному пуансону.

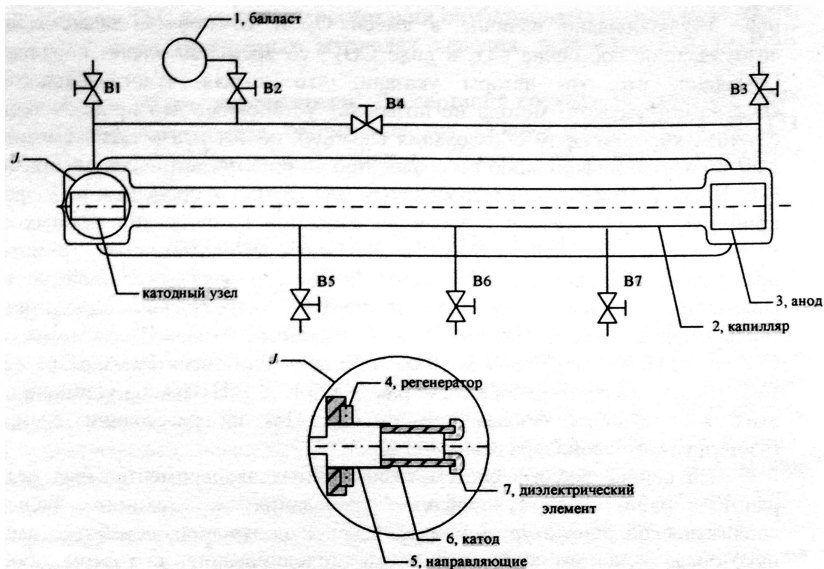


Рис. 1. Схемы экспериментального прибора и электродного узла; B1...B7 – порционные краны

При такой вытяжке, вследствие образования значительных сил трения между пуансоном штампа и исходной заготовкой из биметалла, при ее обжатии эластичной матрицей, достигнут коэффициент вытяжки до 2,7 – на первой операции, 1,9 – на второй. Операция «обрезка припуска» осуществлялась резцом зажатой в специальную цангу обрабатываемой заготовки. После второй вытяжки и обрезки торцов цилиндрической заготовки, если она соответствовала требованиям (операция контроля на рис. 2. обозначены ромбами), цилиндрическая заготовка направлялась для изготовления экспериментальных электродов. Как правило, предъявляемым требованиям по шероховатости удовлетворяли подложки со слоями серебра и никеля. Подложки с циркониевым покрытием требовали дополнительной раскатки на зеркальном пуансоне-игле роликовым раскатником. Эти операции отражены в нижней левой части алгоритма (см. рис. 2).

Подробно описаны и проанализированы способы получения пленочных и композиционных экспериментальных электродов. В основе техники изготовления пленочных электродов являлись операции наращивания в среде кислорода Cu_2O на наружной медной поверхности подложек из биметаллов «серебро-медь» и «никель-медь». На аналогичных подложках слой из Cu_2O с развитой поверхностью выращивали из припеченных порошков меди.

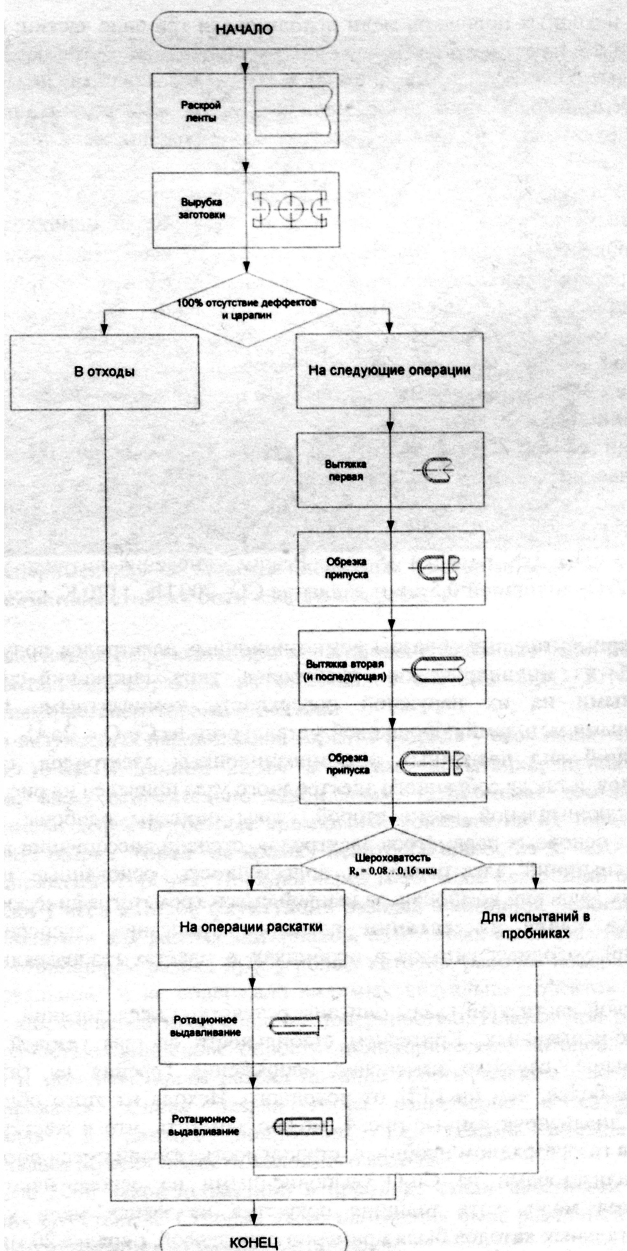


Рис. 2. Алгоритм получения полых подложек экспериментальных электродов

В качестве исходных порошков меди использовали три вида частиц: наночастицы Cu, полученные в результате лазерного облучения водных растворов, содержащих азотно-кислые соли (концентрация ионов меди 0,3 мг/л), частицы Cu, полученные в результате взаимодействия закиси меди с H_2SO_4 в растворе, и нанопорошки Cu, изъятые из рукавных фильтров на участке рафинирования меди при ее серийном производстве.

После различных технических приемов, используемых в технологиях порошковой металлургии, порошки Cu имели примерно одинаковые размеры частиц. Прокаленные при 400 °С (643 К) в вакууме они имели насыпную плотность порядка 0,5 г/см³ и удельную поверхность покрытий порядка 25 м²/г. Лучшую адгезию (сцепление с подложкой) имели те образцы, в коллоидный раствор с медными частицами которых было добавлено 2 % биндера – органической связки, применяемой в электронной промышленности. Окисленные в кислороде слои из припеченных медных наночастиц образовывали покрытие из Cu_2O , толщиной 15...20 мкм.

Третий способ изготовления электродов заключался в нижеследующем. Биметаллические подложки «цирконий–сплав 42Н» подвергались сначала азотированию в среде азота, а затем окислению в CO_2 . Режим обработки: давление азота $10 \cdot 10^4$ Па, температура отжига 1170 К, время выдержки 5 ч, обеспечивал образование слоя ZrN порядка 35 мкм. Режим окисления нитрида циркония до получения ZrO_2 толщиной 0,5 мкм: давление CO_2 700 Па, 1170 К, время выдержки 20 мин.

Экспериментальные образцы композиционных электродов получали в виде композиций из цилиндрических электродов типа «цирконий–сплав 42Н» с армированными на их наружной поверхности композитными цилиндрами, изготовленными методами порошковой металлургии из Cu_2O и BaAl_4 .

Внешний вид пленочных и композиционных электродов, композитных регенераторов, а также собранного электродного узла приведен на рис. 3.

В заключительной части второй главы описаны приборы и методики определения основных параметров электродов, степени диссоциации компонентов смеси и испытаний электродов на долговечность, основанные на контроле парциальных давлений компонентов газовой смеси хроматографическим методом.

Третья глава диссертации посвящена описанию экспериментальных исследований холодных катодов в пробниках и макетах газоразрядных лазеров (см. рис. 1).

В первой части этой главы описаны результаты исследований, полученных при экспресс-испытаниях. Критерием стабильности состава газовой смеси, как отмечено выше, служило изменение напряжения горения на газоразрядном пробнике не более, чем на 15 % от исходного. Исходя из этого общепринятого критерия и анализируя данные рис. 4, можно заметить, что в жестких условиях испытаний в газоразрядном пробнике, стабильность газовой смеси обеспечивается только катализаторами из Cu_2O , выполненными на основе наночастиц или нанопорошков меди, хотя толщина покрытия из закиси меди у всех трех экспериментальных катодов была примерно одинаковой, порядка 20 мкм, и равная температура (573 К).

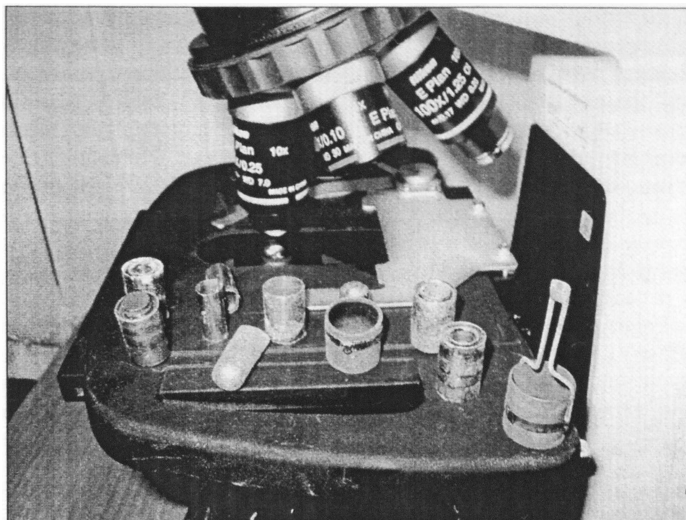


Рис. 3. Экспериментальные образцы пленочных и композиционных электродов на предметном столике оптического микроскопа

Аналогичные результаты при испытаниях в пробнике были получены и для экспериментальных образцов из биметаллов системы « ZrO_2 - ZrN -подложка» с композитными регенераторами и без них.

При визуальных наблюдениях горение разряда у всех испытываемых полых катодов $\varnothing 10$ мм и длиной 22 мм в режиме испытания, принятом для всех пробников, было относительно стабильным. Исключение составляли катоды, которые имели дефекты (острые кромки и неровности на их торцевой части). В этих случаях разряд "горел" на кромку некоторое время, из-за чего нестабильным было и напряжение горения. Порядка через 1000 часов испытаний были замечены практически у всех катодов флуктуации разряда в катодной полости. Однако они были различными для разных материалов, из которых были изготовлены катоды. Наиболее стабильным разряд был у полых катодов, рабочая поверхность которых была "зеркальной" и не содержала видимых визуально дефектов и, особенно у катодов с циркониевой и серебряной поверхностью. Плазма при разрядном токе 10 мА полностью заполняла полость цилиндрических катодов. Однако были замечены и моменты, когда разряд начинал гореть "пятном", но потом процесс стабилизировался. Снова разряд горел равномерно и катодная полость "участвовала" в разряде полностью, т.е. плазма разряда равномерно распределялась по всей полости холодного катода.

После 2000 часов испытаний в пробнике стали заметными напыления на внутренних его стенках. Степень этого напыления была различной для холодных катодов, изготовленных из разных материалов.

Не имели повреждений, заметных внешне, катоды с идеальной кромкой и с "зеркальной" рабочей поверхностью. Не обладающие этими свойствами образцы имели оплавленные торцы или проплавленную стенку.

Образцы с пленкой оксида циркония на рабочей поверхности не имели подобных разрушений и проплавлений, хотя у тех, у которых были "несовершенные" торцы, при постановке в пробники, подобные дефекты имели место.

Детальное исследование поверхности фрагментов испытанных катодов с помощью оптической микроскопии показало, что на их рабочих поверхностях наблюдаются локальные потемнения. Они, как правило, сосредоточены в местах визуально заметных дефектов.

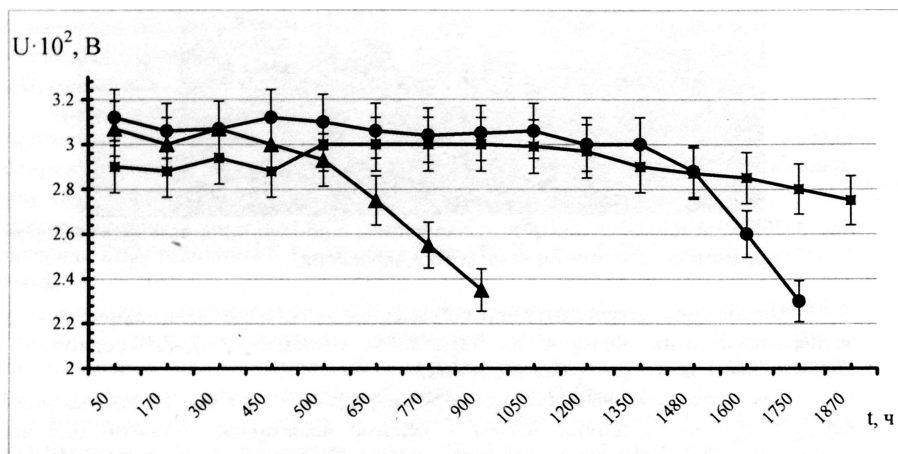


Рис. 4. Зависимость напряжения горения на газоразрядном пробнике (U) от времени экспресс-испытаний (t):

- – экспериментальный катод из биметалла «серебро-медь» с покрытием из Cu_2O на наружной поверхности, полученным окислением слоя нанопорошков меди (взят из рукавных фильтров участка рафинирования меди);
- ▲ – экспериментальный катод из биметалла «серебро-медь», медная наружная поверхность которого окислена до Cu_2O ;
- – экспериментальный катод из биметалла «серебро-медь» с покрытием из Cu_2O , полученным окислением слоя наночастиц меди

На "зеркальных" рабочих поверхностях, изготовленных из бездефектной ленты «серебро-медь» МС такой закономерности не наблюдалось. Не замечено этого и на рабочей поверхности катодов с пленкой ZrO_2 .

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что темные образования на рабочих поверхностях катодов, прошедших испытания, представляют собой оксиды и нитриды. Химический анализ распыленного осадка на внутренних стенках пробника показал, что в его состав входят оксиды, нитриды и карбиды металлов. Из этого следует, что в происходящих физико-химических процессах в макетах-пробниках отпаянных CO_2 -лазеров участвуют практически все химически активные газы лазерной смеси. Резюмируя данные выполненных анализов, можно предположить, что "блуждания" тлеющего разряда по полости холодного катода, связано с образованием на его поверхности пятен из веществ, обладающих высоким коэффициентом вторичной ионно-электронной эмиссии (оксиды, нитриды) или пленок, снижающих потенциальный барьер для выхода электронов. На образцах катодов, изготовленных из биметалла медь-серебро, прошедших операцию раскатки (ротационную обработку роликом), после испытаний были замечены следы рекристаллизации, т.е. размеры зерен выросли. Следовательно, при испытаниях в пробниках температура там была явно выше 300°C (573 K). На электродах с циркониевой рабочей поверхностью ($T_{\text{пл}} \text{ Zr } 2125\text{ K}$, температура перехода модификации $\beta \rightarrow \alpha \text{ Zr}$ равна 1135 K), температура в районе 573 K никаким образом не влияла на их структуру.

Практическим выводом из данных исследований является то, что материалом рабочей поверхности электрода, служащего катодом в отпаянном CO_2 -лазере, преимущественно должен быть, например, бездефектный биметалл медь-серебро или цирконий, окисленный до ZrO_2 , и отделенный от подложки слоем ZrN , причем торцевая часть электрода должна быть конструктивно надежно защищена от воздействия тлеющего разряда.

В следующем разделе третьей главы описаны результаты исследований, выполненных по стабилизации конструкций холодных катодов, оценке степени диссоциации компонентов газовой смеси с применением хроматографического метода.

Испытаниям подвергались газоразрядные экспериментальные приборы с катодами, защищенными с торцов диэлектрическими втулками. В приборах, напаянных стационарно на пост, имелись краны для отбора проб газов, а у аналогичных, предназначенных для испытаний на долговечность, вместо кранов были припаяны гребенки с ампулами. Они предназначены для отпайки от прибора в нужный момент времени и анализа парциальных давлений смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Xe}:\text{He}=1:1:0,5:4$. Общее давление в приборах составляло 20 мм рт. ст. (2666 Па). Приборы были поставлены в 2006 г. на долговечность при токе разряда 10 mA (типичный ток для малогабаритных CO_2 -лазеров). Ежегодно отпайвалось по 1 ампуле (от каждого прибора) и их состав изучался методом хроматографии на предмет изменения парциальных давлений компонентов газовой смеси. Все катоды имели диаметр полости 10 мм и длину 20 мм . Количественный анализ парциальных давлений CO_2 , CO , O_2 , N_2 и Xe у стационарных и у отпаянных и поставленных на долговечность изучался на установке с двумя хроматографическими колонками. Разделение газов и проводилось с помощью этих двух колонок, имеющих детекторы теплопроводности и включенных последовательно в газотранспортную схему. На первой колонке, заполненной активированным углем, при температуре 100°C (373 K) выделяли из газовой смеси

CO_2 и Xe . После измерения эти газы собирались в азотной ловушке. На второй хроматографической колонке, заполненной так называемым молекулярным ситом (CaA), разделяли H_2 , CH_4 , N_2 , CO

Перед этим осуществлялась калибровка установки хроматографии, которая осуществлялась с помощью электромагнитных клапанов, с помощью которых напускались 10 порций газовой смеси, состав которой был точно известен. В течение 10000 часов наиболее стабильным состав газовой смеси у приборов был с нижеследующими катодными узлами:

- рабочая поверхность из пленки оксида циркония с кольцевым композиционным регенератором из Cu_2O и закрепленным рядом с ним регенератором из спеченной композиции интерметаллического соединения алюминия с барием (BaAl_4);

- рабочая поверхность с покрытием из серебра («зеркальная поверхность»), изготовленного из бездефектной ленты медь-серебро методом глубокой вытяжки, а в качестве регенератора сформирован развитый слой из наночастиц меди, окисленной до Cu_2O ;

- рабочая поверхность из оксида циркония внутри подложки из железоникелевого сплава, где оксидное покрытие разделялось от подложки слоем нитрида циркония, а на наружной поверхности электрода закреплен композитный регенератор из Cu_2O .

Парциальные давления компонентов газовой смеси в этих приборах не вышли за пределы требований, которые предъявляются к ним в отпаянных CO_2 -лазерах и испытания еще не завершены. Результаты данных исследований показали, что предложен путь увеличения долговечности отпаянных CO_2 -лазеров с нынешних 4...5 тысяч часов (у малогабаритных лазеров), по крайней мере, вдвое.

Описана также интересная особенность, выявленная при длительных испытаниях: наиболее стабильный состав смеси наблюдается у первого из оставшихся на испытаниях приборов, где композиционных регенераторов два. По-видимому, регенератор из BaAl_4 , в условиях работы этого экспериментального прибора выделяет Ba . Барий, диффундируя из объема на поверхности регенератора и взаимодействуя с компонентами газовой смеси, образует пленку BaO . Мы при экспресс-испытаниях установили, что на стенках прибора, в распыленном материале, присутствовали нитриды. По-видимому, в газовой смеси азот, взаимодействуя в разряде, образует NO_2 . Если это верно, то по реакции $\text{BaO} + 3\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3) + \text{NO}$ и тогда $\text{Ba}(\text{NO}_3) + \text{C}_x\text{H}_y(\text{CO}) \rightarrow \text{BaO} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Т.е. в определенных условиях идет регенерация и CO_2 и N_2 . Исследования степени диссоциации CO_2 и N_2 в стационарных приборах служат экспериментальным подтверждением этого, причем установлено, что степень диссоциации в катодной области газоразрядного прибора является максимальной.

В заключительной части третьей главы изложен предполагаемый механизм работы катализаторов из Cu_2O и некоторый подход к моделированию процессов в CO_2 -лазерах, основанному на обобщенных аналитическим способом данных и на экспериментальных результатах данной работы.

Рассматривая высокотемпературной механизм окисления CO на поверхности CuO (300°C), где скорость ее окисления не зависит от давления O_2 .

Заметим, что моноокись углерода адсорбируется на ионах металла CuO слабо, и при температурах порядка 300°C (а в нашем случае это так и есть), оксид меди (CuO) может служить только источником O_2 , количество которого будет поступать в газовую смесь только в зависимости от температуры, наблюдаемой в данный момент на катодном узле.

Поскольку при температурах уже свыше 100°C поверхность Cu_2O адсорбируют молекулы CO , и десорбция с нее возможна только в виде CO_2 . Поэтому в качестве регенератора для обеспечения постоянного потока CO_2 и поддержания в требуемых пределах его парциального давления в газовой смеси отпаянного CO_2 -лазера можно рекомендовать только Cu_2O (рис. 5).

То есть CO и O_2 , находящиеся в газовой смеси, контактируя с поверхностью из Cu_2O , образуют CO_2 . Большая удельная поверхность Cu_2O , обеспеченная слоем наночастиц, и повышает эффективность работы такого регенератора.

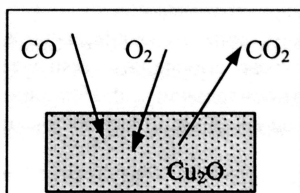


Рис. 5. Схема превращения CO в CO_2

В заключении по выполненной диссертационной работе приведены экспериментальные данные, полученные отечественными авторами в последнее время, показавшими, что наноплазмы, покрытые пленками Pd и Pt , обладают высокой каталитической активностью, и в случае использования их в качестве регенераторов CO_2 они, возможно, превзойдут каталитическую активность покрытий из наночастиц Cu_2O . Это будет существенным развитием направления по созданию долговечных малогабаритных лазеров на углекислом газе.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что методом глубокой вытяжки и последующей ротационной обработки полых цилиндрических заготовок на зеркальных пуансонах обеспечивают получение из исходных металлических композиций (биметаллов и триметаллов) подложек электродов со слоями серебра и циркония толщиной $100...120\text{ мкм}$ с шероховатостью $R_z=0,08...0,16\text{ мкм}$. Впервые с применением этих методов созданы пленочные и композиционные полые электроды, функционирующие в качестве катодов в плазме тлеющего разряда на химически активных газовых смесях $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$, с высокой устойчивостью к распылению, и построен алгоритм реализации техпроцесса.

2. Разработаны экспериментальные приборы и методы испытания электродов, имитирующие условия работы, наблюдаемые в малогабаритных отпаянных CO_2 -лазерах, позволившие определить глубину проникновения плазмы

тлеющего разряда и равномерность ее распределения в полостях электродов, оценить экспресс-испытаниями качество исследуемых электродов, их долговечность, а также степень диссоциации компонентов газовой смеси состава $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$ типа 4-4-12-16.

3. С применением газоразрядных пробников с объемом газовой смеси 50 см^3 и при разрядном токе 10 мА, установлено, что для композиционных цилиндрических катодов, толщиной 0,5...0,8 мм, диаметром 8...15 мм и длиной 15...50 мм со слоями серебра (марки Ср 999,9) и $\text{ZrO}_2\text{+ZrN}$ не наблюдалось образование локальных участков из продуктов взаимодействия компонентов плазмы тлеющего разряда и зеркальной (бездефектной) рабочей поверхности катодов, а, следовательно, и связанных с этим «мерцаний» разряда и микродуг.

4. Показано, что применение для изучения изменения парциальных давлений компонентов смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Xe-He}$ в процессе длительного горения газоразрядной трубки хроматографического метода с двумя колонками и отпаиваемых в нужный момент от экспериментального прибора специальных ампул со смесью, позволяет определять долговечность малогабаритного CO_2 -лазера, поскольку относительная стабильность парциальных давлений компонентов газовой смеси во времени является одним из основных ее критериев.

5. Установлено, что в результате кратковременных испытаний экспериментального прибора, позволяющего производить отбор проб в процессе горения в нем тлеющего разряда, и последующий их анализ (с точностью не хуже 3...5 %), что степень диссоциации компонентов газовой смеси во времени различная: самая высокая – в катодной части газоразрядного прибора, самая низкая – в газоразрядном канале и промежуточная – в анодной части. Отдельно оценена степень диссоциации (α) CO_2 , $\text{N}_2\text{-Xe}$ и O_2 , при наличии регенератора на холодном катоде и без него. Выявлено, что наличие на холодном катоде регенератора значительно снижает степень диссоциации во всех перечисленных частях газоразрядной трубки. Рост разрядного тока (температуры электрода) при исследовании катодов пленочного типа «серебро-медь-покрытие из наночастиц Cu_2O », толщиной порядка 15...20 мкм, и композиционного типа « $\text{ZrO}_2\text{-ZrN-42H}$ (железоникелевый сплав)-медь» с кольцевым композитным регенератором из нанопорошков Cu_2O , приводит к увеличению количества CO_2 , что снижало общую степень диссоциации CO_2 . Наличие композитного регенератора BaAl_4 – снижает степень диссоциации N_2 .

6. Показано, что полученные в работе экспериментальные данные позволяют сформулировать предполагаемый механизм функционирования регенераторов типа Cu_2O , сформированных на наружной поверхности электродов, предложить базовый подход для математического моделирования процессов, происходящих в малогабаритных отпаянных CO_2 -лазерах и рекомендовать отобранные в процессе длительных испытаний пленочные и композиционные электроды для практического применения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах и изданиях:

1. Марин В.П., Жданов С.М., Пчелинцева Н.И. Основные физические процессы, используемые в технике обеспечения высокой долговечности малогабаритных лазеров на химически активных средах // Научные технологии. 2009. Т. 10, №11. С. 49-56.
2. Тонкопленочные технологии в сверхвысокочастотных и квантовых приборах / Н.И. Пчелинцева [и др.] // Научные технологии. 2006. Т. 7, №7-8. С. 91-97.
3. Новые технологии получения композиционных материалов, обеспечивающий повышенный ресурс / Н.И. Пчелинцева [и др.] // Научные технологии. 2008. Т. 9, №10. С. 4-9.

В других журналах и изданиях:

4. Экологически безопасные способы получения наночастиц для изделий радиоэлектроники / Н.И. Пчелинцева [и др.] // Научные технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2006. Т. 1. С. 193-196.
5. Газоразрядные лазеры на углекислом газе и их использование в мониторинге окружающей среды / Н.И. Пчелинцева [и др.] // Научные технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2007. Т. 2. С. 29-33.
6. Амеличева К.А., Власко А.В., Пчелинцева Н.И. Способ подготовки высококчистых шихтовых материалов для получения долговечных электронных эмиттеров // Научные технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2008. Т. 1. С. 193-194.
7. Амеличева К.А., Власко А.В., Пчелинцева Н.И. Особенности применения особочистых шихтовых материалов в экспериментальной физике // Научные технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2009. Т.1. С. 84-87.
8. Методы экспериментальной физики в получении новых конструкционных наноматериалов / Н.И. Пчелинцева [и др.] // Научные технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2010. Т. 1. С. 62-67.
9. Пчелинцева Н.И., Жданов С.М. Математическое моделирование физико-химических процессов, протекающих в отпаянном CO₂-лазере // Научные

технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2010. Т. 1. С. 68-69.

10. Пчелинцева Н.И. Проблемы электродных систем современных газовых лазеров // Научные технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2011. Т. 2. С. 82-84.
11. Пчелинцева Н.И. Методы получения и исследования композиционных электродов с наноразмерными кристаллическими зернами // Нанотехнологии-2011: Сборник трудов четвертой Всероссийской Школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых. М., 2011. С. 69-71.
12. Пчелинцева Н.И., Головатская Т.Е. Особенности получения пленок катализаторов из наночастиц для отпаянных лазеров // Нанотехнологии-2008: Сборник трудов первой Всероссийской Школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых. М., 2008. С. 77-79.