

**О возможности использования наночастиц меди для
повышения долговечности отпаянного CO₂-лазера****77-30569/332077**

02, февраль 2012

Горбунов А. К., Жданов С. М., Пчелинцева Н. И.

УДК 339.621

КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана

kf_mgtu_fiz@mail.rus_m_zhdanov@lenta.run.pchelintseva@rambler.ru**Введение**

В настоящее время газовые лазеры получили широкое применение в различных областях науки и техники. Сфера их применения постоянно растет. Исследования различных авторов показывают, что ухудшение параметров, снижение срока службы газовых лазеров связано как с падением общего давления газовой среды, так и с изменением парциальных давлений отдельных газовых компонент и их соотношений.

Особый практический интерес представляют CO₂-лазеры. В частности, внимание многих разработчиков привлекли лазеры с газовой средой, представляющей смесь с соотношением компонентов CO₂:N₂:Xe:He = 1:1:0,5:4. Накачка такого типа лазеров осуществляется тлеющим разрядом. Общее давление газа наполнителя составляет 0,2...13,3 кПа. Плотность разрядного тока – 1...10 мА/см² [1]. В качестве основы материала электродов могут использоваться никель, цирконий, платина и другие [2]. Однако при эксплуатации электродов в химически активных средах они интенсивно распыляются [3]. Кроме того, из-за диссоциации CO₂ на СО и O₂ наблюдается снижение его концентрации, что приводит к падению мощности CO₂-лазера. Наибольшие успехи были достигнуты при использовании платиновых электродов [4]. Дальнейшему прогрессу в увеличении срока службы активных элементов отпаянных CO₂-лазеров способствовало предложение А.П. Коржавого новых материалов для электродов типа внутренне окисленных платино-медных сплавов (ПлМ-2) с содержанием меди в объеме платины 20 % и многослойных систем ZrO₂-Zr-сталь-медь-закись меди, а также катодных узлов на их основе с регенераторами Fe₂O₃+Fe и Cu+Cu₂O, изготовленными методами порошковой

металлургии [6]. Недостаток таких катодных узлов CO_2 -лазеров – низкая виброударопрочность. Применение многослойных пленочных композиций дает возможность создать перспективные более надежные конструкции и разработать технические приемы их реализации [1].

Основные процессы, протекающие в отпаянном CO_2 -лазере

В наземных, технологических лазерных установках эта проблема решается весьма просто: осуществляется постоянная прокачка через газоразрядную трубку смеси заданного состава. Прокачные лазеры работают стабильно десятки тысяч часов.

Обеспечить же такой срок службы в мобильных (бортовых) лазерных установках с отпаянными CO_2 -лазерами весьма затруднительно. Это связано с тем, что в течение десятка часов работы отпаянного прибора состав смеси резко изменяется, и он прекращает работу.

К настоящему времени установлено, что при возбуждении разряда, после работы в течение примерно 2 с, концентрация CO_2 в газовой смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ уменьшается в разы по сравнению с исходной. Затем, в течение 10...20 мин. горения разряда парциальное давление CO_2 в смеси возрастает, после чего снова убывает. Наблюдаемый рост концентрации CO_2 в течение нескольких десятков минут связывают с окислением CO на стенках и электродах, а дальнейшее уменьшение концентрации CO_2 – с уходом кислорода из зоны тлеющего разряда на те же стенки и электроды.

В отпаянных CO_2 -лазерах состав смеси непрерывно изменяется в процессе всего срока его службы. Это обусловлено тем, как было отмечено, диссоциацией CO_2 в разряде, а также поглощением продуктов диссоциации двуокиси углерода – CO и O_2^- оболочкой прибора и электродами. Причем при использовании платиновых электродов при определенной температуре удастся в течение нескольких сотен часов поддерживать необходимые равновесные давления компонентов смеси. Это связывают с каталитическими свойствами платиновой поверхности. Платина является хорошим катализатором в реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, происходящей на ее поверхности, что позволило получить отпаянный лазер со сроком службы около 3 тыс. ч [6-7]. Независимо от того, по какому механизму идет процесс образования CO_2 (то ли по реакции $\text{CO}^- + \text{OH}$, то ли по механизму $\text{CO} + \text{O}$), такая долговечность отпаянного CO_2 -лазера не отвечает современным требованиям.

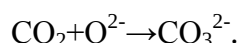
Процессы, происходящие на поверхности электродов, температура которых в зависимости от разрядного тока, давления смеси и ее объема изменяется, интересуют нас прежде всего. От этих параметров может зависеть ход физико-химических процессов на поверхности электродов. Следовательно, возможен и подбор материалов электродов,

каталитические свойства которых обеспечивают долговременную стабилизацию сложной газовой смеси в отпаянных CO₂-лазерах.

Существует два вида адсорбции: физическая или вандерваальсовская и химическая. На поверхностях, валентности атомов которых насыщены связью с соседними атомами, адсорбция обусловлена только физическими силами притяжения. По природе и механизму она аналогична конденсации пара на поверхности образующейся из него жидкости [9]. Многие поверхности обладают гораздо большей ненасыщенностью, и валентности атомов, их образующие, могут быть неполностью насыщены связями с соседними атомами. При адсорбции такая поверхность будет стремиться образовать химические связи с соприкасающимся веществом. Это и есть процесс хемосорбции. Основное отличие химической адсорбции от физической заключается в том, что в химической адсорбции происходят переносы электронов между адсорбентом и адсорбатом, а при физической – такого переноса нет.

Силы химической связи обычно сильнее, чем физические силы притяжения, поэтому теплоты хемосорбции высокие, а теплоты физической адсорбции – низкие (т.е. близки к теплотам конденсации). Так, теплота хемосорбции CO – 20000 Кал/моль, а теплота физической адсорбции – 6000 Кал/моль [9].

Особого рассмотрения для наших целей заслуживает хемосорбция на оксидах. Оксиды обладают адсорбционными центрами двух типов: ионы металла и ионы кислорода. Роль кислородных ионов ясна из анализа образования поверхностного карбоната в результате хемосорбции углекислого газа:



Они же являются активными при хемосорбции CO. Однако, для окиси углерода, помимо механизма связывания с кислородными ионами, действует и второй механизм хемосорбции – преимущественное образование связи с ионами металла [9]. В этой работе подчеркивается, что иногда хемосорбированная окись углерода десорбируется в виде CO (обратимый тип хемосорбции), но чаще в виде CO₂ (необратимый тип хемосорбции). Так, окись углерода на Cu₂O хемосорбируется отчасти обратимо, а отчасти – необратимо. Причем, автор данной работы приводит сведения о том, что с ростом температуры Cu₂O с 20 °C до 100 °C и выше доля газа, десорбирующегося в виде CO₂, возрастает с 0 % до 25 %, а доля газа, десорбирующегося при этом в виде CO, падает с 30 % до 0 % от общего количества адсорбированного газа.

Полупроводник с положительными вакансиями, – Cu₂O, легко адсорбирует кислород при комнатных температурах и десорбирует его при температурах ниже 200 °C.

Окись углерода на поверхности Cu_2O может образовывать поверхностный карбонат. Это дает основание предположить, что когда O_2 подходит к поверхности Cu_2O , насыщенной CO , он, по всей видимости, адсорбируется в виде карбоната, который разлагается по уравнению:



хотя, с другой стороны, CO_3^{2-} не разлагается при температуре катализа, но при поступлении новых порций CO к поверхностному карбонату, образованному при адсорбции CO_2 , реализуется быстрая реакция, при которой на каждый один объем CO выделяются два объема CO_2 по реакции



Это уравнение отражает вероятный механизм низкотемпературного окисления CO . Считают [9], что ее молекулы адсорбируются на ионах металла Cu_2O .

Поскольку при температурах свыше 100°C на поверхности Cu_2O реализуется уравнение (2), а не уравнение (1), то на закиси меди адсорбируется CO , и десорбция возможна только в виде CO_2 . Поэтому в качестве регенератора для регенерации CO_2 и поддержания его парциального давления в газовой смеси отпаянного CO_2 -лазера можно, анализируя вышеприведенное, рекомендовать Cu_2O .

Техника эксперимента

Экспериментальные образцы электродов (анод и катод) в виде полых цилиндров получали из многослойных лент. Основой многослойных лент служит сталь, покрытая с двух сторон методом холодного плакирования слоями фольг никеля, циркония, меди толщиной порядка 10 мкм. С применением специальных штампов методами вытяжки эластичной матрицы получали из лент полые цилиндры диаметром 10..20 см различной длины, по технологии, описанной в [10]. Процесс осуществлялся в КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана с применением гидропрессов типа П50 и П100. Здесь же с применением лабораторной вакуумной установки и высокотемпературного сушильного шкафа с контролируемой атмосферой осуществляли перевод медного покрытия в Cu_2O . Серию образцов электродов получали с покрытиями из наночастиц меди на их наружной поверхности. Наночастицы меди были получены при лазерном облучении медьсодержащих растворов.

Изготовление кварцевых экспериментальных макетов CO_2 -лазеров, описанных в [11], осуществляли специалисты ОАО «НИИ материалов электронной техники» и ОАО «Восход – Калужский радиоламповый завод». Экспериментальный макет включал в себя

полости для размещения электродов (анода и катода), капилляр (газоразрядный промежуток), соединяющий электроды, балластный объем и рубашку охлаждения. После монтажа электродов экспериментальный макет наполнялся сложной газовой смесью, типичной для CO_2 -лазера, и герметизировался. На основе имеющегося оборудования монтировалась исследовательская установка для определения долговечности отпаянного CO_2 -лазера, критерием которой являлось сохранение постоянства парциальных давлений газовой смеси при непрерывном горении разряда в макете.

Схема установки, собранной с использованием двух хроматографов (X_1 и X_2), приведена на рис. 1.

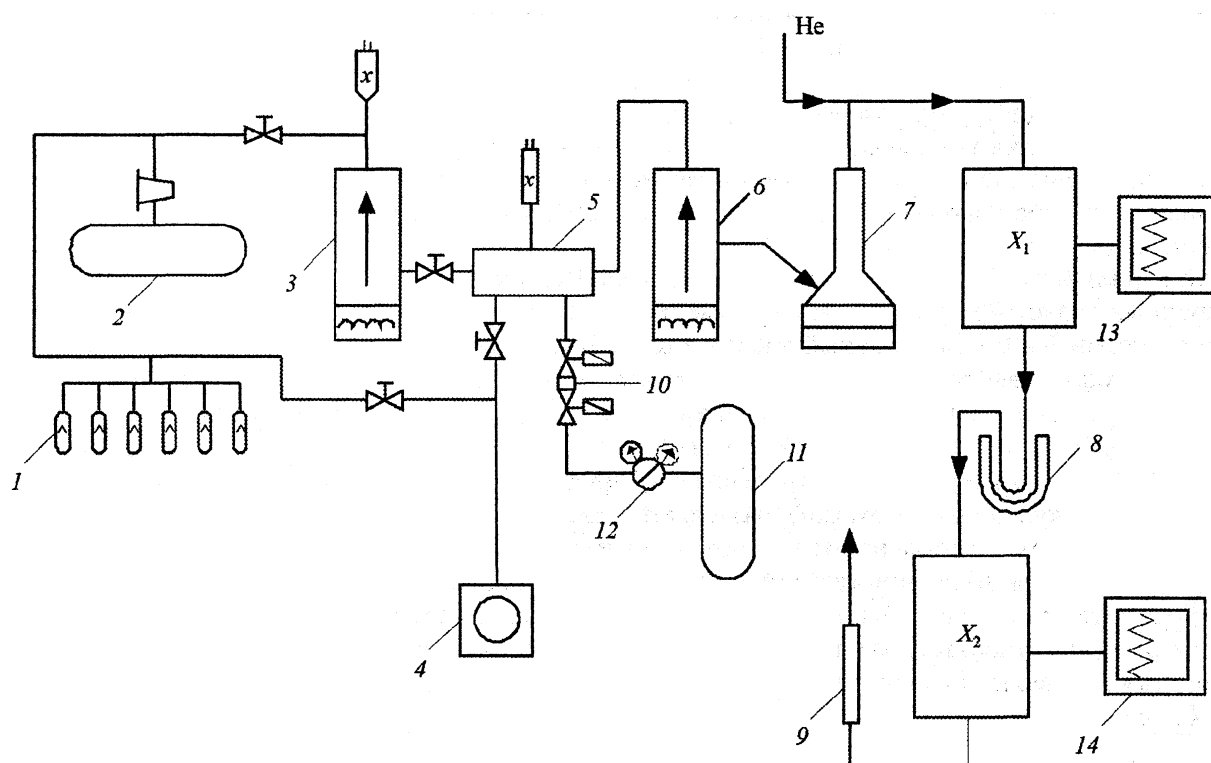


Рис. 1. Схема установки: 1 – гребенка из ампул с исследуемыми газами; 2 – газоразрядный прибор с порционным краном; 3, 6 – диффузионные ртутные насосы; 4 – форвакуумный насос; 5 – вентильный блок; 7 – газосборный насос; 8 – азотная ловушка; 9 – расходомер пенный для контроля газа-носителя; 10 – калиброванный объем для градуировки; 11 – баллон с калиброванной смесью для градуировки; 12 – редуктор для сжатых газов; 13, 14 – автоматические потенциометры КСП-4

При этом исходили из того, что достаточно чувствительным и универсальным методом анализа состава газовых смесей на сегодняшний день можно считать хроматографический метод, который легко обеспечивает количественный анализ всех основных компонентов газовой среды CO_2 -лазера (CO_2 , CO , O_2 , N_2 и Xe).

Работа CO_2 -лазера сопровождается большим многообразием различных физико-химических процессов, которые могут приводить к изменению газового состава, и в то же время эти процессы различались для отдельных областей разряда (катодной, анодной и области капилляра).

Хроматографический метод анализа и проведения измерений газового состава в различных частях отпаянных трубок позволяет оценить влияние материалов отдельных деталей макета и его конструкции на изменение состава газа при работе лазера.

В экспериментальном приборе анод и катод представляют собой цилиндры $\varnothing 10 \times 25$ мм.

Макет в процессе исследований был наполнен газовой смесью $4\text{CO}_2 + 4\text{N}_2 + 2\text{Xe} + 16\text{He}$ до давления 3460 Па (26 мм рт. ст.) (перед наполнением прибор подвергался технологической обработке – чистке в гелии и тренировке в рабочей смеси при увеличенной токовой нагрузке).

Анализ газовой смеси производился после установления динамического равновесия в приборе при данном токе разряда. Время установления равновесия определяется по стабилизации газового состава и составляет 3...4 ч.

Исследования проводились при отключенном балластном объеме и перекрытой обводной трубке для выявления закономерностей, типичных для определенных зон разряда, т.к. соединение электродных частей обводной трубкой и наличие балластного объема при работе прибора способствует взаимной диффузии газовых компонентов и этим искажается реальная картина процесса диссоциации в различных зонах.

Исследования степени диссоциации и газового состава при различных разрядных токах производились при восстановлении исходного состава смеси или из балластного объема, или полной заменой смеси.

Отбор проб газов из различных частей анализируемых приборов осуществляется с помощью порционных кранов (см. рис. 1). Отобранные порции газов перекачиваются ртутными диффузионными насосами 3 и 6 в газосборный насос Тендера 7, откуда через установленное время накопленные газы автоматически выдавливаются в газ-носитель. Разделение газов производится на двух хроматографических колонках с дефлекторами по теплопроводности, включенных последовательно. На колонке X_1 , заполненной активированным углем, при температуре 100 °С отделяют из смеси газов CO_2 и Xe , которые после измерения сорбируются в азотной ловушке 8. На колонке X_2 , заполненной молекулярным ситом CaA , разделяются H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO .

Калибровка чувствительности установки производится путем напуска с помощью электромагнитных клапанов 10 порций газовой смеси известного состава из баллона 11.

Чувствительность установки при объеме порционных кранов примерно 1 см^3 не хуже 13 Па (0,1 мм рт. ст.). Относительная точность анализов, определяемая путем многократных анализов состава газов в неработающих приборах, находится на уровне 3...5 %. Время одного измерения 3,5...4 мин.

Результаты исследований и выводы

Исследование показали, что степень диссоциации (α) в токовом диапазоне 10...35 мА различна в различных зонах разряда и определяется физико-химическими процессами, происходящими в них. Катодная часть разряда характеризуется максимальной степенью диссоциации. Это объясняется интенсивной ионизацией, наличием большого числа быстрых электронов внутри катодной полости и другими процессами, поддерживающими эмиссию с катода.

Выявленная интенсивность диссоциации в области анода (по сравнению с капилляром) может быть объяснена увеличенной напряженностью поля в анодном падении, а, следовательно, и увеличением параметра E/N_{O_2} , который определяет скорость диссоциации CO_2 . Кроме того, в области анода образуется слой пространственного отрицательного заряда, который, вероятно, тоже способствует увеличению α . Было замечено, что степень диссоциации в области анода меньше, чем в области катода, и эта закономерность сохраняется во всем исследуемом диапазоне токов. В отдельных случаях степень диссоциации на аноде может превышать степень диссоциации в катодной области. Как правило, это связано с появлением на аноде искрений и светящихся точек типа микродуг. Наличие же последних обусловлено, вероятно, или какими-то посторонними загрязнениями и включениями, или недостаточностью технологической обработки анода. Кроме того, использование анода без защитной кварцевой втулки способствовало горению разряда на анодных кромках, образованию микродуг и даже оплавлению кромок. Все это влечет за собой дополнительную диссоциацию CO_2 в анодной области.

Замеры газового состава по длине цилиндра показали, что парциальные давления газовых компонент, а, следовательно, и степень диссоциации CO_2 практически не меняются по длине капилляра. Вероятно, это можно объяснить достаточно высокой скоростью диффузии газовых компонентов в капилляре и однородностью свойств плазмы в нем.

Наличие регенератора из Cu_2O в виде покрытия на катоде, хотя и вносит количественные изменения в величины α , не изменяет качественной картины распределения α по длине прибора по сравнению с электродами из платины, – максимум на катоде и постоянство степени диссоциации по длине капилляра. Кроме того, наличие регенератора из Cu_2O на катоде характеризуется увеличением парциального давления кислорода во всех зонах разряда.

Разницы в парциальных давлениях Xe и N_2 в различных зонах разряда как при наличии, так и при отсутствии регенератора из Cu_2O , не наблюдалось в течение 10000 ч испытания макетов отпаянных CO_2 -лазеров.

1. Таким образом, хроматографический метод анализа состава газов в различных частях газоразрядного макета, имитирующего работу CO_2 -лазера на химически активных газовых смесях, весьма эффективен при разработке и оптимизации конструкций отпаянных долговечных молекулярных лазеров.

2. Наличие регенератора из Cu_2O , полученного из наночастиц меди, позволяет получить при больших разрядных токах величину степени диссоциации в капилляре такую же, как при малом токе – 10 мА. Это дает основание считать, что возможны разработка сильноточных CO_2 -лазеров с долговечностью порядка 10000 ч при использовании регенератора со слоями из Cu_2O и исключение применения благородных металлов в приборах с кислородосодержащими средами.

Литература:

1. Реутов А. П., Марин В. П., Никифоров Д. К., Пчелинцева Н. И., Чистяков Г. А. Тонкопленочные технологии в сверхвысокочастотных и квантовых приборах // Наукоемкие технологии. 2006. №7-8. Т. 7. С. 91-98.
2. Коржавый А. П., Файфер С. И. Материалы для долговечных катодов газоразрядных лазеров // Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы. 1979. Вып. 6(658).
3. Светцов В. И. Особенности распыления материалов при разряде в химически активных средах // Обзоры по электронной технике. Сер. Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1983. Вып. 5(979).
4. Очкин В. П. Исследования физико-химических свойств плазмы CO_2 -лазера // Труды ордена Ленина физического института им. Н.П. Лебедева. 1974. Т. 78. С. 3-59.
5. Бондаренко Г. Г., Жданов С. М., Коржавый А. П. Особенности получения и исследования платиновых эмитирующих композиций // Перспективные материалы. 1999. №4. С. 19-25.

6. *Коржавый А. П.* Порошковая металлургия в материалосберегающих технологиях изготовления катодных узлов ИЭТ // Электронная промышленность. 1986. Вып. 3(151). С. 48-49.
7. *Clark P., Wade J.* The influence of Xenon on Sealed-Off CO₂-lasers // IEEE J. Quantum Electronics. 1968. V. QE-4. No. 5. P. 263-266.
8. *Witteman, W.S.* High-Power Single-Mode CO₂-laser // IEEE J. Quantum Electronics. 1968. V. QE-4. No. 11. P. 768-788.
9. *Треппел Б. М.* Хемосорбция: Пер. с англ. / под ред. д. х. н. *А. В. Киселева*. М.: Изд-во иностранной литературы. 1958.
10. *Коржавый А. П., Файфер С. И.* Новые методы получения полых цилиндрических катодов // Электронная промышленность. 1980. Вып. 3(87). С. 15-17.
11. *Марин В. П., Власко А. В., Пчелинцева Н. И.* Новые технологии получения композиционных материалов, обеспечивающих повышенный ресурс // Научные технологии. 2008. Т. 9. № 10. С. 4-9.

About possible usage of copper nanoparticles for increasing of durability of sealed CO₂-laser

77-30569/332077

02, February 2012

Gorbunov A.K., Jdanov S.M., Pchelinceva N.I.

Bauman Moscow Technical University, Kaluga Branch

kf_mgtu_fiz@mail.ru

s_m_zhdanov@lenta.ru

n.pchelintseva@rambler.ru

A new technology of manufacturing electrodes containing precious metals for high durability of the sealed CO₂-lasers was proposed. Promising results were obtained at use of regenerators of CO₂ based on copper oxide grown on a layer of copper nanoparticles.

Publications with keywords: [precious metals](#), [cuprous oxide](#), [regenerator CO₂](#), [the cold cathode](#)

Publications with words: [precious metals](#), [cuprous oxide](#), [regenerator CO₂](#), [the cold cathode](#)

Reference

1. Reutov A. P., Marin V. P., Nikiforov D. K., Pchelintseva N. I., Chistiakov G. A., Thin-film technology in the microwave and quantum devices, Naukoemkie tekhnologii 7 (7-8) (2006) 91-98.
2. Korzhavii A. P., Faifer S. I., Materials for durable cathodes of gas-discharge lasers, Reviews on electronics. Ser. Materials 6 (658) (1979).
3. Svetsov V. I., Features of spray of materials during discharge in chemically active media, Reviews on electronics. Ser. Vacuum-tube and gas-discharge devices 5 (979) (1983).
4. Ochkin V. P., Studies of physico-chemical properties of plasma of CO₂-laser, Trudy ordena Lenina fizicheskogo instituta im. N.P. Lebedeva - Proceedings of the Lebedev Physics Institute 78 (1974) 3-59.
5. Bondarenko G. G., Zhdanov S. M., Korzhavii A. P., Features of production and investigation of platinum emitting compositions, Perspektivnye materialy 4 (1999) 19-25.
6. Korzhavii A. P., Powder metallurgy in the material-saving technologies of manufacturing of cathode assemblies of electronic equipment, Elektronnaia promyshlennost' 3 (151) (1986) 48-49.

7. Clark P., Wade J., The influence of Xenon on Sealed-Off CO₂-lasers, JEEE J. Quantum Electronics QE-4 (5) (1968) 263-266.
8. Witteman, W.S., High-Power Single-Mode CO₂-laser, JEEE J. Quantum Electronics QE-4 (11) (1968) 768-788.
9. Trepnel B.M., Chemisorption, Moscow, Izd-vo inostrannoi literatury, 1958.
10. Korzhavyi A. P., Faifer S. I., New methods of producing of hollow cylindrical cathodes, Elektronnaia promyshlennost' 3 (87) (1980) 15-17.
11. Marin V. P., Vlasko A. V., Pchelintseva N. I., New technologies for production of composite materials that provide increased resource, Naukoemkie tekhnologii 9 (10) (2008) 4-9.