ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ
MICRO- AND NANOELECTRONICS TECHNOLOGY

УДК 621.327.53: 621.3.032

Анализ механизма утечки щелочного металла в стеклокерамических соединениях сапфира с ниобием

С.А. Гаврилов[1], С.В. Гавриш[2], С.В. Пучнина[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
[2]ЗАО «Специальное конструкторское бюро «ЗЕНИТ» (г. Москва)

Analysis of Alkali Metal Leakage Mechanism in Metal-Ceramic Compounds of Sapphire with Niobium

S.A. Gavrilov[1], S.V. Gavrish[2], S.V. Puchnina[1,2]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow
[2]Ltd. «ZENIT», Moscow

Проведен анализ механизма утечки щелочного металла из разрядных источников излучения по стеклокерамическому спаю сапфир – ниобий. Рассмотрены физические основы контроля потерь щелочного металла на основе исследования интенсивности излучения резонансных линий, выполнена термодинамическая оценка надежности стеклокерамических спаев. На основе разработанного метода получена зависимость спада интенсивности резонансных линий рубидия в течение срока службы высокочастотных ячеек низкого давления. Даны рекомендации по практическому применению предлагаемого метода контроля и полученных результатов.

Ключевые слова: щелочной металл; сапфир; ниобий; стеклокерамическое соединение; спектр; резонансные линии; высокочастотная ячейка.

The mechanism of the alkali metal leakage at the glass-ceramic junction of sapphire-niobium has been analyzed. The physical fundamentals of leakage monitoring of alkali metal based on the radiation intensity of the resonance lines have been considered and a thermodynamic evaluation of the reliability of the glass-ceramic junctions has been performed. Based on the developed method the decrease dependence in the rubidium resonance lines intensity over the life of the high-frequency low-pressure cells has been obtained and the recommendations how practically to apply the proposed method and the obtained have been provided.

Keywords: alkali metal; sapphire; niobium; glass-ceramic compound; spectrum; resonance lines; high-frequency cell.

© С.А. Гаврилов, С.В. Гавриш, С.В. Пучнина, 2016

Введение. В специальной технике широкое распространение в качестве неселективных излучателей получили лампы с разрядом в парах щелочных металлов [1]. Основным элементом таких газоразрядных источников является сапфировая трубка с запаянными посредством стеклокерамического цемента (заварочный материал, стеклоцемент) ниобиевыми узлами, заполненная плазмообразующей средой на основе паров щелочных металлов Na, K, Rb, Cs. Надежность данных источников излучения определяется стабильностью концентрации излучающих атомов щелочных металлов.

В настоящей работе анализируются механизмы утечки щелочного металла из разряда и разрабатывается ускоренный контроль надежности спаев сапфир – ниобий.

Анализ механизмов утечки щелочного металла из разряда. На сегодняшний день количество исследований механизмов снижения дозировки щелочного металла в рабочем объеме газоразрядных ламп весьма ограниченно. В основном полученные результаты относятся к натриевым лампам высокого давления (НЛВД) [2–5]. В данном классе разрядных источников в качестве материала оболочки используется поликристаллическая окись алюминия (поликор), соединенная посредством стеклоцемента на основе оксидов Al_2O_3, CaO, MgO, BaO с электродными узлами из ниобиевого сплава или поликора.

Согласно исследованиям [2–5] при работе НЛВД происходят реакции взаимодействия натрия со стенками разрядной трубки и заварочным материалом в зоне спая.

В первом случае основным механизмом убыли натрия из лампы является его диффузия через стенки поликоровой разрядной трубки с образованием соединения $Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$ при рабочих температурах 700–1200 °С [2, 3]. Причем согласно [2] при использовании сапфира в качестве материала оболочки НЛВД диффузия натрия по толщине стенки отсутствует.

Во втором случае уход натрия из разряда происходит за счет его взаимодействия со стеклокерамическим цементом [4, 5]. В работе [4] выявлены три основных механизма взаимодействия натрия с заварочным материалом в НЛВД:

- ионообменная реакция, при которой стеклокерамический цемент теряет ион кальция или бария и приобретает ион натрия;
- появление микротрещин в кристаллах с большим содержанием натрия, образовавшихся в результате ионообменной реакции;
- формирование множества полостей в обогащенных натрием областях и, как следствие, локальные нарушения целостности спая.

Таким образом, можно заключить, что в случае соединения сапфира с ниобием основным процессом, приводящим к снижению концентрации натрия в разряде, является его взаимодействие с компонентами стеклоцемента. Подтверждение тому можно найти в работе [6], где в качестве одного из основных механизмов выхода из строя ламп с щелочными добавками описана утечка щелочного металла (Cs, K) по месту стеклокерамического спая с сапфиром.

Из всего многообразия разрядных источников [1], использующих данный тип соединения, необходимо особо выделить высокочастотные (ВЧ) ячейки для стандартов частоты. В этом приборе реализован разряд низкого давления, который особенно чувствителен к массовому составу плазмообразующей среды. До недавнего времени основным материалом таких ламп являлось стекло С55-2 следующего состава: SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, BaO, MgO, Li_2O [7]. Поэтому при разработке метода контроля надежности спаев заимствованы некоторые результаты научных работ, посвященных стеклянным ВЧ-ячейкам. В данном типе разрядных источников критическим параметром, определяющим стабильность характеристик, является концентрация атомов рубидия (Rb) в разряде [7]. В случае стеклянных высокочастотных ламп основная

причина снижения массового содержания рубидия в разряде – взаимодействие его со стеклом. Как видно из рис.1, конструктивное исполнение исследуемых экспериментальных ВЧ-ячеек предполагает только наличие сапфировых элементов, соединенных между собой стеклокерамическим цементом. Такое техническое решение позволяет изучать только взаимодействие рубидия с компонентами заварочного материала.

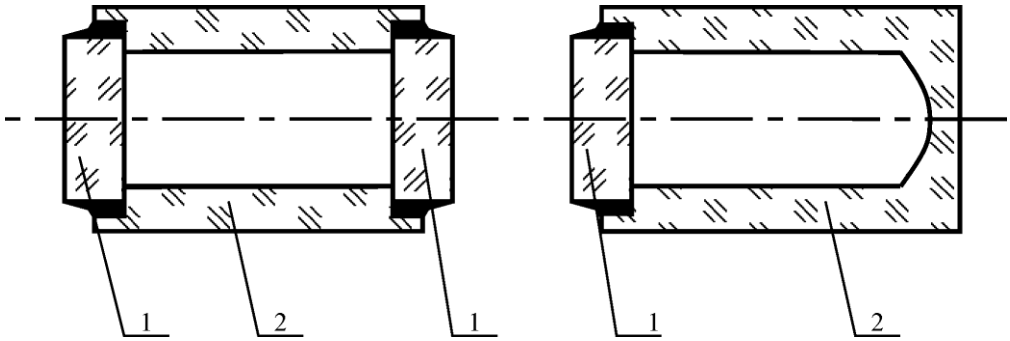

Рис.1. Конструкция рубидиевой высокочастотной ячейки:
1 – сапфировое окно; 2 – разрядная сапфировая трубка

Физические основы метода контроля потерь щелочного металла в стеклокерамических спаях. Принцип изучения надежности спаев построен на спектрометрическом методе контроля скорости ухода щелочного металла из разряда. Из физики газового разряда известно, что при низких давлениях газа и малых плотностях тока, когда вторичные механизмы потери энергии атомов не играют заметной роли, основным процессом, приводящим к образованию возбужденных атомов и заряженных частиц, является соударение нормальных атомов с быстрыми электронами [8]. В таких условиях переход одного из валентных электронов с наиболее низкого возбужденного состояния атома в основное сопровождается резонансным излучением. В разрядах низкого давления выход этого излучения может достигать 80–90 % от подводимой к столбу разряда энергии.

Из работы [8] следует, что при отсутствии вторичных процессов лучистый поток резонансного излучения с единицы длины столба пропорционален числу возбуждающих соударений z:

$$F = h\nu z = h\nu c n_0 N_e e^{-\frac{eU_1}{k_B T_e}}, \qquad (1)$$

где $h\nu$ – энергия кванта; c – константа; n_0 – концентрация нормальных атомов; N_e – количество электронов на единицу длины столба; e – заряд электрона; U_1 – потенциал возбуждения резонансной линии; k_B – константа Больцмана; T_e – электронная температура.

Формула (1) показывает, что при снижении концентрации n_0 происходит падение интенсивности лучистого потока линии резонансного излучения. В свою очередь, концентрация n_0 связана с давлением паров щелочных металлов в разряде p уравнением Менделеева – Клапейрона. Данное уравнение состояния идеального газа для температуры T и постоянного разрядного объема V имеет вид

$$n_0 = \frac{p}{kT}. \qquad (2)$$

В другом представлении уравнение Менделеева – Клапейрона можно записать как

$$p = \frac{m}{MV} RT\,, \tag{3}$$

где m – масса щелочного металла в разрядном объеме; M – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, из сопоставления уравнений (1)–(3) можно сделать вывод, что в условиях постоянного объема V и рабочей температуры T разряда при уменьшении массы щелочного металла в разряде будет наблюдаться снижение давления паров (концентрации n_0) и, следовательно, согласно (1) интенсивности излучения резонансной линии.

В случае исследуемого разряда в парах рубидия резонансные переходы $^2P_{1/2} \rightarrow {}^1S_{1/2}$ и $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ соответствуют длинам волн 794,76 и 780,03 нм [8].

Термодинамический подход к оценке надежности спаев. О скорости взаимодействия паров рубидия с окислами, входящими в состав стекол и цемента, можно судить по снижению концентрации в единицу времени или по времени работы ламп при разных температурах.

Скорость убыли рубидия может быть оценена по уравнению [9]

$$-\frac{dC}{dt} = kC\,, \tag{4}$$

где C – концентрация; k – константа скорости, являющаяся функцией температуры и свойств реагирующих веществ.

Связь между константой скорости и температурой T описывается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}\,, \tag{5}$$

где E – энергия активации.

В результате совместного решения уравнений (4), (5) получено выражение, позволяющее прогнозировать время наработки в форсированных режимах испытаний ламп:

$$\ln\frac{t_2}{t_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{kT_1T_2}\,, \tag{6}$$

где t_1, t_2 – наработка при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Для определения энергии активации E необходимо знать долговечность лампы при двух различных температурах. Проводилось исследование наработки высокочастотных ламп из стекла С55-2, ресурс которых составил 100 ч при температуре нагрева 400 °С, в работе [10] при температуре 100 °С лампа отработала $5\cdot10^3$ ч. В результате проведенного расчета энергия активации составила $6{,}55\cdot10^3$ кал.

Таким образом, задавая требуемую долговечность лампы $t_э$ при эксплуатационной температуре $T_э$, с помощью зависимости (6) можно определить время испытаний на срок службы $t_и$ при повышенной температуре $T_и$, что дает эквивалентный результат по расходу паров рубидия.

На рис.2 приведены полученные расчетные зависимости $t_и = f(T_и)$ для испытаний на соответствие требованиям по наработке $t_э$ и рабочей температуре $T_э$. Из этих данных следует, например, что для $t_э = 6\cdot10^4$ ч при $T_э$=100 °С испытательные значения составляют 200 ч при $T_и$ = 800 °С.

Методика исследований. Для проведения исследований утечки рубидия по стеклокерамическому спаю изготовлены экспериментальные образцы ВЧ-ячеек с сапфировой оболочкой (см. рис.1). Рассматривались два варианта конструктивного исполнения: 1) разрядная сапфировая трубка 2 спаивалась с двумя сапфировыми окнами 1 стеклоцементом; 2) сапфировое окно припаивалось сварочным материалом к стаканчику 2.

В обоих вариантах конструктивные элементы ВЧ-ячейки выращивались направленной кристаллизацией по методу А.В. Степанова [1]. Сопрягаемые элементы 1 и 2 подверглись прецизионной шлифовке в зоне их соединения. Заполнение разрядного объема ячеек проводилось по специально разработанной технологии путем расплавления стеклокерамического цемента в атмосфере смеси паров рубидия и аргона.

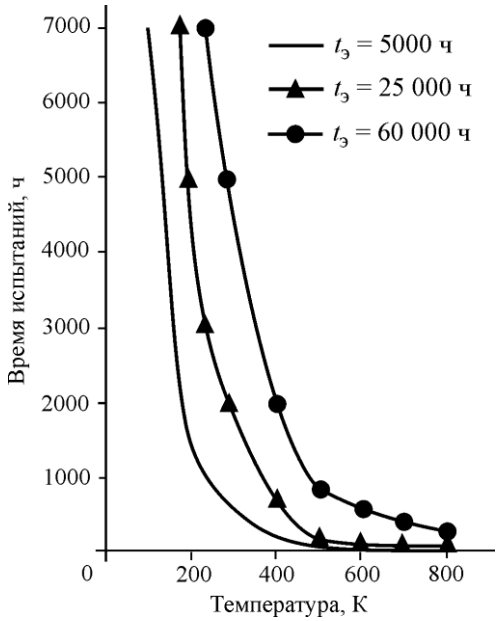

Рис.2. Расчетные зависимости масштабирования времени наработки в зависимости от температуры испытаний

Исследование изготовленных экспериментальных образцов ВЧ-ячеек проводилось на экспериментальной установке (рис.3) в последовательности, приведенной ниже.

Перед началом измерений исследуемый образец 1 устанавливался в ВЧ-индуктор 4 согласно рис.3, в котором блоком питания 3 безэлектродных ламп ППБЛ-2 возбуждался разряд Н-типа. При выходе ВЧ-лампы в номинальный режим работы с током возбуждения разряда $I_л$ = 200 мА исследовались спектральные характеристики излучения резонансных линий 794,76 и 780,03 нм посредством монохроматора 5 типа МДР-204 с кремниевым фотодиодом 6. Затем лампа 1 помещалась в лабораторную электропечь сопротивления СНОЛ 12/116, нагревалась до температуры 400 °С и выдерживалась в течение фиксированного времени испытаний. После чего измерения интенсивности излучения резонансных линий повторялись. Цифровая обработка спектральной характеристики с монохроматора 5 и фотодиода 6 осуществлялась с помощью компьютера 7.

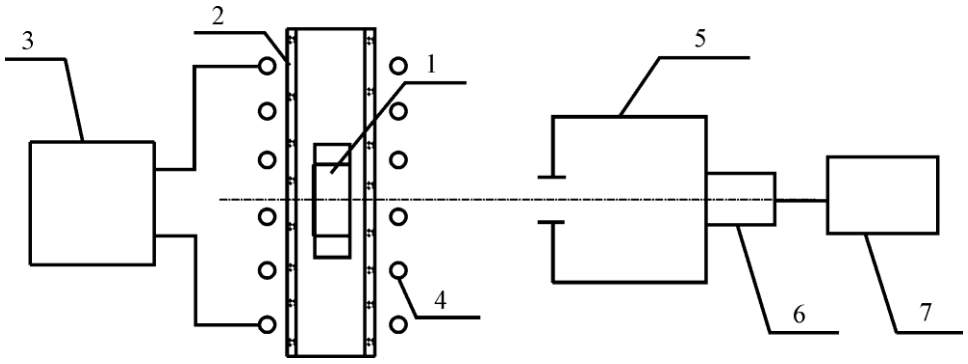

Рис.3. Блок-схема экспериментальной установки исследования спектральных характеристик рубидиевых ВЧ-ламп: 1 – исследуемая рубидиевая лампа; 2 – кварцевый корпус; 3 – блок питания безэлектродных ламп ППБЛ-2; 4 – ВЧ-индуктор; 5 – монохроматор МДР-204; 6 – кремниевый фотодиод; 7 – персональный компьютер

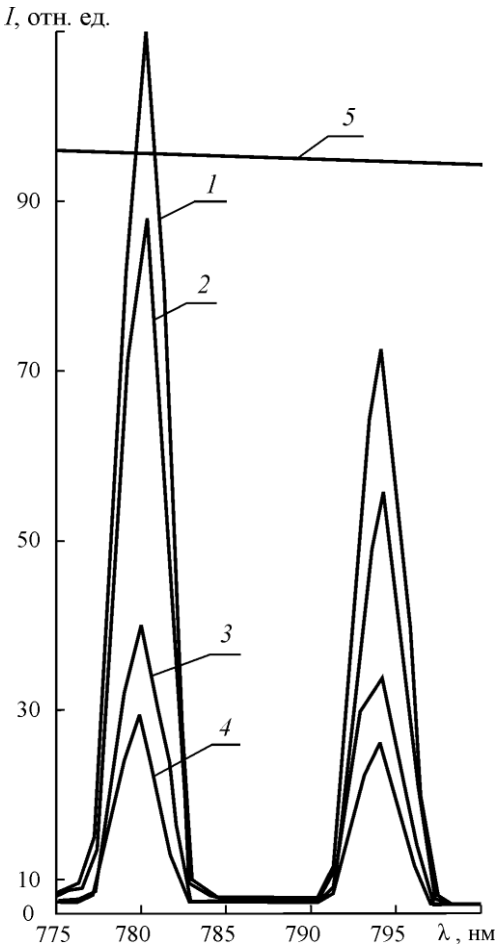

Рис.4. Спектральные характеристики излучения рубидиевой ВЧ-ячейки: *1* – время выдержки 0 ч; *2* – 8 ч; *3* – 14 ч; *4* – 27 ч; *5* – эталонная лампа ТРШ 2850 – 3000

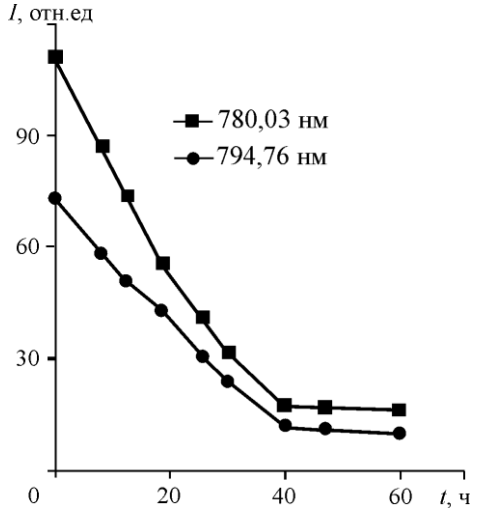

Рис.5. Зависимость интенсивности излучения резонансных линий рубидия от времени нагрева ВЧ-ячейки

Результаты и их обсуждение. В ходе спектрально-временных исследований получены зависимости контуров резонансных линий высокочастотного разряда низкого давления в парах рубидия (рис.4). Из полученных данных следует, что в течение времени воздействия повышенной температуры (400 °С) наблюдается снижение интенсивности и сужение резонансных линий рубидия. Данный экспериментальный факт подтверждает теоретический анализ происходящих в ВЧ-ячейке теплофизических и химических процессов.

На рис.5 показана зависимость интенсивности максимумов излучения в течение времени испытаний для резонансных линий рубидия, полученная на основе спектральных характеристик рис.4. Из приведенных графиков следует, что сила излучения каждой линии имеет свою скорость снижения. Это также связано с концентрацией возбужденных атомов n_0 (1). Так как потенциал возбуждения резонансной линии 780,03 нм (U_1 = 1,59 В) выше, чем у линии 794,76 нм (U_1 = 1,56 В) [8], при фиксированной мощности, вкладываемой в разряд, вероятность перехода электрона на более высокоэнергетичный уровень снижается с уменьшением n_0.

Из физики газового разряда [8] известно, что рост давления паров щелочных металлов приводит к уширению, а при достижении определенных давлений – к самообращению резонансных линий. Поэтому сужение резонансных линий на рис.4 свидетельствует о падении давления паров рубидия в разряде в течение времени прогрева и, как следствие (см. формулы (2) и (3)), о снижении массы рубидия в ВЧ-ячейке.

Стабилизация интенсивности резонансных линий рубидия после 40 ч прогрева (см. рис.5) свидетельствует о завершении химических реакций щелочного металла с компонентами стеклокерамического цемента.

Практическое применение предлагаемого метода контроля и полученных результатов. К каждому газоразрядному источнику предъявляются определенные технические требования по силе излучения в фиксированном спектральном диапазоне. Как было

уже отмечено, этот параметр однозначно связан с массой наполнения и интенсивностью излучения резонансных линий. Следовательно, используя предложенный способ контроля, можно определить необходимое массовое превышение начальной дозировки наполнения ламп с целью обеспечения требуемых характеристик излучения. Для решения этой задачи необходимо знать связь между интенсивностью резонансной линии и силой излучения в спектральном диапазоне работы разрядной лампы в абсолютных величинах.

Для оценки мощности излучения линий необходимо выполнить градуировку спектральной установки в абсолютных единицах. На место расположения ячейки (см. рис.3) устанавливалась эталонная лампа накаливания ТРШ 2850-3000 и проводились измерения силы излучения в спектральном диапазоне 775–800 нм при цветовой температуре вольфрамового тела накала 2850 К. Учитывая, что при такой цветовой температуре нагретого вольфрама сила излучения на каждой длине волны точно рассчитывается по формуле Планка, можно оценить интенсивность излучения резонансных линий в абсолютных величинах в течение наработки рубидиевой ВЧ-ячейки.

Разработанный метод позволяет прогнозировать срок службы разрядного источника излучения. Результаты исследований высокочастотной ячейки с разрядом в парах рубидия при нагреве 400 °С показали следующее:

- основное требование к лампе, а именно снижение силы излучения резонансных линий 794,76 и 780,03 нм на 70 % и не более от начального значения при температуре 400 °С, достигается в течение 40 ч (см. рис.5), далее наблюдается стабильность излучательных характеристик;

- на основании расчетных данных, приведенных на рис.2, при рабочей температуре 100 °С наработка такой лампы составит не менее 5000 ч.

Полученные результаты дают основание для введения в технологию изготовления стеклокерамических соединений сапфира технологической выдержки изделия при повышенной температуре. Например, как следует из полученных данных для рубидиевой ВЧ-ячейки (см. рис.5) с целью стабилизации параметров излучения необходимо перед началом эксплуатации произвести прогрев при температуре 400 °С в течение 40 ч.

Заключение. Приведенный анализ теплофизических и химических процессов в плазме щелочных металлов и герметизирующих элементах разрядной лампы позволил разработать метод контроля надежности стеклокерамических спаев сапфира на основе изучения спектральных характеристик излучения резонансных линий. Описанные методики и расчетно-экспериментальные данные могут быть полезны для разработчиков других разрядных приборов с сапфировой оболочкой.

Литература

1. ***Гавриш С.В.*** Разрядные источники излучения с сапфировой оболочкой // Прикладная физика. – 2011. – № 4. – С. 42–51.

2. ***Tiernan R.J., Shinn D.B.*** Sodium reactions with high pressure sodium arc tube alumina // Proc. of Symposium. High Temperature Lamp Chemistry. Scientifically and Technology. – Pennington, Toronto, 1985. – P. 251–260.

3. ***Datta R.K., Grassman W.*** Calcia enhanced β-Al_2O_3 formation in high-pressure sodium discharge lamps // Proc. of Symposium. High Temperature Lamp Chemistry. Scientifically and Technology. – Pennington, Toronto, 1985. – P. 271–290.

4. ***Oomen J.J.C., Rouwendal J.W.*** High pressure sodium lamp seals based on rare earth aluminates // Proc. of Symposium. High Temperature Lamp Chemistry. Scientifically and Technology. – Pennington, Toronto, 1985. – P. 291–312.

5. ***Datta R.K.*** Emission and sealing materials chemistry of high-pressure sodium (HPS) lamp // Proc. of Symposium. High Temperature Lamp Chemistry II: Pt. Nat. Meet. Electrochem. Soc. –Atlanta, Pennington, 1988. – P. 220–239.

6. ***Greedon E., Bayha W.T.*** Failure mechanisms in alkali-metal-vapor lamps // IEEE Conf. Rec. Conf. Electron Device Techn. – 1971. – P. 161–164.

7. Газоразрядные источники света для спектральных измерений // ***Курейчик К.П., Безлепкин А.И., Хомяк А.С. и др.*** – Минск: Университетское издательство, 1987. – 200 с.

8. ***Рохлин Г.Н.*** Разрядные источники света. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 720 с.

9. ***Семченко Д.П., Стромберг А.Г.*** Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.

10. ***Хуторщиков В.И.*** О долговечности высокочастотных безэлектродных ламп с парами рубидия // Вопросы радиоэлектроники. Серия общетехническая. – 1976. – № 2 – С. 115–118.

Статья поступила
27 июля 2015 г.

Гаврилов Сергей Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материалов функциональной электроники, проректор по научной работе МИЭТ. *Область научных интересов:* технология формирования твердотельных наноструктур, электрохимическая и химическая обработка поверхности материалов микро-, опто- и наноэлектроники, технология получения и исследование свойств нанопористых полупроводников и диэлектриков.

Гавриш Сергей Викторович – кандидат технических наук, начальник научно-производственного комплекса специальных источников излучения (НПК СИИ) ЗАО «Специальное конструкторское бюро «ЗЕНИТ» (ЗАО «СКБ «ЗЕНИТ») (г. Москва). *Область научных интересов:* физика плазмы, светотехника, материаловедение.

Пучнина Светлана Викторовна – начальник лаборатории НПК СИИ ЗАО «СКБ «ЗЕНИТ» (г. Москва). *Область научных интересов:* физика плазмы, светотехника, материаловедение. **E-mail: svetlanapuchnina@mail.ru**

Уважаемые авторы и читатели!



Вышел в свет журнал

RUSSIAN MICROELECTRONICS

English translation of selected articles from

Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Elektronika. -

Vol. 44, *No.* 7, 2015. - ISSN: 1063-7397

http://www.maik.ru
http://www.springerlink.com