

СПЕКТРОСКОПИЯ
АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

УДК 537.52

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЫ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В СМЕСИ КРИПТОНА, АРГОНА И ПАРОВ “ЖИДКОГО” ФРЕОНА

© 2014 г. А. К. Шуайбов, А. И. Миня, Р. В. Грицак, З. Т. Гомоки

*Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, Украина**E-mail: shuaibov@univ.uzhgorod.ua*

Поступила в редакцию 07.06.2013 г.

Исследовано излучение наносекундного барьерного разряда в смеси криптона, аргона и паров четыреххлористого углерода в спектральной области 150–300 нм. Исследованы спектры излучения плазмы и зависимости интенсивности полос 258 нм $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$, 222 нм $\text{KrCl}(B \rightarrow X)$, 175 нм $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ от парциального давления паров “жидкого” фреона, аргона и криптона, а также условий возбуждения разряда. Установлены оптимальные газовые смеси для создания широкополосного УФ-ВУФ излучателя на системе полос хлоридов аргона и криптона, а также молекулы хлора.

DOI: 10.7868/S0030403414020238

ВВЕДЕНИЕ

Импульсно-периодические лампы барьерного разряда на хлоридах тяжелых инертных газов являются мощными и эффективными источниками УФ излучения на полосах 308 нм $\text{XeCl}(B \rightarrow X)$, 222 нм $\text{KrCl}(B \rightarrow X)$, ширина которых составляет 2.0 и 1.7 нм соответственно, при энергии фотонов 4.0 и 5.6 эВ [1]. Разработка компактных источников питания и технологии изготовления отпаянных хлорсодержащих кварцевых излучателей разной формы и объема послужило основанием для их серийного производства. Для освоения области вакуумного ультрафиолета представляет интерес исследование возможности разработки и лампы на основе полосы $\lambda = 175$ нм $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$, которой соответствует энергия фотона ~ 7.1 эВ. Результаты экспериментальной оптимизации $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ -излучателей с накачкой объемным разрядом и искровой УФ предыонизацией приведены в [2, 3], где был установлен селективный характер излучения плазмы (полосы 175 нм $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ и 258 нм $\text{Cl}_2(D' - A')$) при пиковой плотности мощности излучения ~ 0.4 кВт/см². Но применение открытых металлических электродов привело к тому, что ресурс работы этих излучателей не превышал нескольких десятков часов. Поэтому возникла проблема использования импульсно-периодического барьерного разряда с целью разработки ВУФ лампы на хлориде аргона и ее применения в фотохимии, фотомедицине и экологии [4]. Такая лампа имеет более дешевую рабочую среду (смеси аргона с хлорносителями) по сравнению с лампой на полосе 172 нм Xe_2 и дополняет ее спектр излучения в более длинноволновой области. Некоторые результаты исследова-

ния эмиссионных характеристик наносекундного барьерного разряда в смеси аргона с парами CCl_4 и H_2O приведены в работе [5]. Оптимизация этого излучателя показала, что он является многоволновым, поскольку интенсивности излучения полос 175, 258 и 308 нм были соизмеримы. Для селективного действия на отдельные связи биомолекул необходимо иметь мощные УФ-ВУФ лампы с дискретным набором сравнительно узких (1–5 нм) полос излучения. Для более равномерного перекрытия спектрального диапазона 170–260 нм перспективными могут оказаться лампы на основе смеси $\text{Kr}-\text{Ar}-\text{CCl}_4$, но эмиссионные характеристики барьерного наносекундного разряда в таких смесях ранее не исследовались.

Результаты оптимизации многоволновой эксилампы с накачкой барьерным разрядом, работающей на смесях $\text{Ar}-\text{Kr}-\text{Cl}_2$ и $\text{Ar}-\text{Kr}-\text{Br}_2$, получены без учета излучения полос $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ и $\text{ArBr}(B \rightarrow X)$, поскольку исследовались лишь интенсивности полос 222 нм KrCl^* , 258 нм Cl_2^* ; 207 нм KrBr^* , 291 нм Br_2^* [6]. Это может привести к уменьшению выходной мощности и КПД этой многоволновой лампы на 10–20%.

В настоящей работе приведены излучательные характеристики наносекундного барьерного разряда в смесях криптона, аргона и паров “жидкого” фреона (CCl_4).

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кварцевая трубка с двумя диэлектрическими барьерами была изготовлена в виде коаксиальной

системы из двух цилиндрических трубок из кварца марки “КУ-1” и имела длину 200 мм. Диаметр внешней трубки составлял 24 мм, а внутренней — 12 мм. Во внутреннюю кварцевую трубку был установлен сплошной алюминиевый электрод. На внешнюю колбу разрядной трубки был установлен электрод в виде спирали из никелевого провода, который имел прозрачность примерно 80%. Площадь рабочей поверхности разрядной трубки составляла примерно 360 см².

Барьерный разряд зажигался в безфиламентарном режиме от высоковольтного модулятора импульсов напряжения длительностью 20–30 нс. Амплитуда импульсов напряжения составляла ± 20 –30 кВ, а частота следования импульсов изменялась в диапазоне 35–1000 Гц.

Излучение плазмы регистрировалось с помощью вакуумного монохроматора и фотоумножителя ФЭУ-142. Импульсы тока и напряжения регистрировались с использованием пояса Роговского, малоиндуктивного делителя напряжения и скоростного импульсного осциллографа 6-ЛОР.

ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Спектры излучения наносекундного барьерного разряда в тройных смесях разного состава приведены на рис. 1. При небольшом парциальном давлении криптона $p(\text{Kr}) = 0.3$ –1.3 кПа в спектрах наблюдались полосы 175 нм $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$, 199 нм $\text{KrCl}(D \rightarrow X)$, 222 нм $\text{KrCl}(B \rightarrow X)$, 258 нм $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$. Наиболее чувствительным распределение интенсивности в спектре было к парциальному давлению криптона, поскольку именно у атома криптона энергия нижних метастабильных уровней наименьшая. Поэтому в разряде на основе криптонсодержащих смесей излучение полосы 308 нм $\text{OH}(A \rightarrow X)$ практически отсутствовало. Наличие незначительного количества гидроксила $\text{OH}(A \rightarrow X)$ может быть связано либо с остатком воды в вакуумной системе от предыдущих экспериментов, либо с наличием следов воды в примеси аргона. Увеличение парциального давления криптона в разряде на этой смеси до 6.6 кПа приводило к превалированию в спектре излучения полос хлорида криптона.

Особенностью применения в качестве хлорносителя молекулы CCl_4 по сравнению с более простыми молекулами (HCl , Cl_2) [3] является более высокая интенсивность излучения полосы 258 нм $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$ по сравнению с полосами хлоридов аргона и криптона. Введение криптона в двойную смесь ($p(\text{Kr}) \leq 1.3$ кПа) не приводило к сильному спаду и росту суммарной интенсивности УФ-ВУФ излучения молекулярных полос, а только к перераспределению их интенсивности между собой. Это позволяет использовать простую колбу с двумя диэлектрическими барьерами для разработки

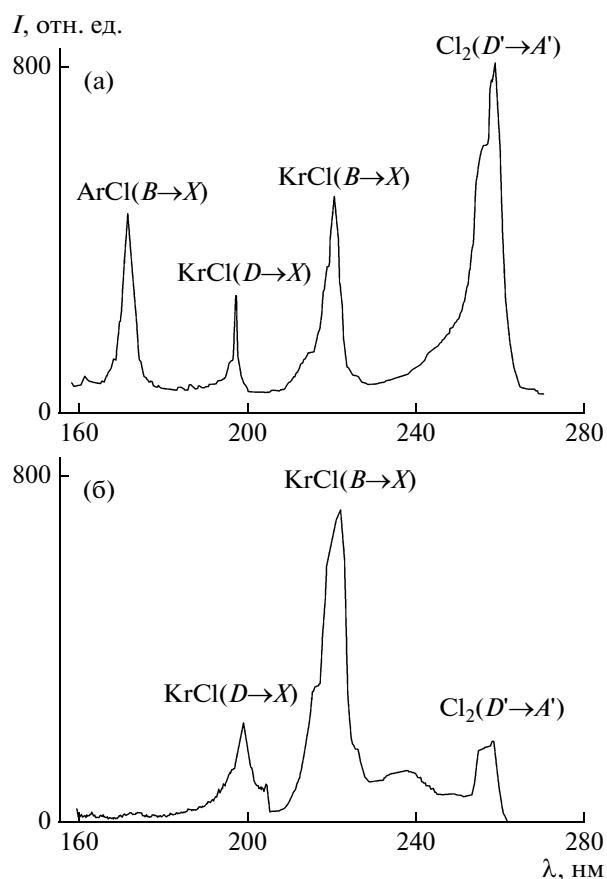
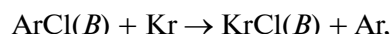


Рис. 1. Спектры излучения плазмы барьерного разряда в смесях Kr-Ar-CCl_4 : 1.33–6.6–0.13 (а) и 6.6–6.6–0.13 кПа (б) при частоте следования импульсов $f = 80$ Гц.

многоволновой коротковолновой лампы. Основным процессом, обеспечивающим перераспределение интенсивности эксиплексных полос в разряде, является реакция замещения атомов аргона атомами криптона при образовании соответствующих хлоридов:



механизм которой связан с передачей энергии от метастабильных атомов (молекул) аргона атомам криптона. Такие реакции характеризуются довольно большими константами скорости. Так, для реакции замещения атомов Kr атомами Xe при образовании молекул $\text{KrCl}(B)$ и $\text{XeCl}(B)$ в газоразрядной индикаторной панели переменного тока она составляла 7×10^{-10} см³/с [7].

На рис. 2 и 3 приведены результаты оптимизации полос излучения эксиплексных молекул и молекулы хлора по парциальному давлению тяжелых инертных газов при фиксированном парциальном давлении $p(\text{CCl}_4)$. Увеличение парциального давления аргона (при $p(\text{Kr}) = \text{const}$) в диапазоне 6.5–13.5 кПа приводило к значительному спаду интенсивности излучения полос $\text{KrCl}(B \rightarrow X)$,

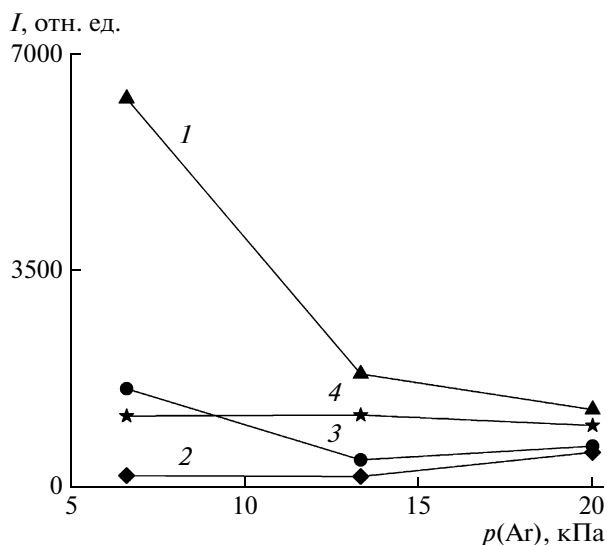


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения полос хлоридов инертных газов и молекулы хлора от парциального давления аргона в смеси Kr-Ar-CCl_4 при $p(\text{CCl}_4) = 130$ Па, $p(\text{Kr}) = 6.6$ кПа, $f = 80$ Гц: 1 – 222, 2 – 175, 3 – 200, 4 – 258 нм.

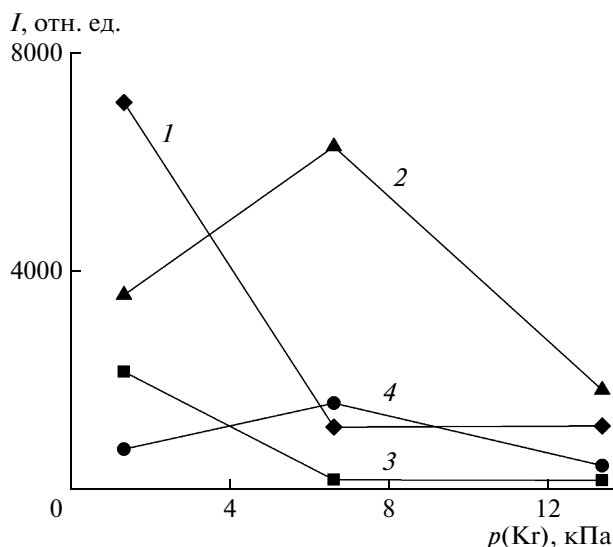


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения полос хлоридов инертных газов и молекулы хлора от парциального давления криптона в смеси Kr-Ar-CCl_4 при $p(\text{CCl}_4) = 130$ Па, $p(\text{Ar}) = 6.6$ кПа, $f = 80$ Гц: 1 – 258, 2 – 222, 3 – 175, 4 – 200 нм.

$D \rightarrow X$), $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ и практически не влияло на интенсивность полосы 258 нм $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$. Это связано с уменьшением параметра E/N (где E – напряженность электрического поля, а N – общая плотность атомов и молекул в смеси), которое приводит к снижению плотности метастабильных атомов и положительных ионов тяжелых инертных газов, влияющих на образование эксиплексных молекул в “гарпунных” реакциях и реакциях ион-ионной рекомбинации.

Увеличение парциального давления криптона от 1.2 до 6.6 кПа (при $p(\text{Ar}) = \text{const}$) приводило к значительному уменьшению интенсивности полосы 175 нм из-за реакции замещения атомов аргона атомами криптона при образовании хлоридов аргона и криптона. Интенсивность излучения полосы хлора при этом также уменьшалась примерно на порядок. Для получения максимальной интенсивности полос $\text{KrCl}(B \rightarrow X, D \rightarrow X)$ оптимальное парциальное давление криптона в тройной смеси находилось в диапазоне 6–8 кПа.

Оптимизация излучения разряда в зависимости от парциального давления паров “жидкого” фреона проводилась в двойной смеси Ar-CCl_4 при $p(\text{Ar}) = 24$ кПа. Оптимальное давление паров CCl_4 для получения максимальной интенсивности излучения полосы 175 нм $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ находилось в диапазоне 130–170 Па, а для полосы 258 нм $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$ наблюдался линейный рост интенсивности при увеличении $p(\text{CCl}_4)$ от 50 до 300 Па.

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности полос 222 нм $\text{KrCl}(B \rightarrow X)$ (кривая 1),

258 нм $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$, 175 нм $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ от частоты следования импульсов тока. Относительная интенсивность каждой полосы приведена в разных относительных единицах, и они не могут сравниваться между собой.

В диапазоне частот 40–400 Гц зависимости на рис. 4 нелинейные, а при увеличении частоты до 1000 Гц они становятся линейными без признаков насыщения интенсивности излучения. Такой характер зависимости возможно связан с вкладом

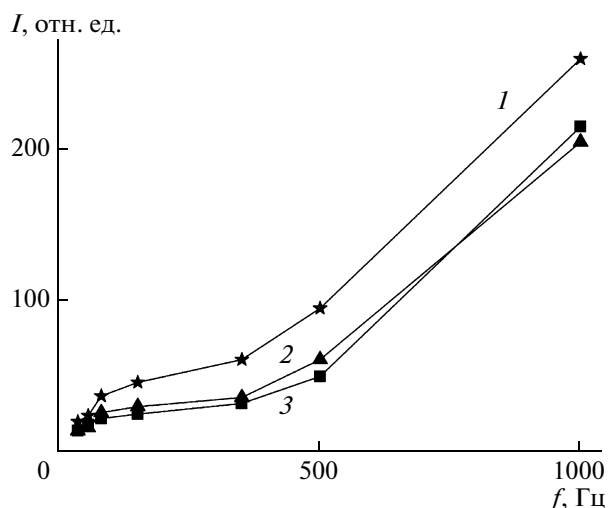


Рис. 4. Зависимость интенсивности полос 222 (1), 258 (2) и 175 нм (3) $\text{ArCl}(B \rightarrow X)$ от частоты следования импульсов барьерного разряда в смеси $p(\text{Kr})-p(\text{Ar})-p(\text{CCl}_4) = 1.33-6.6-0.13$ кПа.

продуктов диссоциации молекул CCl_4 в образовании эксиплексных молекул и молекул $\text{Cl}_2(D')$.

Исследование зависимости интенсивности излучения эксиплексных молекул и молекул хлора от количества импульсов тока проводилось в разряде на смеси $p(\text{Ar})-p(\text{CCl}_4) = 13.3-0.13$ кПа. Интенсивность излучения полосы 175 нм увеличивалась при увеличении количества разрядных импульсов с 2×10^5 до 2.5×10^5 . После 2.5×10^5 импульсов интенсивность излучения молекул AgCl^* выходила на стационарный уровень. Для молекул хлора получены примерно такие же результаты, что указывает на наработку со временем атомов хлора или радикалов, которые принимают участие в образовании молекул $\text{AgCl}(B)$ и молекул $\text{Cl}_2(D')$.

В работе [8] приведена константа скорости прямой реакции образования $\text{AgCl}(B \rightarrow X, C \rightarrow A)$ в процессе столкновения атомов $\text{Ag}(^3p_2)$ с молекулой CCl_4 , равная $1.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Это достаточно малая величина, поэтому более эффективно образуются молекулы $\text{AgCl}(B, C)$ во вторичных реакциях образования: “гарпунная” реакция атомов $\text{Ag}(^3p_2)$ с молекулами хлора и ион-ионная рекомбинация ионов Ag^+ с ионами Cl^- . Нароботка составляющих этих реакций наиболее эффективно происходит при повышенных частотах следования импульсов тока, что может быть причиной изменения формы зависимостей, приведенных на рис. 4, при переходе от низких к высоким частотам.

Оценка константы тушения молекул $\text{AgCl}(B \rightarrow X)$ и $\text{Cl}_2(D' \rightarrow A')$ из наших результатов с использованием формулы Штерна–Фольмера показала, что для молекулы AgCl ($\tau_p \approx 5.2$ нс [9]) константа скорости тушения $k_T \approx 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а для молекулы

$\text{Cl}_2(D')$ ($\tau_p \approx 16$ нс [10]) эта величина в 2 раза меньше – $k_T \approx 0.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, установлены оптимальные условия получения соизмеримых по интенсивности полос излучения молекул хлорида криптона, аргона и возбужденных молекул хлора в наносекундном барьерном разряде на смеси криптон–аргон–пары “жидкого” фреона, что представляет интерес для разработки многоволновой УФ-ВУФ лампы, излучающей на системе дискретных полос в спектральном диапазоне 170–260 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kogelshatz U.* // J. Opt. Technol. 2012. V. 79. № 8. P. 484–493.
2. *Шуаибов А.К., Дащенко А.И.* // Квант. электрон. 2000. Т. 30. № 3. С. 279–281.
3. *Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф.* // Квант. электрон. 2006. Т. 36. № 2. С. 169–173.
4. *Бойченко А.М., Ломаев М.М., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф.* Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. Томск: SST, 2011. 512 с.
5. *Шуаибов А.К., Миня А.И., Гомоки З.Т., Грицак Р.В.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 1. С. 30–32.
6. *Авдеев С.М., Соснин Э.А., Смирнов А.А., Тарасенко В.Ф.* // Известия Томского политехнического университета. Энергетика. 2010. Т. 317. № 4. С. 161–164.
7. *Шуаибов А.К., Шевера В.С.* // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. № 2. С. 409–410.
8. *Tsuji M., Furusawa M., Mizuguchi T., Muraoka T., Nishimura Y.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 1. P. 245–255.
9. *Möller T., Jordan B., Zimmerer G., Haaks D., Le Calve J., Castex M.-C.* // Z. Phys. D. 1986. № 4. P. 73–87.
10. *Правилон А.М.* Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992. 352 с.