

Излучение молекул иода I_2^* в барьерном разряде

С.М.Авдеев, Э.А.Соснин, В.Ф.Тарасенко

Экспериментально исследованы энергетические и спектральные характеристики излучения барьерного разряда в смесях инертных газов с парами иода. Спектр излучения состоит из одной сильной молекулярной полосы $D' \rightarrow A'$ молекулы I_2^ с максимумом на $\lambda = 342$ нм, резонансной линии иода на $\lambda = 206.2$ нм и группы полос излучения иода. Небольшие добавки Ne (5 %) к смеси Ar– I_2 увеличивают эффективность и мощность излучения в 2–2.5 раза. Создана отпаянная I_2 -эксилампа с максимумом излучения на $\lambda = 342$ нм.*

Ключевые слова: эксилампа, ультрафиолетовое излучение, гомоядерный галоген I_2^* .

1. В последние два десятилетия спонтанное УФ и ВУФ излучение связанно-свободных переходов галогенидов RX^* и димеров R_2^* инертных газов стало объектом пристального внимания [1]. В работе [2] такие системы, излучающие за счет распада эксимерных или эксиплексных молекул, было предложено называть эксилампами. В качестве рабочих смесей в эксилампах применяются бинарные и многокомпонентные смеси, содержащие инертные газы и галогены, что позволяет получать как узкополосное излучение одной интенсивной полосы, в которой сосредоточено до 80 % излучаемой энергии, так и совокупность нескольких полос излучения эксимерных (R_2^*) и эксиплексных (RX^*) молекул. Такие источники являются перспективной альтернативой традиционным люминесцентным источникам света.

К настоящему времени хорошо изучены условия получения эффективной люминесценции димеров инертных газов (например, Xe_2^* , Kr_2^* и др.) и галогенидов инертных газов (например, $XeCl^*$, $KrCl^*$, $XeBr^*$, XeI^* и др.), но почти нет исследований, в которых специально изучались бы условия получения эффективной люминесценции гомоядерных галогенов I_2^* , Br_2^* , Cl_2^* , F_2^* , хотя ее механизмы, как правило, известны.

Первые исследования и первые модели излучения гомоядерных галогенов Br_2^* и I_2^* показали, что за люминесценцию в данном случае ответственны $^3P_{2g} \rightarrow ^3P_{2u}$ -переходы [3, 4] (или, в другой системе обозначений, $D' \rightarrow A'$ -переходы [5]). В работе [5] было отмечено, что эти переходы могут вносить вклад и в люминесценцию молекул F_2^* и Cl_2^* .

В настоящей работе предпринят поиск условий получения наиболее эффективного излучения молекулы галогена I_2^* , исследованы спектральные и энергетические характеристики этого излучения. Обычно относительно слабое излучение этой молекулы сопутствует в эксилампах более мощному излучению эксиплексов KrI^* [6] и XeI^* [7]. Мы же постарались найти условия, при которых вклад полос I_2^* в излучение был бы максимальным.

2. Для возбуждения рабочей смеси в отличие от авторов [3, 7] мы использовали барьерный разряд (БР). Барьерным называют разряд, протекание тока в котором ограничено, по крайней мере, одним слоем диэлектрика, а характерные размеры электродов существенно превышают величину межэлектродного промежутка.

Такой разряд обладает большой параметрической гибкостью. При варьировании внешних параметров БР – напряжения (от сотен вольт до нескольких киловольт), давления рабочей смеси p (от долей торра до 10^3 Тор), величины газоразрядного промежутка d (1–10 мм) – можно в широких пределах управлять параметрами плазмы разряда: средней электронной температурой (1–10 эВ), степенью ионизации (от 10^{-4} до ~ 1), концентрацией электронов (10^{11} – 10^{15} см $^{-3}$). Кроме того, в лампах с двумя диэлектрическими барьерами исключен контакт между электродом и рабочей смесью, что позволяет создавать устройства с большим сроком службы [8]. По своему внешнему виду БР представляет собой (в зависимости от давления) однородный разряд либо хаотически расположенные микроаряды (в том числе в виде отдельных нитей), длительность протекания тока в которых не превышает нескольких десятков наносекунд [9]. В целом представляет интерес использовать БР для получения излучения молекул галогена I_2^* .

Конструкция лампы показана на рис.1. Колба 1 была сделана из двух коаксиально расположенных трубок из кварца марки КУ-1 с диаметрами 2.2 и 4.6 см. Длина рабочей области лампы составляла 9 см. Внешний электрод

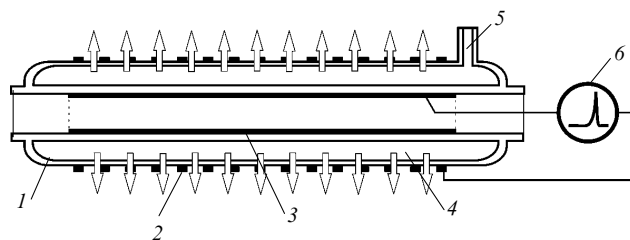


Рис.1. Конструкция лампы:

1 – колба; 2 – перфорированный электрод; 3 – сплошной электрод; 4 – разрядный промежуток; 5 – патрубок для замены рабочих смесей; 6 – высоковольтный генератор; стрелками показано направление выхода излучения.

2 имел форму спирали и пропускал наружу более 95 % излучения из разрядного промежутка. Сплошной электрод 3 был изготовлен из алюминиево-магниевой фольги. Возбуждение газовой среды в промежутке 4 осуществлялось при подаче на электроды импульсного напряжения в форме меандра с амплитудой до 5.5 кВ и длительностью несколько микросекунд. Частота следования импульсов могла изменяться от 18 до 120 кГц. Вводимая в плазму мощность зависела от амплитуды и частоты следования импульсов напряжения и при максимальной частоте достигала 70 Вт.

В экспериментах варьировались давления паров иода и добавляемого к ним инертного газа, а измерялись мощность излучения, вводимая в разряд мощность и спектры излучения. Смеси готовились следующим образом. Вначале в колбу помещалось небольшое количество кристаллического иода (0.05–0.10 г), затем колба заполнялась инертным газом, в ней зажигался разряд и иод переходил в газовую фазу. Далее путем многократного разбавления смеси находились условия, при которых выход излучения становился максимальным, лампа отсеклась от системы напуска газа и проводились испытания. Для обеспечения стабильного выхода излучения во время опыта колба охлаждалась вентилятором, расположенным у ее торца.

Мощность излучения лампы измерялась фотоприемником ФЭК22-СПУ с известной спектральной чувствительностью. Спектр излучения разряда и его временной ход регистрировались с помощью аппаратного комплекса, состоявшего из трех спектрометров HR4000 (Ocean Optics B.V.) с решеткой 2400 штр./мм и разрешением 0.25–0.31 нм для регистрации излучения в диапазоне 200–410 нм. Вводимая в разряд мощность определялась по осциллограммам импульсов напряжения и тока с использованием методики работы [10]. Осциллограммы тока и напряжения с токового шунта и делителя напряжения регистрировались осциллографом TDS 224 (Tektronics Inc.).

3. Барьерный разряд в чистом иоде исследовался в следующих условиях: $p \leq 1$ Тор, удельная вкладываемая мощность $W_{sp}^{in} \leq 100$ мВт/см³, отношение максимальной напряженности поля к давлению $E_0/p \sim 6 \times 10^3$ В·см⁻¹ × Тор⁻¹. Светимость лампы была весьма низкой и не превышала 0.11 мВт/см². В этих условиях в спектре излучения доминирует резонансная линия атомарного иода ($\lambda = 206.2$ нм), которая в 56 раз интенсивнее максимума $D' \rightarrow A'$ -полосы излучения молекулы I_2^* .

Рассмотрим механизм формирования молекулы X_2^* . Если давление газовой среды низкое, то может происходить диссоциативное прилипание электронов с низкой энергией к молекулам галогена X_2 :



При этом, если условия в среде (напряженность поля, давление, наличие легкоионизируемых добавок) позволяют получать также галогеносодержащие положительные ионы (X^+ или RX^+), то появлению состояний ${}^3P_{2g}$ при низких давлениях отвечает реакция ион-ионной рекомбинации

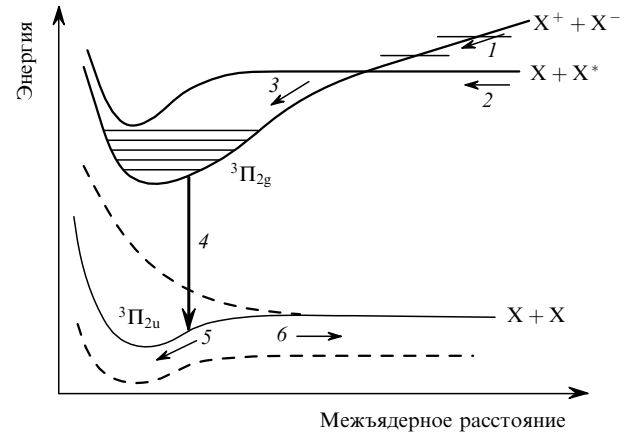
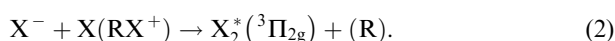


Рис.2. Упрощенная схема кинетических процессов, связанных с возникновением люминесценции двухатомных галогенов [11]:

1 – ион-ионная рекомбинация; 2 – гарпунная реакция; 3 – релаксация состояний ${}^3P_{2g}$; 4 – излучение; 5 – колебательная релаксация нижних уровней; 6 – диссоциация молекул из состояния ${}^3P_{2u}$.

Другим каналом образования возбужденных состояний гомоядерных галогенов являются гарпунные реакции:



На рис.2 приведена упрощенная схема образования и релаксации некоторых состояний галогенов [11].

При высоких давлениях быстрая колебательная релаксация (стрелка 3 на рис.2) приводит к заселению самых низких молекулярных уровней. В отличие от димеров инертных газов, уровни ${}^3P_{2u}$, на которые происходит излучательный переход, здесь не обязательно являются самыми низкими по энергии. Поэтому после акта излучения (стрелка 4) может продолжаться процесс релаксации энергии. Последующие столкновения в газе способствуют быстрой колебательной релаксации (стрелка 5) этих уровней или даже приводят к диссоциации молекул из нижнего состояния (стрелка 6).

Возможным объяснением низкой интенсивности излучения паров иода в БР является следующее. В БР в чистом иоде при большой напряженности поля кроме прилипания электронов (1), вероятно, происходит образование большого количества ионов I^+ , а формирование молекулы I_2^* должно идти через ион-ионный канал (2). Однако этот канал эффективен лишь при высоких давлениях, а остаточные давления иода в нашем случае малы ($p \leq 1$ Тор). Поэтому в наших условиях интенсивность свечения $D' \rightarrow A'$ -полосы молекулярного иода сопоставима с интенсивностями свечения слабых линий однократно и двукратно ионизованных атомов иода. Следовательно, исходя из общих соображений, в условиях БР для повышения роли механизма (2) нужно добавлять в среду инертный газ, чтобы понизить отношение E_0/p . Мы проверили это экспериментально. При добавлении к парам иода инертного газа Хе мощность излучения заметно возрастала – в интервале длин волн 200–410 нм появлялась $B \rightarrow X$ -полоса XeI^* ($\lambda = 253$ нм). Однако интенсивность $D' \rightarrow A'$ -полосы молекулы I_2^* оставалась низкой. Аналогично спектр излучения в смеси иода с неонем включал в себя слабую $D' \rightarrow A'$ -полосу молекулы I_2^* и большое число атомарных линий неона.

Только при добавлении к парам иода аргона были получены наибольшие средние мощности излучения с доминированием в спектре $D' \rightarrow A'$ -полосы I_2^* . Поэтому

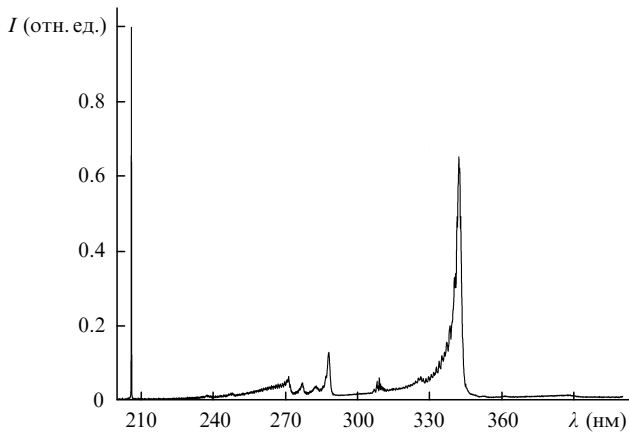


Рис.3. Спектр излучения БР в смеси аргона с парами иода ($p = 330$ Тор).

далее все результаты будут приведены для смесей $Ar-I_2$, поскольку нас интересуют условия получения эффективного излучения гомоядерного галогена I_2^* .

На рис.3 приведен типичный спектр излучения смеси $Ar-I_2$ при повышенных давлениях. Он состоит из одной сильной молекулярной полосы $D' \rightarrow A'$ с максимумом на $\lambda = 342$ нм и сильной резонансной линии атомарного иода на $\lambda = 206.2$ нм. Излучение аргона подавлено. Кроме того, имеется группа полос с максимумами на $\lambda = 288, 283.2, 277.2, 271.6, 248$ и 237.9 нм. Эти полосы соответствуют хорошо известным маркерам иода. Спектр в данной области схож, например, со спектром иода, полученным в дуговом разряде [12]. С ростом давления аргона от 15 до 330 Тор полуширина $D' \rightarrow A'$ -полосы I_2^* уменьшается от 3.5 до 2.3 нм, что вызвано усилением колебательной релаксации состояния $^3P_{2g}$ молекулы I_2^* .

Зависимость мощности и эффективности излучения БР от давления аргона иллюстрирует рис.4. Здесь во время эксперимента энергопотребление источника питания было постоянным и составляло 26.4 Вт. При давлении Ar около 200 Тор, отношение E_0/p в разряде уменьшается на два с лишним порядка (до ~ 30 В·см $^{-1}$ ·Тор $^{-1}$) по сравнению с его значением для разряда в чистом иоде, облегчая образование молекул I_2^* через ион-ионный канал (2). Оценить вклад гарпунного канала сложно, поскольку для этого нужно знать баланс образования и девозбуждения атомов I^* .

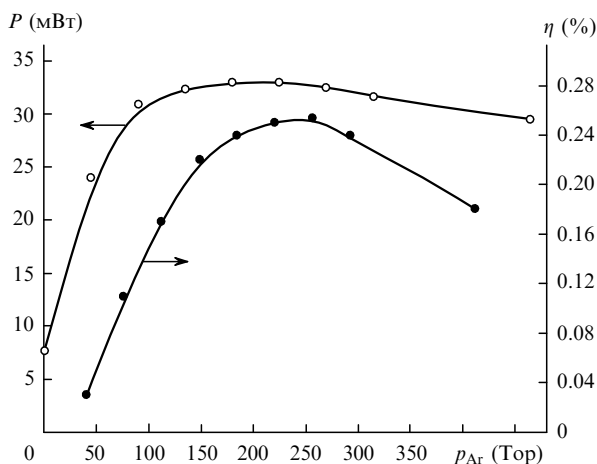


Рис.4. Зависимости мощности P и эффективности η излучения БР от давления аргона p_{Ar} .

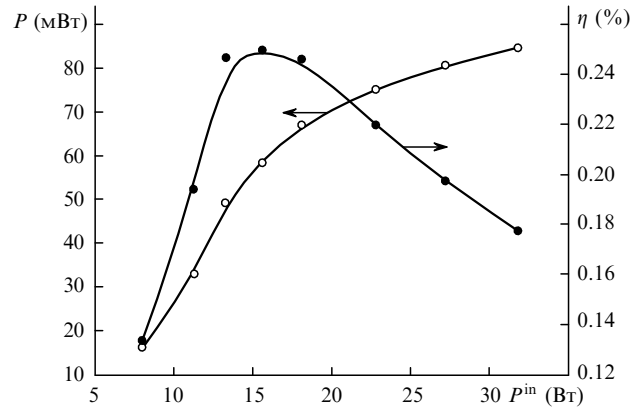


Рис.5. Зависимости мощности P и эффективности η излучения БР от вкладываемой в БР мощности P^{in} ($p = 330$ Тор, частота следования импульсов напряжения $f = 53$ кГц).

На рис.5 представлена зависимость мощности и эффективности излучения БР от вкладываемой мощности P^{in} при давлениях аргона, близких к оптимальным (см. рис.4). Видно, что при вкладываемой мощности около 15 Вт (удельная вкладываемая мощность $W_{sp}^{in} \sim 170$ мВт/см 3) рост эффективности излучения сменяется спадом, а мощность излучения продолжает расти, хотя и с меньшей скоростью.

Интересной особенностью БР в исследуемой системе оказался высокий порог перехода разряда из объемной фазы горения в микроарядную (рис.6), которому соответствовали величины $P^{in} = 66$ Вт и $W_{sp}^{in} = 700$ мВт/см 3 . В экзиплексных системах $Kr(Xe)-Cl_2$, $Xe(Kr)-Br_2$ порог достигается при энергозатратах примерно на 1–1.5 порядка меньших, чем в смеси $Ar-I_2$ (см., напр., [13, 14]). Любопытно и то, что максимальная эффективность излучения молекул I_2^* достигается при $W_{sp}^{in} \sim 170$ мВт/см 3 , когда разряд является полностью однородным. В то же время максимум эффективности $KrCl$ -, $XeCl$ - и $XeBr$ -эксилламп достигается обычно при переходе от объемной стадии горения БР к микроарядам, имеющим вид конусов. В нашем случае такая форма микроарядов не наблюдается: при достижении $W_{sp}^{in} \sim 800$ мВт/см 3 сразу

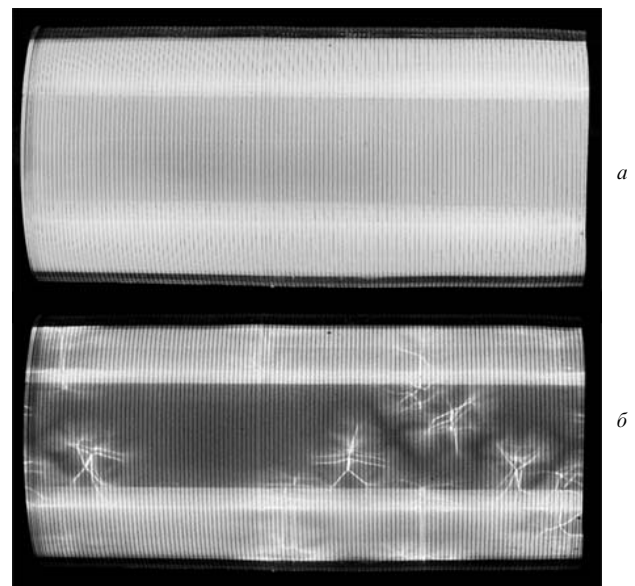


Рис.6. Фотографии объемной (а) и микроарядной (б) фаз горения разряда при разных энергозатратах в среде ($p = 330$ Тор).

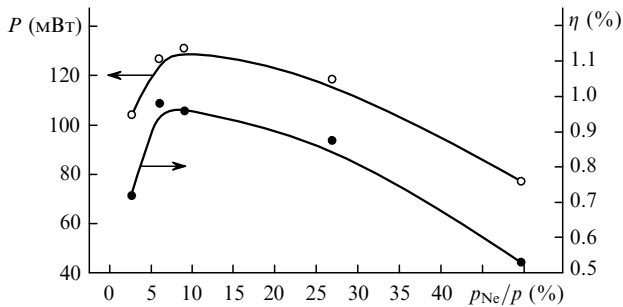


Рис.7. Зависимости мощности P и эффективности η излучения БР от доли неона в смеси $Ne-Ar-I_2$ ($p = 330$ Тор).

происходит переход к нитевидным микрозарядам, в которых эффективность излучения мала (что будет видно, если экстраполировать кривую на рис.5).

В наших предыдущих исследованиях мы показали, что небольшие добавки инертных (буферных) газов Ne и He к бинарным смесям увеличивают среднюю мощность излучения эксиплексных ламп [15, 16]. Поэтому для повышения эффективности излучения мы также исследовали тройные смеси (буферный газ – $Ar-I_2$) и обнаружили, что небольшие добавки Ne к смеси аргона и иода могут более чем в 2–2.5 раза увеличивать эффективность и мощность излучения БР (рис.7).

4. Таким образом, на основе проведенных исследований реализован БР в смеси аргона с иодом, спектр излучения которого содержит преимущественно излучение $D' \rightarrow A'$ -полосы гомоядерной молекулы I_2^* . Максимальные эффективность и плотность мощности излучения составили $\sim 1\%$ и 1.8 мВт/см² соответственно. Создана отпаянная I_2 -эксиплексная лампа с площадью излучения поверхности 130 см² и средней мощностью излучения 150 мВт. Эта лампа может использоваться в качестве источника

узкополосного излучения с максимумом на $\lambda = 342$ нм для научных исследований, например в фотобиологии – для изучения процессов фотореактивации микроорганизмов. Лампа обладает потенциально высоким сроком службы благодаря применению безэлектродного разряда и представляет собой экологически безопасный вид источника оптического излучения, поскольку не содержит паров ртути.

Авторы благодарят Д.В.Шитца за техническую помощь.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 2706).

1. Kogelschatz U. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5483**, 272 (2004).
2. Boichenko A.M., Skakun V.S., Tarasenko V.F., Fomin E.A., Yakovlenko S.I. *Laser Phys.*, **4** (3), 635 (1994).
3. Tellinghansen J. *Chem. Phys. Lett.*, **49** (3), 485 (1977).
4. Mulliken R.S. *J. Chem. Phys.*, **55** (1), 288 (1971).
5. Diegelman M. *PLF-Report № 33 (D-8046) Max-Planck-Inst., Projektgruppe Laserforschung* (München, 1980).
6. Zhang J.Y., Boyd I.W. *Appl. Phys. B*, **71**, 177 (2000).
7. Шуайбов А.К., Грабовая И.А. *ЖПС*, **72** (6), 840 (2005).
8. Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Лисенко А.А., Шитц Д.В., Тарасенко В.Ф. *Оптический журн.*, **69** (7), 77 (2002).
9. Eliasson B., Kogelschatz U. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** (2), 309 (1991).
10. Ломаев М.И. *Оптика атмосферы и океана*, **14** (11), 1091 (2001).
11. Мак-Каскер М. В кн.: *Экспимерные лазеры*. Под ред. Ч.Роудза (М.: Мир, 1981).
12. Fruth H.F. *Phys. Rev.*, **31**, 614 (1928).
13. Ломаев М.И., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. *Письма в ЖТФ*, **28** (1), 74 (2002).
14. Соснин Э.А., Авдеев С.М., Кузнецова Е.А., Лаврентьева Л.В. *ПТЭ*, **5**, 111 (2005).
15. Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Патент № RU 2154323 С1. Приоритет от 1.06.98.
16. Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Патент № RU 2200356 С2. Приоритет от 22.03.01.