

04;07;12

Исследование характеристик плазмы эксимерного излучателя с $\lambda = 308 \text{ nm}$ XeCl на смесях инертных газов с молекулами CCl_4

© А.К. Шуайбов

Ужгородский государственный университет,
294000 Ужгород, Украина

(Поступило в Редакцию 4 июня 1999 г.)

Представлены результаты оптической диагностики плазмы поперечного объемного разряда на смесях $\text{He}(\text{Ar})/\text{Xe}/\text{CCl}_4(\text{HCl})$ ($P = 10\text{--}100 \text{ kPa}$), применяемого в эксимерной лампе с $\lambda = 308 \text{ nm}$ XeCl. Проводились исследования спектров излучения на разных стадиях формирования и деградации активной среды, временных и ресурсных характеристик излучателя. Основными продуктами деструкции молекул CCl_4 , которые проявлялись в излучении плазмы, были атомы C^* и радикалы C_2^* , CN^* . Ресурс работы XeCl излучателя составлял $3\text{--}5 \cdot 10^4$ импульсов и сильно зависел от давления и состава рабочей среды; длительность излучения на $\lambda = 308 \text{ nm}$ составляла 200–300 нс.

Введение

Мощные электроразрядные источники спонтанного излучения на $B\text{--}X$ -переходах моногалогенидов инертных газов в области $\Delta\lambda = 193\text{--}353 \text{ nm}$ находят широкое применение в микроэлектронике, фотохимии, биологии и медицине [1], что стимулирует их дальнейшее усовершенствование и диагностику процессов в плазме. На основе поперечного объемного разряда (ПОР) разработан ряд эксимерных ламп (ЭЛ), в рабочих средах которых в качестве хлорносителя применяются молекулы HCl [2,3]. При разработках лазерных излучателей на XeCl ($B\text{--}X$) была установлена также их высокая эффективность и при использовании сложных (как правило, малоагрессивных) хлорносителей CCl_4 [4] и BCl_3 [5]. В некоторых случаях выходные характеристики данных излучателей превышают соответствующие параметры электроразрядных XeCl излучателей на смесях $\text{He}(\text{Ne})/\text{Xe}/\text{HCl}$. В работе [6] это связывалось с более эффективным образованием ионов Cl^- в плазме на основе молекул BCl_3 по сравнению с HCl -содержащей плазмой. Молекулы CCl_4 также имеют значительную величину сечения диссоциативного прилипания $\sigma = 1.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ (с выходом ионов Cl^- при энергиях электронов, близких к нулевым) [7], что может использоваться в ЭЛ среднего давления. Деструкция молекул CCl_4 в ЭЛ с ПОР при давлениях рабочих смесей в диапазоне 10–100 кПа не изучалась.

В данной работе приводятся результаты исследования плазмы ПОР в смесях $\text{He}(\text{Ar})/\text{Xe}/\text{CCl}_4(\text{HCl})$, которые представляют интерес для применения в ЭЛ среднего давления. Методом нестационарной спектроскопии излучения с наносекундным разрешением исследовалась деструкция молекул CCl_4 в плазме ПОР.

Техника и условия эксперимента

В экспериментах использовался эксимерный излучатель (ЭИ) на основе ПОР с автоматической искровой предыонизацией, имеющий объем активной среды

$18 \times 2.2 \times (0.5\text{--}1.0) \text{ cm}$, где 2.2 — межэлектродное расстояние. Основная накопительная емкость двухконтурной LC-схемы поджига ПОР составляла 30 нФ, а обострителя — 9.4 нФ. Условия эксперимента были аналогичны описанным в [8,9], где изучался многоволновой режим работы ЭЛ на системе полос $\lambda\lambda = 353 \text{ nm}$ XeF/308 nm XeCl/249 nm KrF/222 nm KrCl. При $f \leq 5 \text{ Hz}$ эксперименты проводились в газостатическом режиме, а при более высоких частотах ($5 \leq f \leq 40 \text{ Hz}$ при исследовании ресурсных характеристик ЭИ) с применением модуля поперечной электрической прокачки, характеристики которого в изучаемых средах приведены в работе [10].

Спектральные и временные характеристики

В начальные моменты зажигания ПОР на смеси $\text{He}/\text{Xe}/\text{CCl}_4 = 98/2.8/0.2 \text{ kPa}$ ($U = 15\text{--}20 \text{ kV}$) разряд имел контрагированный вид, а в спектрах излучения плазмы кроме полос XeCl ($B, C, D\text{--}X$) и линий HeI, XeI, XeII по интенсивности выделялась линия с $\lambda = 247.9 \text{ nm}$ Cl ($2p\text{--}3s$) и полосы радикала CN ($B\text{--}X$). После $n \geq 5 \cdot 10^3$ импульсов ПОР в спектрах оставались только линия $\lambda = 467.1 \text{ nm}$ XeI ($6s\text{--}7p$) и полоса с кантом $\lambda = 388.3 \text{ nm}$ CN ($B\text{--}X$), а яркость излучения на $\lambda = 308 \text{ nm}$ XeCl при этом увеличивается примерно в 50 раз. Это показывает, что за $5 \cdot 10^3$ импульсов молекулы CCl_4 трансформируются в другие соединения, которые уже позволяют получать однородный ПОР. Для применения таких ПОР в ЭЛ с умеренным напряжением питания ($U \leq 20 \text{ kV}$) давление газовых смесей было понижено до 20–30 кПа. При $[\text{CCl}_4] \leq 120 \text{ Pa}$ ПОР уже в начальные моменты характеризовался высокой однородностью. Спектр излучения плазмы ПОР приведен на рис. 1. Для плазмы ПОР на свежеприготовленных смесях в видимой области спектра особо выделялось излучение полос Свана с кантами при $\lambda = 468.0 \text{ nm}$ C_2 ($A\text{--}X$)(6,5) и 516.5 nm C_2 ($A\text{--}X$)(0,0). Это связано с неравновесным заселением отдельных колебательных

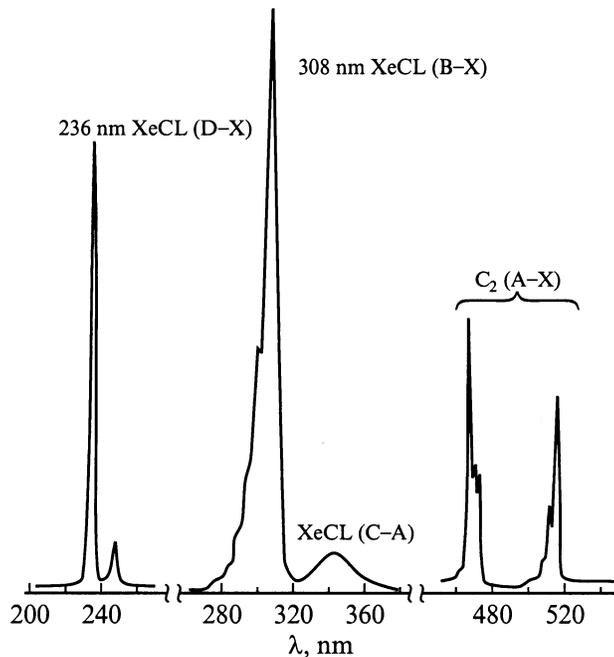


Рис. 1. Спектр излучения плазмы ПОР на смеси $\text{He}/\text{Xe}/\text{CCl}_4 = 28/4/0.12 \text{ kPa}$ при $1 \leq n \leq 5 \cdot 10^3$ импульсов.

состояний молекулы C_2 . Подобный характер распределения интенсивности на $A-X$ -переходах C_2 наблюдался ранее в барьерном разряде на смесях Ar , $\text{Kr}-\text{CO}$ [11], а также в продольном стационарном и импульсном ($\tau = 5-12 \text{ ms}$) разрядах в смеси $\text{He}-\text{CO}$ [12]. Ресурс излучения полос Свана $\leq 5 \cdot 10^3$ импульсов, а само излучение C_2^* может служить индикатором трансформации молекул CCl_4 в другие хлорсодержащие молекулы и образования твердой фракции (сажи) на электродах ПОР. Данный осадок может содержать фуллерены углерода типа C_{60} . После $n \geq 10^4$ импульсов в видимой области спектра оставались наиболее интенсивные линии ArI , XeI , XeII , ClI , наиболее характерные для плазмы XeCl излучателей на смесях инертных газов с молекулами HCl [13].

Осциллограммы тока и излучения плазмы ПОР представлены на рис. 2. Максимальная величина тока ПОР в импульсе достигала $10-15 \text{ kA}$, а длительность его первого максимума была $\leq 50 \text{ ns}$. Излучение на $D-X$ -переходе XeCl задержано по времени на $15-20 \text{ ns}$ по сравнению с излучением на $\lambda = 308 \text{ nm}$, а по яркости было меньше на порядок. Излучение атомов Xe^* в гелиевых смесях характеризовалось резким передним фронтом, совпадающим по времени с передним фронтом импульса тока ПОР. В Ar содержащих средах излучение с $\lambda = 467.1 \text{ nm}$ XeI ($6s-7p$) задержано на 20 ns по сравнению с ПОР в смеси $\text{He}/\text{Xe}/\text{CCl}_4$, что обусловлено передачей энергии от $\text{Ar}(m)$ и $\text{Ar}_2(m)$ атомам Xe [14]. Ионные линии Ar^{++} и Xe^{++} характеризовались задержкой по времени и более пологими передними фронтами импульсов излучения, что вызвано многоступенчатым механизмом заселения верхних возбужденных состояний этих ионов в резуль-

тате ступенчатых процессов (с участием $\text{Ar}(m)$, $\text{Xe}(m)$ и их положительных ионов в основном состоянии) [15]. Излучение с $\lambda = 247.9 \text{ nm}$ Cl ($2p-3s$) наблюдалось в послесвечении ПОР и связано с диссоциацией молекул CCl_4 (образование атомов C) и дальнейшим возбуждением углерода электронным ударом. Сила осциллятора для данной линии Cl довольно большая ($f_{ik} = 0.05$ [16]), а ее нижнее состояние является метастабильным. Это может быть использовано для разработок спонтанных и вынужденных УФ излучателей с $\lambda = 247.9 \text{ nm}$ Cl ($2p-3s$) аналогично гибридным лазерам на смесях $\text{Cu}-\text{HBr}(\text{HJ})$ [17]. Дополнительный интерес к такому УФ излучателю вызван совпадением его длины волны с полосой усиления электроразрядных KrF усилителей. При атмосферном давлении смеси $\text{He}/\text{Xe}/\text{CCl}_4$ длительность излучения XeCl ($B-X$) сокращалась до $100-150 \text{ ns}$, а излучения атомов Xe ($6s-7p$) до 300 ns . Длительность излучения Cl ($2p-3s$), CN ($B-X$) была $\leq 100 \text{ ns}$. Излучение на переходах C_2 ($A-X$) проявлялось после достижения максимума излучения на $\lambda = 247.9 \text{ nm}$ Cl и по длительности составляло $400-500 \text{ ns}$, что указывает на столкновительный механизм заселения C_2 (A, v) в плазме ПОР. Исходя из данных [12] наиболее вероятным механизмом образования молекул C_2^* в данных условиях является реакция



где $X = \text{Cl}$, F и O .

В среде с молекулами CF_2Cl_2 в реакции (1) могут участвовать обе молекулы — C_2Cl и C_2F , а небольшая примесь молекул C_2O возможна в любой фреонсодержащей среде за счет малых примесей воздуха (остаточное

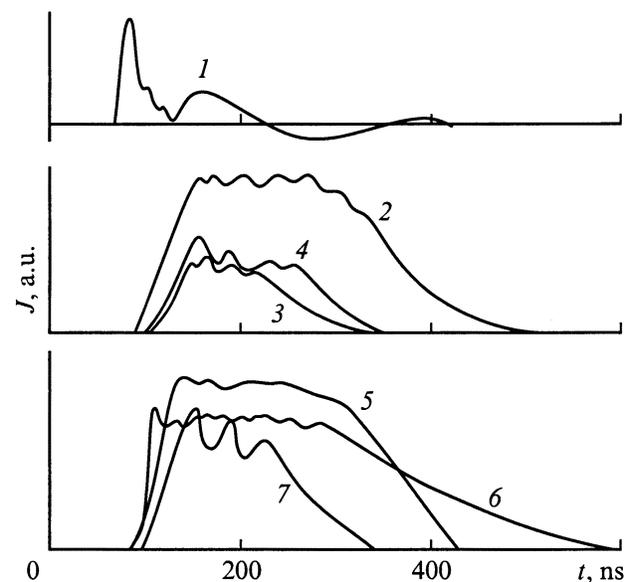


Рис. 2. Осциллограммы тока ПОР (1) и излучения частиц плазмы на смеси $\text{Ar}/\text{Xe}/\text{CCl}_4 = 16/2/0.12 \text{ kPa}$ (2-7): 2 — 308 nm XeCl ($B-X$), 3 — 236 nm XeCl ($D-X$), 4 — 340 nm ($C-A$), 5 — 430.0 nm ArI ($4s-5p$), 6 — 467.1 nm XeI ($6s-7p$), 7 — 247.9 nm Cl ($3p-3s$).

давление в разрядной камере ≤ 5 Па). Образование комплексов C_2X в плазме происходит при взаимодействии радикалов CX с метастабильными атомами углерода аналогично данным для $X = O$ [12].

Ресурсные характеристики

На рис. 3 и 4 приведены зависимости яркости излучения молекул $XeCl$ ($B-X$) в смесях инертных газов с разными молекулами хлорносителями (CCl_4 , CF_2Cl_2 , HCl). При использовании гелия в качестве буферного газа зависимость яркости излучения полосы с $\lambda = 308$ nm была наиболее подобна зависимости мощности генерации $XeCl$ лазера от величины n , работающего на смеси $He/Xe/CCl_4$ [4]. При этом в средах с повышенным содержанием молекул CCl_4 ресурс излучения был сравнительно небольшим. Применение аргона в качестве буферного газа позволяло быстрее ($n = 3 \cdot 10^4$) достигать

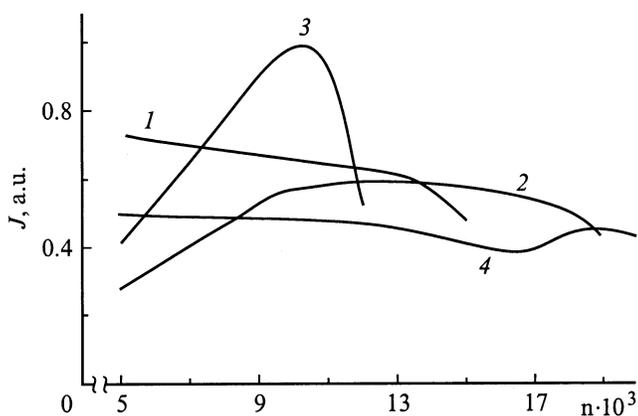


Рис. 3. Зависимость яркости излучения полосы с $\lambda = 308$ nm $XeCl$ ($B-X$) от числа импульсов ПОР в смесях: 1 — $He/Ar/Xe/CCl_4 = 23/8/0.12$, 2 — $He/Xe/CCl_4 = 28/4/0.12$, 3 — $98/2.8/0.2$; 4 — $Ar/Xe/CCl_4 = 16/2/0.12$ kPa.

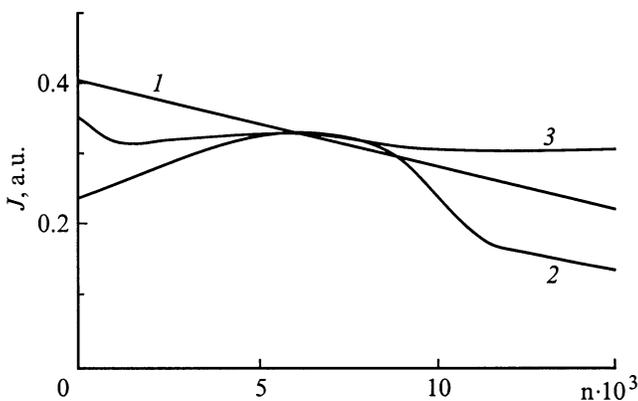


Рис. 4. Зависимость яркости излучения полосы с $\lambda = 308$ nm $XeCl$ ($B-X$) от числа импульсов ПОР в смесях: 1 — $Ar/Xe/HCl = 16/4/0.27$, 2 — $Ar/Xe/CF_2Cl_2 = 20/0.27/0.04$, 3 — $He/Xe/HCl = 98/2.8/0.2$ kPa.

максимума яркости излучения $XeCl$ в зависимости от n . Ресурс излучения в таких средах составлял $\geq 3 \cdot 10^4$. В ПОР на смеси $Ar/Xe/HCl$ с оптимальным содержанием молекул HCl и близким соотношением концентрацией Ar и Xe эффективность образования $XeCl$ (B) была меньше, чем в ПОР на смесях инертных газов с молекулами CCl_4 , хотя ресурс излучения $XeCl$ ($B-X$) превышал $5 \cdot 10^4$ импульсов. Для всех сред на основе HCl максимальная яркость излучения $XeCl$ ($B-X$) достигалась в начальные моменты на свежеприготовленной смеси. Для ПОР в смеси $Ar/Xe/CF_2Cl_2$ наблюдался максимум в зависимости яркости от величины n ($5 \cdot 10^3 \leq n \leq 8 \cdot 10^3$), но и при $n = 1$ эффективность образования была уже значительной. Молекулы CCl_4 непосредственного участия при образовании $XeCl^*$ в ПОР на смеси $He/Xe/CCl_4$ не принимают. Исследование инфракрасных спектров поглощения подобной плазменной среды [4] при $n \geq 6 \cdot 10^3$ показало, что интенсивность поглощения основных полос CCl_4 резко уменьшалась и в спектрах появлялись ИК полосы молекул HCl и CO . Поэтому для $n \geq 6 \cdot 10^3$ электроразрядный $XeCl$ лазер на смеси $He/Xe/CCl_4$ считается работающим по кинетической схеме с образованием молекул HCl в реакции



Так как в эксперименте использовался аргон технической чистоты, а гелий был "высокой" чистоты, то более быстрый выход яркости излучения $XeCl$ ($B-X$) на плато может быть обусловлен увеличением содержания паров воды в аргоновых смесях, что в данном случае имеет положительное значение. При использовании CF_2Cl_2 в качестве галогеносителя кроме излучения $XeCl$ ($B-X$) наблюдалось и излучение XeF ($B-X$) с соотношением яркостей полос 308 nm $XeCl/353$ nm $XeF = 9/1$, равное соотношению концентраций ионов $[Cl^-]$ и $[F^-]$ в реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам CF_2Cl_2 [18,19]. Для CF_2Cl_2 -содержащей плазмы характерно наличие как прямых процессов образования XeF , $XeCl$ (рекомбинация ионов Cl^- , F^- и Xe^+ , Xe_2^+ в среде буферного газа), так и образование эксимерных молекул во вторичных процессах (с участием конверсии молекул CCl_4 в HCl).

Выводы

Таким образом, исследование активной среды импульсного электроразрядного излучателя на $\lambda = 308$ nm $XeCl$ показало, что при умеренных зарядных напряжениях наибольшим ресурсом и эффективностью характеризуются смеси $Ar/Xe/CCl_4$ при давлении 20 kPa, длительность излучения $XeCl$ ($B-X$) ≤ 300 ns, ресурс $\geq 3 \cdot 10^4$ импульсов, а смеси $He(Ar)/Xe/HCl$ характеризовались более низкой эффективностью; рабочие среды на основе молекул CF_2Cl_2 занимают промежуточное положение между средами на основе CCl_4 и HCl по вкладу прямых и вторичных процессов образования $XeCl$ (B) в ПОР;

в спектрах излучения плазмы ПОР на фреонсодержащих средах обнаружено неравновесное излучение полос Свана молекул C_2 в видимой области спектра, а в УФ диапазоне особо выделялось излучение на переходе с $\lambda = 247.9 \text{ nm CI } (2p-3s)$ и полосы с $\lambda_{\text{max}} = 388.3 \text{ nm CN } (B-X)(0,0)$.

Выражаю благодарность А.И. Дашенко и И.В. Шеверу за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] *Kogelschatz U., Esrom H.* // Laser und Optoelectronik. 1990. Bd. 22. N 4. S. 55–59.
- [2] *Коваль Б.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Фомин Е.А.* и др. // ПТЭ. 1992. № 4. С. 224–225.
- [3] *Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 1. С. 78–82.
- [4] *Luches A., Nassisi V., Perrone M.R.* // Opt. Commun. 1984. Vol. 51. P. 315–318.
- [5] *Peet V.E., Treschalov A.B., Slivinskij E.V.* // Appl. Phys. B. 1991. Vol. 52. P. 234–243.
- [6] *Малинин А.Н., Шимон Л.Л., Добаиш В.М., Хомяк Б.Я.* // Квантовая электрон. 1995. Т. 22. № 12. С. 1195–1198.
- [7] *Chu S.C., Burrov P.D.* // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 172. P. 17–22.
- [8] *Шуаибов А.К., Шимон Л.Л., Шевера И.В.* // ПТЭ. 1998. № 3. С. 142–144.
- [9] *Шуаибов А.К.* // ЖТФ. 1998. Т. 68 Вып. 12. С. 64–67.
- [10] *Шуаибов А.К.* // ЖТФ. 1998. Т. 68 Вып. 5. С. 48–51.
- [11] *Галактионов И.И., Зверева Г.Н.* // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. № 1. С. 111–113.
- [12] *Ионих Ю.З., Костюкевич И.Н., Чернышева Н.В.* // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. № 3. С. 406–412.
- [13] *Шуаибов А.К., Миня А.И.* // ЖПС. 1997. Т. 64. № 4. С. 523–527.
- [14] *Chen C.H., Judish J.P.* // J. Phys. B. 1978. Vol. 11. P. 2189–2199.
- [15] *Coutts J., Osborne M.R.* // J. Modern Optics. 1987. Vol. 34. P. 1513–1521.
- [16] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* // Параметры атомов и атомарных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [17] *Земсков К.И., Исаев А.А., Петраш Г.Г.* // Квантовая электрон. 1997. Т. 24. № 7. С. 596–600.
- [18] *Pllenberger E., Sheunemann H.U., Baumgartel H.* // Chem. Phys. 1979. Vol. 37. P. 21–31.
- [19] *Peicev V.M., Kurepa M.V., Cadez I.M.* // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 63. N 2. P. 301–304.