

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСИМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ XeBr, ДЛЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ Ar-Xe-CF₃CHClBr

А. В. Подкопаев

АО «ГНЦ РФ – ФЭИ им. А. И. Лейпунского», г. Обнинск Калужская обл.

Введение

Впервые термин эксимерная молекула прозвучал еще в начале 60-ых гг. в работах по спектроскопии, где рассматривались широкополосные континуумы излучения инертных газов, таких как He, Ar, Xe и Kr. Изучение спектров излучения газоразрядных ламп, показало, что плазмохимические процессы в инертных газах приводят к образованию возбужденных молекул, состоящих из нескольких атомов инертного газа, например, Xe₂^{*}. Такие возбужденные димеры и стали называть эксимерами (от англ. excited dimer) [1]. Главной особенностью эксимерной молекулы является то, что при переходе из возбужденного состояния в основное она разрушается при этом, излучая свет с характерной для этого перехода длинной волны. Таким образом, молекула существует только в возбужденном состоянии, а основное состояние является слабосвязанным или разлетным. На рис. 1 представлена типичная диаграмма потенциальных кривых эксимерной молекулы, которая иллюстрирует процесс ее образования и распада.

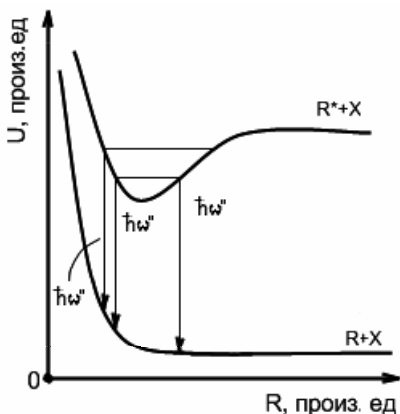


Рис. 1. Диаграмма потенциальных кривых эксимерной молекулы

Практически сразу после своего открытия излучение эксимерных молекул стало использоваться в экспериментальной физике, в качестве мощного источника света, благодаря своей высокой интенсивности. Уже в конце 60-ых годов начали возникать идеи использования эксимерных газовых сред, в качестве активной среды лазеров. Однако первый эксимерный лазер удалось создать только в 1970 г., и это был лазер на жидком ксеноне, созданный Н. Г. Басовым и сотрудниками [2].

В дальнейшем была получена генерация и на других диметрах инертных газов. Однако лазеры на чистых инертных газах не получили широкого развития из-за довольно жестких требований, которые диктовали необходимость мощного источника накачки и сложной установки с высокими давлениями инертных газов. Вместо этого активно развивались эксимерные лазеры на основе молекул, содержащих атомы инертных газов и атомы галогенов. Такие эксиплексные инертно-галогидные системы, способны излучать в довольно широком диапазоне длин волн, в зависимости от того, какие атомы входят в состав молекулы, от 161 нм у ArBr до 353 нм XeF. После того, как началось изучение инертно-галогидных эксимерных молекул, удалось получить лазерную генерацию на XeBr (282 нм), XeF (351 нм), XeCl (308 нм), KrF (248 нм), KrCl (222 нм), ArF (193 нм) [3].

В настоящее время эксимерные лазеры на основе инертно-галогидных систем являются одними из самых мощных лазеров. КПД в них может достигать 10 %, а энергосъем десятков джоулей с литра. Подобные лазерные установки используются повсеместно, как в научных целях, так и в качестве коммерческих установок в промышленности, медицине и других сферах. За несколько десятилетий эксимерные лазеры прошли долгий путь модернизаций и оптимизаций. Эти модернизации касались как изменений в способах накачки активной среды, так и в оптимизации параметров самой газовой лазерно-активной среды. В результате этого многие компании, такие как Coherent, Inc или ГНЦ РФ ТРИНИТИ выпускают серийные образцы установок, средняя мощность которых около 500 Вт. Однако, и сегодня существует ряд проблем, ограничивающих эффективность и надежность подобных эксимерных лазеров. Одной из таких проблем является использование в качестве донора атомов галогена крайне агрессивных химических соединений [4]. К сожалению, практически все простые соединения F, Cl, Br и других галогенов используемых в эксимерных лазерах являются токсичными и проявляют высокую химическую активность. Вполне естественно их использование накладывает целый ряд ограничений, связанных с безопасностью и кроме того ограничивает долговечность эксимерных лазерных установок. Все это делает задачу поиска новых доноров атомов галогена крайне актуальной.

Одним из возможных кандидатов, для использования в качестве донора Br в эксимерной молекуле

ХеВг является фторотан. Фторотан или, как его называются в иностранной номенклатуре, галотан – это сложная молекула со структурной формулой CF_3CHClBr . Это вещество представляет собой бесцветную жидкость плотностью $1,87 \text{ г/см}^3$, не токсичную, химически мало активную. Фторотан применяется в медицине и является активным компонентом препаратов для анестезии. При этом он имеет достаточное давление насыщенных паров (241 мм. рт. ст), чтобы использовать его в качестве компоненты газовой смеси лазерно- активной среды. Однако газовые смеси, содержащие фторотан, не использовались для подобных целей ранее, и в научной литературе отсутствуют сведения о важнейших люминесцентных характеристиках такой смеси. В данной работе описываются эксперименты, проведенные с целью изучения люминесценции эксимерной молекулы ХеВг (282 нм), образованной в газовой смеси Ar-Xe- CF_3CHClBr , под воздействием пучка электронов со средней энергией 150 кэВ, а также данные полученные в ходе этих экспериментов.

Экспериментальная установка

Для проведения исследования была создана экспериментальная установка, схема которой изображена на рис. 2

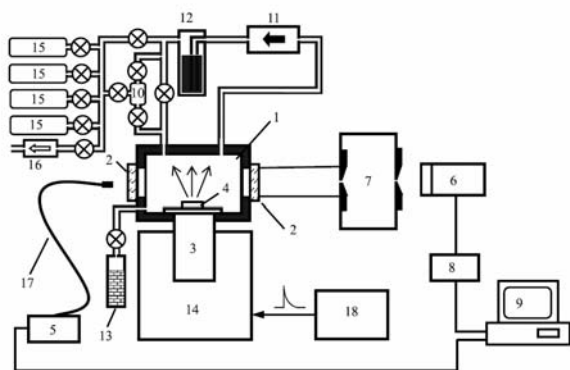


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – камера, 2 – кварцевое окно, 3 – ускоритель электронов РАДАН-220, 4 – трубка ИМА150Э, 5 – спектрометр Maya 2000 Pro, 6 – ФЭУ-106, 7 – монохроматор МДР-23, 8 – осциллограф Tektronix TDS 1012, 9 – компьютер, 10 – мерная трубка, 11 – циркуляционный насос, 12 – титановый фильтр, 13 – охлаждаемая ловушка с цеолитом, 14 – блок питания ускорителя, 15 – газовые баллоны, 16 – насос ЗНР-1Д, 17 – волоконный световод, 18 – блок синхронизации

В данной установке, рис. 2., к стальной камере 1 подключен компактный ускоритель электронов РАДАН-220 3, питаемый высоковольтным блоком питания напряжением 5 кВ 14. Трубка этого ускорителя за импульс длительностью около 5 нс излучает в полость камеры примерно 10^{12} электронов со средней энергией 150 кэВ. К камере подключена газовая система, позволяющая создавать газовую смесь с необходимыми параметрами. Для этой цели газовый контур можно предварительно вакуумировать насосом ЗНР-

1Д 16 до остаточного давления порядка 0,01 торр. Набор баллонов 15 содержит газы необходимые для эксперимента. В газовой схеме реализован контур очистки и циркуляции, в который входит камера, мембранный насос 11, титановый фильтр 12. Важным элементом является мерная трубка 10, которая отградуирована по объему относительно объема циркуляционного контура как 1:100. Такая трубка позволяет добавлять к смеси находящейся в контуре добавки газа давлением на уровне $0,01 \pm 0,005$ торр. Конструкция титанового фильтра такова, что если газ проходит внутрь он попадает в цилиндрическую полость объемом примерно 0,3 литра заполненную титановой стружкой. Цилиндр с титановой стружкой нагревается внешним электрическим нагревателем до температуры $700 \text{ }^\circ\text{C}$. При нагреве титановая стружка адсорбирует на себя все составляющие газа, кроме инертных газов, что позволяет поддерживать чистоту газовой смеси.

Так как в работе установки приходится проводить множество экспериментов с использованием чистого Хе, в ней предусмотрена возможность очистки и регенерации этого довольно дорогостоящего газа. Для этих целей к камере подключена ловушка 13, представляющая собой цилиндрическую камеру объемом примерно 0,2 литра заполненную цеолитом СаА. После того как произведена очередная серия экспериментов с ксеноном, он очищается через титановый фильтр. Затем ловушка с цеолитом охлаждается жидким азотом, и цеолит адсорбирует на себе чистый ксенон. В последствии ксенон адсорбированный в цеолитовой ловушке, может быть возвращен в систему по средствам нагрева ловушки до температуры порядка $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Излучение, вызванное взаимодействием исследуемой газовой смеси с пучком электронов, регистрируется через оптические окна, 2 установленные в камере. Это излучение попадает в монохроматор МДР-23 7, а также через волоконный световод 17 в спектрометр Maya 2000 Pro. Спектрометр позволяет получить спектр люминесценции в области длин волн от 200 до 1000 нм, с разрешением около 0,5 нм. Монохроматор выделяет интересующую линию спектра и направляет ее излучение на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106. Сигнал ФЭУ регистрируется осциллографом Tektronix TDS 1012, который дает возможность записать временную зависимость интенсивности сигнала с разрешением 2 нс. Вся информация от осциллографа и спектрометра сохраняется и обрабатывается на персональном компьютере.

Проведенные эксперименты

В ходе исследования с целью определения исследования люминесценции эксимерной молекулы ХеВг* в смеси Ar-Xe- CF_3CHClBr была проведена серия экспериментов. В этих экспериментах в смесь, содержащую 760 торр Ar, 15 торр Хе, добавлялись различные концентрации примеси CF_3CHClBr от 0,01 до 0,1 торр с шагом 0,01 торр. При этом схема эксперимента была следующей:

- 1) подготовка и очистка смеси Ar-Xe;
- 2) добавление $CF_3CHClBr$ и перемешивание полученной смеси;
- 3) пуск ускорителя и запись параметров люминесценции.

Данные, полученные в ходе этих экспериментов, представляют собой спектры люминесценции и временные зависимости интенсивностей люминесценции эксимерной молекулы $XeBr^*$, характерный вид которых для смеси с парциальным составом 760:15:0,05 изображен на рис. 3.

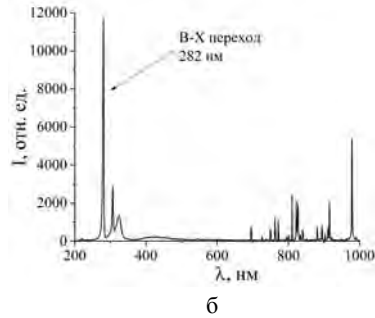
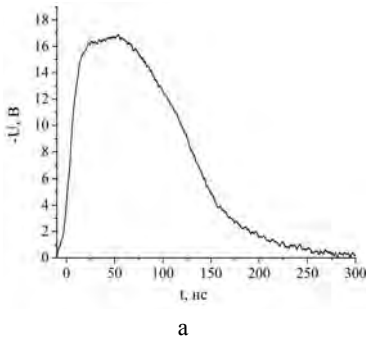


Рис. 3. Данные экспериментов: а – спектр люминесценции, б – временная зависимость интенсивности люминесценции эксимерной молекулы $XeBr$

После того как была проведена первая серия опытов, была выявлена зависимость интенсивности люминесценции от давления фторотана в смеси. Эта зависимость позволила определить оптимальную концентрацию добавки $CF_3CHClBr$. Кроме того, временные зависимости, полученные в этих экспериментах, позволили получить информацию о некоторых важных кинетических характеристиках.

Другая серия экспериментов была направлена на выяснение возможности усиления линии 282 нм полученной смеси Ar-Xe- $CF_3CHClBr$ (760:15:0,05) давлением 1 атм, а также на получение данных, которые бы позволили оценить коэффициент усиления среды. С этой целью была построена оптическая схема, изображенная на рис. 4, в которой часть света покидающая камеру через одно из окон, возвращается в камеру зеркалом. Спектр люминесценции регистрировался, при помощи спектрометра. Далее зеркало убиралось и записывался спектр люминесценции той же смеси. На основе сравнения двух спектров, полученных таким образом, производилась оценка усилительных возможностей среды методом, который будет описан ниже.

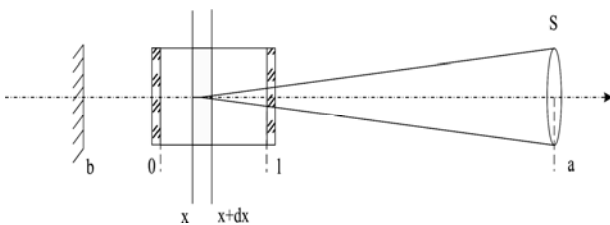


Рис. 4. Оптическая схема эксперимента по изучению усиления среды

Рассматривая временную зависимость интенсивности люминесценции в логарифмическом масштабе, представленную на рис. 5, можно сделать несколько важных предположений. В первую очередь время накачки как минимум на порядок меньше времени полного распада всех молекул $XeBr$.

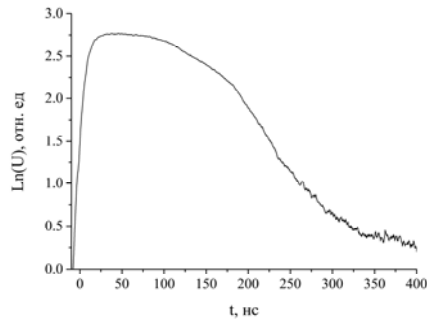


Рис. 5. Зависимость логорифма интенсивности люминесценции от времени для смеси Ar-Xe- $CF_3CHClBr$ (760:15:0,05)

Это позволяет воспользоваться зависимостью наклона кривой высвечивания от концентрации добавки, чтобы определить константу тушения молекулы $XeBr^*$ фторотаном. Однако стоит заметить, что спад люминесценции в логарифмическом масштабе имеет несколько линейных участков, что скорее всего свидетельствует о довольно сложном механизме тушения, в котором участвуют по меньшей мере 3 компоненты смеси. Кроме того, возможно, что в области спада интенсивности люминесценции все еще происходит образование молекулы $XeBr^*$, по средствам других более медленных реакций. Все эти факты говорят о том, что для более точного описания характеристик полученной среды необходимо построить довольно сложную кинетическую модель, в которой необходимо учесть большое число плазмохимических реакций образования и распада молекул $XeBr^*$. Однако для первоначальной грубой оценки можно воспользоваться упрощенной моделью. Для этого предложим, что на всей кривой высвечивания имеется линейный участок, наклон которого к оси, все же зависит от концентрации фторотана,

и характеризует скорость процесса тушения эксимерной молекулы этой добавкой. В таком случае, анализируя все участки кривой в зависимости от концентрации фторотана можно заметить, что наклон средней области имеет зависимость от концентрации, в то время как для других участков эта зависимость относительно мала. Примем этот участок спада интенсивности как искомым, тогда анализ графика зависимости обратного времени высвечивания от концентрации (рис. 6) позволит приближенно оценить константу тушения фторотаном, а также эффективное время высвечивания эксимерной молекулы XeBr^* в смеси $\text{Ar-Xe-CF}_3\text{CHClBr}$. Анализ результатов измерений показал, что величина константы тушения фторотаном составляет $3 \pm 1 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^3/\text{с}$, эта оценка хорошо согласуется с данными для других доноров брома, исследованных в работе [5]. Эффективное время высвечивания составило примерно $1,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-7}$ с.

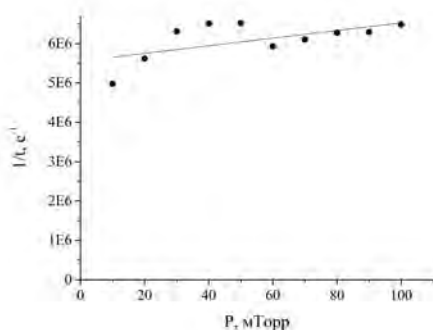


Рис. 6. Зависимость обратного времени высвечивания среды от давления фторотана

Для оценки коэффициента усиления воспользуемся следующей моделью. Для оптической схемы, изображенной на рис. 4, в предположении, что коэффициент усиления не зависит от времени, поток света пришедший за время импульса люминесценции в светоприемник:

$$\Phi_1(\lambda) = \int \frac{N_0 S}{4\pi(a-x)^2} e^{\mu(\lambda)(l-x)} dx.$$

В случае, когда присутствует зеркало, с коэффициентом отражения, к потоку добавляется поток:

$$\Phi_2(\lambda) = \rho(\lambda) \int \frac{N_0 S}{4\pi(2b+x+a)^2} e^{\mu(\lambda)(x+l)} dx.$$

Отношение двух этих потоков имеет явную зависимость от коэффициента усиления, такую же, как и отношение интенсивностей линий люминесценции среды на различных длинах волн, которые измеряются экспериментально. Зная этот факт, можно построить расчетные кривые для зависимости отношения двух потоков от коэффициента усиления. Далее откладывая на них экспериментальные точки отношений интенсивностей пиков, определить коэффициент усиления на данной длине волны. К сожалению, такое определение коэффициента усиления является довольно грубой оценкой, так как на самом деле параметры среды до-

вольно сильно меняются с течением импульса. Кроме того, геометрические параметры активной зоны сильно зависят от параметра пуска электронов, что так же вносит ошибку в сделанную оценку. Однако, несмотря на это, данный метод позволяет качественно оценить усилительные возможности среды, а также произвести первичную грубую оценку коэффициента усиления, который исходя из полученных данных составляет не менее чем $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Заключение

В ходе экспериментального исследования удалось получить достаточно высокую интенсивность люминесценции эксимерной молекулы XeBr^* (282 нм) при возбуждении смеси $\text{Ar-Xe-CF}_3\text{CHClBr}$ пучком заряженных электронов. Для смеси $\text{Ar-Xe-CF}_3\text{CHClBr}$, с парциальным составом аргона и ксенона 760:15, использующей в качестве донора молекулы Br фторотан, была проведена оптимизация по давлению донора. Максимальная люминесценция смеси на длине волны 282 нм, была получена при давлении фторотана $0,05 \pm 0,001$ Торр. Кроме того, данные полученные в ходе эксперимента позволили оценить величину коэффициента тушения фторотаном, а также эффективное времени высвечивания среды. Анализ усилительных свойств среды показал, что данная смесь имеет положительный коэффициент усиления на длине волны 282 нм. Все эти факты говорят о том, что исследованная молекула CF_3CHClBr подходит в качестве донора Br в эксимерной лазерно-активной среде. По мнению автора, целесообразно дальнейшее изучение свойств данной молекулы, с целью создания эксимерного лазера на ее основе.

Автор выражает свою глубочайшую признательность, всем сотрудникам отдела 111 АО ГНЦ РФ - ФЭИ оказывавшим поддержку в исследовании, как на этапах создания экспериментальной установки, так и на этапе проведения экспериментов и обсуждения их результатов. В особенности хочется поблагодарить А. И. Миськевича, который является научным руководителем автора данной работы, так как его роль оказалась решающей при выборе данной темы исследования.

Литература

- 1 Birks J. B. The exciplex. N. Y. – San-Francisco - L.: Acad. Press, 1975. P. 39-74.
- 2 Басов Н. Г., Данильгчев В. А., Ходкевич Д. Д. // Письма в ЖЭТФ. 1970. V. 12, № 10, С. 473.
- 3 Фортгов В. Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б, том 11, книга 4. – М.: Изд-во «Наука», 2005, 831 с.
- 4 Basting D., Pippert K., Stamm U. History and future prospects of excimer laser technology. RIKEN Review, No. 43, 2002.
- 5 Wilson W. L., Jr., Williams R. A., Sauerbrey R. Formation and quenching kinetics of electron beam excited Xe_2Br . Houston, Texas 77251.