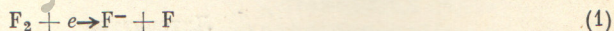


## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ В СМЕСЯХ Ne + F<sub>2</sub> и He + F<sub>2</sub>

В. В. Зайцев, Е. Ю. Зверевская, В. Д. Климов и В. А. Савельев

Исследованы спектры испускания положительного столба тлеющего разряда в смесях Ne + F<sub>2</sub> и He + F<sub>2</sub> при изменении парциального состава компонент от 0 до 100%. Показано, что наблюдаемые зависимости от параметров горения разряда связаны с различием в потенциалах возбуждения и изменении физических параметров плазмы в присутствии отрицательных ионов.

Успехи, достигнутые в лазерной технике на эксимерах ЭГ (Э — атом благородного газа, Г — галоген) [1-3], а также возможность в условиях низкотемпературной плазмы положительного столба тлеющего разряда в смесях Хе (Кг) + F<sub>2</sub> синтеза фторидов ксенона и криптона [4] обуславливает определенный интерес к исследованию спектральных характеристик и электрических параметров такой плазмы. Первой стадией образования соединений в неравновесной гетерогенной системе со стабилизацией продуктов в конденсированной фазе является как, например, в случае синтеза КгF<sub>2</sub> образование атомов фтора в газовой фазе [5]



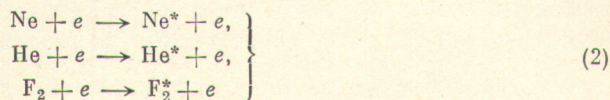
с последующим образованием в пленке криптона на охлажденной стенке промежуточного соединения КгF. Однако при этом не исключается участие возбужденных атомов и радикалов [5-7]. Поскольку как скорость получения инверсной заселенности ЭГ\*, так и скорость образования фторидов криптона и ксенона связаны с парциальным составом смесей и параметрами разряда [3, 7, 8], представляется необходимым выполнить исследование скоростей возбуждения отдельных компонентов системы при различных условиях поддержания плазмы.

В настоящей работе устанавливается связь интенсивностей линий и полос в видимой области спектра положительного столба тлеющего разряда в He, Ne, F<sub>2</sub> и смесях He + F<sub>2</sub>, Ne + F<sub>2</sub> с условиями возбуждения горения разряда. Экспериментальная установка и методика измерения электрических параметров плазмы [9] описаны в работах [10, 11]. В экспериментах использовались He и Ne спектральной чистоты. Фтор очищался низкотемпературной ректификацией до полного отсутствия в спектре линий и полос примеси. Разряд зажигался в приборе из молибденового стекла диаметром 14 мм с кварцевыми окнами и плоскими никелевыми электродами. При зондовых измерениях применялись никелевые зонды длиной 4 мм. Перед проведением исследований проводилась многократная промывка и тренировка разрядного прибора в исследуемом газе при заданных параметрах. Регистрация спектра разряда осуществлялась с помощью ФЭУ-79 и записью на КСП-4. Спектральная чувствительность схемы определялась с использованием распределения энергии в спектре лампы накаливания. Калибровка развертки барабана монохроматора проводилась по стандартным источникам Hg, Ne.



На рис. 1 представлена зависимость интенсивности линий и полос от тока и давления газа. С ростом разрядного тока значение интенсивностей переходов  $3s' [1/2]^0 - 3p' [1/2] 5852.49 \text{ \AA}$  для Ne [13],  $2sS - 3p' P^0 5015.68 \text{ \AA}$  для He и  $C' \Sigma^+ - X^2\Pi, A^2\Pi - X^2\Pi [14]$  для  $F_2$  увеличивается практически линейно. Такое изменение согласуется с представлением о возбуждении уровней атомов и молекул электронным ударом и слабой зависимости функции распределения электронов по энергиям от тока разряда [15].

Следовательно, скорости процессов



могут быть описаны уравнением

$$\Gamma_{(1)} = Kn_e N, \quad (3)$$

где

$$K = \int_0^{\infty} U_{\text{пор.}\sigma} (u) F(u) \sqrt{u} du$$

коэффициент скорости реакции,  $\sigma(u)$  — сечение возбуждения,  $F(u)$  — функция распределения,  $N, n_e$  — концентрация частиц и электронов,  $U$  — вольт-эквивалент энергии.

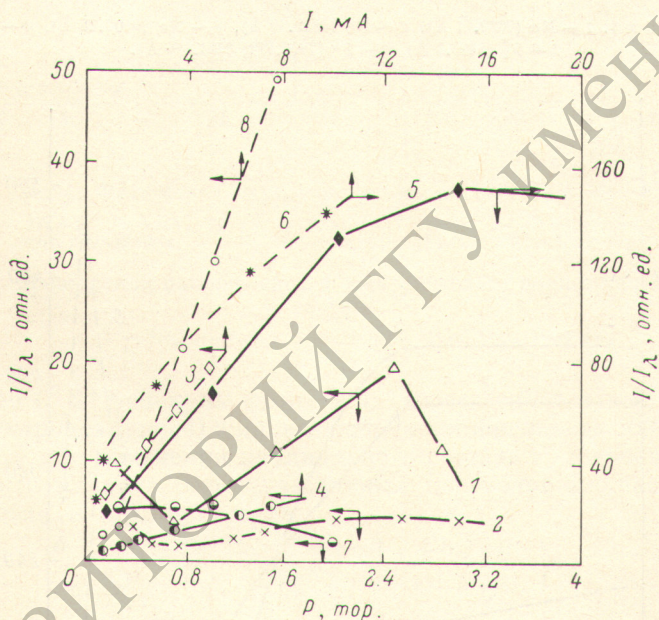


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения от давления и тока разряда.

1, 2 —  $I = 10 \text{ мА}$ ; 5, 7 —  $I = 3 \text{ мА}$ ; 3, 4, 6, 8 —  $P = 3 \text{ тор}$ . 1 —  $F_2^{+2}$  (4513, 4533  $\text{\AA}$ ), 2 —  $F_2^*$  (6517  $\text{\AA}$ ), 3 —  $F_2^*$  (4825, 212  $\text{\AA}$ ), 4 —  $F^*$  (7800, 212  $\text{\AA}$ ), 5 — Ne (7065  $\text{\AA}$ ), 6 — Ne (5015  $\text{\AA}$ ), 7 — Ne (7032  $\text{\AA}$ ), 8 — Ne (6402, 25  $\text{\AA}$ ).

Зависимость интенсивностей переходов (рис. 1) от давления разряда имеет более сложный характер. С ростом давления с одной стороны отсутствует линейный характер зависимости  $n_e = f(p)$  [12, 15], в то же время изменяются условия горения разряда. Если при низких давлениях ( $p < 1.0 \text{ тор}$  для  $F_2$  и  $p < 3 \text{ тор}$  для инертных газов) разряд горит в диффузионном режиме, то при больших давлениях наблюдается контракция положительного столба тлеющего разряда, что связано с уменьшением электронной теплопроводности и изменением других физических параметров плазмы [11].



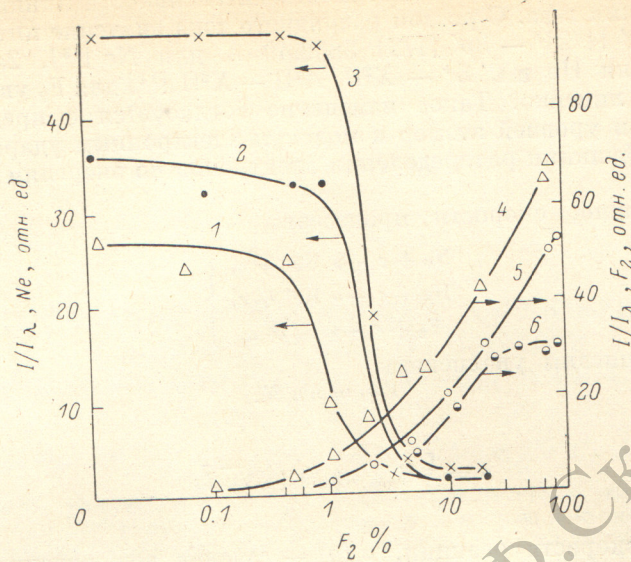


Рис. 2. Интенсивность спектра испускания положительного столба тлеющего разряда в смесях Ne+F<sub>2</sub>.  
 pP = 1 тор, I = 10 мА. 1 — Ne (7032,41 Å), 2 — Ne (5842,49 Å), 3 — Ne (6402,25 Å), 4 — F<sub>2</sub><sup>\*</sup> (4823,0 Å),  
 5 — F<sub>2</sub><sup>\*</sup> (5495,7 Å), 6 — F\* (7800,212, 7754,695 Å).

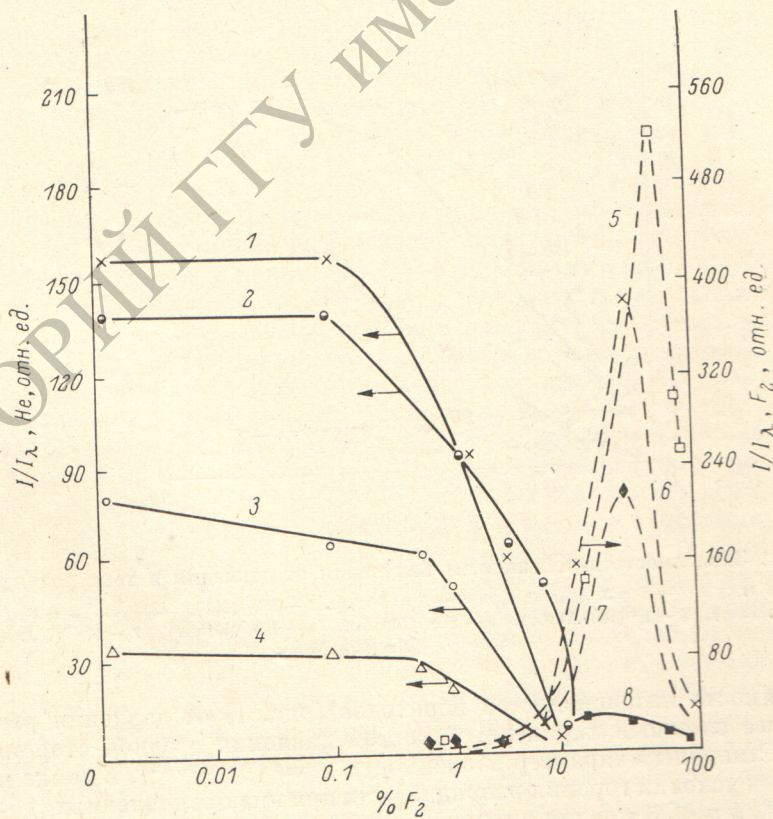


Рис. 3. Интенсивность спектра испускания положительного столба тлеющего разряда в смеси Ne+F<sub>2</sub>.  
 pP = 3 тор, I = 1 мА. 1 — Ne (4471,48 Å), 2 — Ne (7065,19 Å), 3 — Ne (6560,4 Å), 4 — Ne (5875,62 Å);  
 5 — F<sub>2</sub><sup>\*</sup> (4825,0 Å); 6 — F<sub>2</sub><sup>\*</sup> (4533,2, 4513,2 Å); 7 — F<sub>2</sub><sup>\*</sup> (6517,2 Å); 8 — F\* (7800,212, 7754,696 Å).



Возрастание роли ступенчатых процессов (тушения и т. д.) и контракция положительного столба приводят к уменьшению приведенной интенсивности излучения (рис. 1). Особенно резко меняется интенсивность перехода  $A^2\Pi - X^2\Pi$  для  $F_2^+$ , что позволяет предположить ступенчатый характер получения заселенности состояния  $A^2\Pi$ . Наибольший интерес представляет поведение интенсивностей излучательных переходов при изменении парциального состава смесей. На рис. 2, 3 представлена зависимость интенсивности излучения от процентного состава смесей  $Ne+F_2$  и  $He+F_2$ . Из приведенных на рис. 2, 3 данных видно, что при концентрациях фтора до 10% в спектре разряда практически исчезают линии атомов  $Ne$  и  $He$ .

Такое поведение излучения связано, по-видимому, с более высокими порогами возбуждения электронных состояний  $Ne$  и  $He$  [ $^{13}$ ] по сравнению

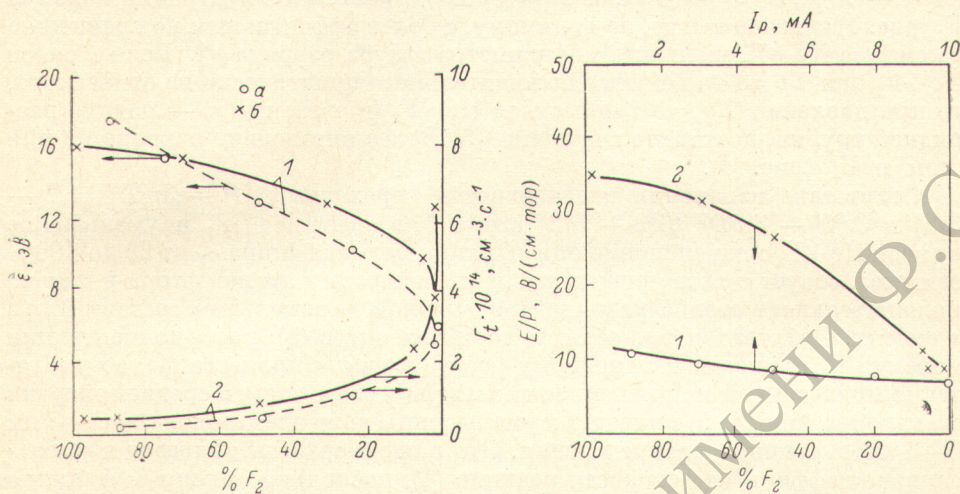


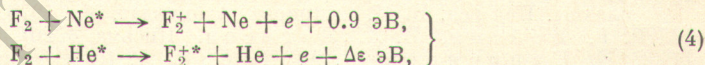
Рис. 4. Физические параметры в смесях  $He+F_2$  и  $Ne+F_2$ .

$a - Ne+F_2$ ,  $б - He+F_2$ ,  $I=3$  мА,  $EP=3$  тор.  $He+F_2$ :  $I=1$  мА,  $EP=3$  тор. 1 —  $\epsilon$  — средняя энергия электронов. 2 —  $\Gamma_{\pm}$  — скорость диффузионной гибели зарядов.

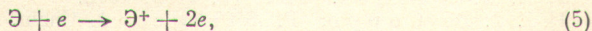
Рис. 5. Связь приведенной напряженности электрического поля с условиями горения разряда.

1 —  $He$ ,  $P=3$  тор; 2 —  $He+F_2$ ,  $P=3$  тор,  $I=3$  мА.

с состоянием  $C' \Sigma^+$  молекулы фтора [ $^{16}$ ]. Существенное изменение средней энергии электронов (рис. 4) и приведенной напряженности электрического поля (рис. 5) при изменении парциального состава  $F_2$  в смесях позволяет предположить наличие безызлучательных переходов и участие возбужденных частиц и реакциях типа



не исключено наличие и других безызлучательных переходов и реакций [ $^7$ ]. Следует отметить, что изменение приведенной напряженности электрического поля более чем на порядок и температуры электронов  $\sim$  в 3 раза (рис. 4, 5) при значительном отличии потенциалов ионизации  $He$  (24.5 эВ),  $Ne$  (21.56 эВ) и  $F_2$  (15.8 эВ) [ $^{17}$ ] свидетельствует о возрастании роли объемных процессов в механизме гибели зарядов в присутствии отрицательных ионов, образующихся в реакции (1) диссоциативного прилипания [ $^5$ ]. О возрастании роли объемных процессов свидетельствует и снижение скорости диффузионной гибели зарядов  $\Gamma_{\pm}$  более чем на порядок (рис. 4) при изменении состава смесей от 0 до 100% фтора. Если в чистых инертных газах скорость диффузионной гибели зарядов равна скорости прямой ионизации атомов электронным ударом [ $^{18}$ ]





то значительное уменьшение скорости гибели заряженных частиц на стенке с ростом  $\epsilon$  и  $E/p$  (рис. 4, 5) с одновременным увеличением доли частиц с меньшим порогом ионизации или то же самое — с увеличением эффективности ионизации, — с одной стороны, свидетельствуют об изменении механизма гибели зарядов и преобладании объемной рекомбинации, с другой, обуславливает контракцию положительного столба, которая более эффективна при высоких давлениях [9]. Превышение приведенной напряженности электрического поля во фторе над  $E/p$  чистого Ne, которая слабо меняется с током разряда (рис. 5) [9], может быть связано и с дополнительным механизмом гибели зарядов в реакции (1). Существенное изменение интенсивности излучения всех наблюдаемых переходов в смеси  $\text{Ne} + \text{F}_2$  ( $A^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ ,  $C' \Sigma^+ \rightarrow B' \Pi$ ,  $3s^2P \rightarrow 3p^2D^0$ ) с ростом концентрации молекул  $\text{F}_2$  (рис. 3) связано также, по-видимому, с более эффективным по сравнению со смесью  $\text{Ne} + \text{F}_2$  уменьшением диаметра шнура разряда [9]. Если в смеси  $\text{Ne} + \text{F}_2$  при  $\Sigma p = 1$  тор сжатие положительного практического не отмечалось, то при давлении  $\Sigma p_i = 3$  тор в смеси  $\text{Ne} + \text{F}_2$  ( $r_0/r$ )  $\text{F}_2$ , где  $r_0$  — радиус разрядной трубки, достигало значения  $\sim 5$ . Более интенсивно изменяется при этом и  $\Gamma_+$  (рис. 4).

Отсутствие изменения интенсивности переходов  $3s^2P - 3p^2D^0$  ( $1/2 - 3/2$ ) и  $3s^2P - 3p^2D^0$  ( $3/2 - 5/2$ ) атома  $F$  в смеси  $\text{Ne} + \text{F}_2$  и уменьшение в смеси  $\text{Ne} + \text{F}_2$  с изменением концентрации молекул фтора  $\sim$  от 20 до 100% свидетельствует о затруднении процесса генерации атомов фтора в плазме положительного столба разряда при высоком парциальном составе фтора в смесях. Действительно, если в соответствии с (3) рост концентрации молекул  $\text{F}_2$  приводит к линейному росту скорости процесса (1), то увеличение приведенной напряженности электрического поля и средней энергии электронов (рис. 4, 5) приведет к уменьшению доли электронов с энергиями 0—3 эВ в функции распределения. Это в свою очередь приведет к уменьшению коэффициента скорости реакции (1), поскольку максимум функции  $\sigma(u)$  приходится на интервал энергий 0—3 эВ [15, 19]. Уменьшается с ростом  $\text{F}_2$  и концентрация электронов [18].

В заключение авторы выражают глубокую признательность М. О. Буланину за ряд полезных консультаций и обсуждение по теме, а также за помощь в подборе литературы.

#### Литература

- [1] W. H. Long. Appl. Phys. Lett., 31, 393, 1977.
- [2] J. E. Velasquez, J. H. Kolts, D. W. Setser, J. Chem. Phys., 65, 3468, 1976.
- [3] Н. Г. Басов, А. А. Васильев, В. Н. Волков. Изв. АН СССР, 43, 239, 1979.
- [4] В. А. Легасов. Тез. IV Всесоюз. совещ. по химии неорганических фторидов. «Наука», М., 1975.
- [5] В. А. Легасов, В. Д. Русанов, А. А. Фридман. В кн.: Химия плазмы. Под ред. Б. М. Смирнова. Атомиздат. М., 1978.
- [6] В. Г. Войтин, В. А. Легасов. Письма ЖТФ, 5, 1092, 1979.
- [7] С. Е. Куприянов, А. А. Перов, А. Н. Степанов. V Всесоюз. конф. по физике низкотемпературной плазмы. Тез. докл., 371, Киев, 1979.
- [8] И. В. Никитин, В. Я. Росоловский. Усп. химии, 39, 1161, 1979.
- [9] В. Л. Грановский. Электрический ток в газе. «Наука», М., 1971.
- [10] В. В. Зайцев, Е. Ю. Зверевская, В. Д. Климов. ЖФХ, 51, 1213, 1978.
- [11] В. В. Зайцев, Е. Ю. Зверевская, В. Д. Климов. ЖТФ, 48, 1541, 1978.
- [12] В. В. Зайцев. ЖТФ, 42, 1894, 1972.
- [13] А. Р. Стриганов, Н. С. Свентицкий. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. Атомиздат, М., 1966.
- [14] T. L. Porter. J. Chem. Phys., 48, 2071, 1968.
- [15] В. В. Зайцев. Автореф. канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1973.
- [16] E. A. Colbourn, M. Dagenais, A. E. Douglas, J. W. Raymond. Canad. J. Phys., 54, 1343, 1976.
- [17] Б. М. Смирнов. Физика слабоионизированного газа. «Наука», М., 1979.
- [18] В. В. Зайцев. ТВТ, 16, 1152, 1978.
- [19] J. J. De Sorro, P. Steiger. J. Chem. Phys., 5, 936, 1970.

Поступило в Редакцию 27 марта 1980 г.