

М.В. Ерофеев, В.С. Скакун, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко, Е.Б. Чернов

Время жизни рабочих смесей ХеСl- и КгСl-эксиламп

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 20.01.2000 г.

Приведены результаты исследований ХеСl ($\lambda \sim 308$ нм), КгСl ($\lambda \sim 222$ нм) эксиламп, возбуждаемых емкостным и тлеющим высокочастотным разрядами, с целью получения высокого срока службы. Надежность эксиламп емкостного разряда детерминирована механизмом гетерофазной химической реакции взаимодействия атомарного хлора с кварцевой стенкой с образованием полимерных продуктов хлорсилосанов. Созданы отпаянные эксилампы с временем жизни более 1000 ч.

Введение

В последние годы достигнут значительный прогресс в создании источников УФ- и ВУФ-излучения [1, 3, 4, 6, 7] на электронных переходах эксимерных и эксиплексных молекул (эксиламп), однако практическое использование таких источников сдерживается малым сроком службы отпаянных образцов. В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований стабильности излучения эксиламп, возбуждаемых тлеющим, барьерным и емкостным разрядами, и обсуждаются механизмы, описывающие потери хлора из рабочего объема безэлектродных кварцевых галогеносодержащих эксиламп низкого давления.

1. Экспериментальные установки и методики

В экспериментах использовались разрядные трубки длиной до 55 см и внутренним диаметром от 1,5 до 6 см. Материалом для трубок служил кварц высокого качества с пропусканием в области длин волн 200–300 нм более 80%.

При исследовании характеристик тлеющего разряда (рис. 1, а) на торцах трубок устанавливались электроды, а также фланцы для напуска и откачки газов. Электроды в этом случае имели форму цилиндра диаметром 40 мм и были изготовлены из нержавеющей стали или никеля. На анод от источника постоянного напряжения подавался положительный потенциал, а на катод – нулевой.

В исследованиях характеристик емкостного разряда использовались две конструкции эксиламп. Классический емкостной разряд получали, используя цилиндрические трубки с наложенными на их стенки кольцевыми электродами, ширина которых могла варьироваться от 0,5 до 10 см (рис. 1, б). Другую форму емкостного разряда, которая очень широко используется в настоящее время для создания эксиламп [7], – так называемый барьерный разряд – получали, используя коаксиальную конструкцию (рис. 1, в). При диаметре внешней трубки 4 см внутренний зазор между трубками составлял 7–8 мм, а длина рабочей области, охватываемой сплошным (1) и перфорированным (2) электродами, не превышала 15 см. Электрод 2 имел пропускание 82%.

Следует отметить, что условия работы эксиламп барьерного и емкостного разрядов существенно отличаются.

Для эксиламп барьерного разряда характерны сравнительно высокие давления рабочей смеси, а сам разряд состоит из множества отдельных филаментов. Разряд в цилиндрических эксилампах емкостного разряда по своему виду напоминает тлеющий и отличается малыми рабочими давлениями. Отметим и то, что для создания эксиплексных ламп мы, по-видимому, впервые начали использовать цилиндрические лампы емкостного разряда.

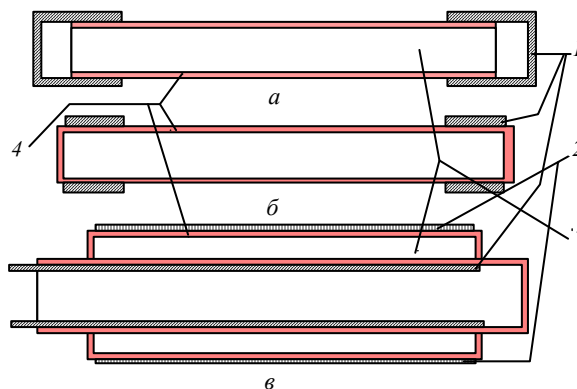


Рис. 1. Конструкции эксиламп тлеющего (а) и емкостного (б, в) разрядов. 1 – сплошной электрод; 2 – перфорированный электрод; 3 – рабочий объем эксилампы; 4 – оболочка

Возбуждение эксиламп емкостного разряда осуществлялось с помощью генератора импульсов напряжения синусоидальной формы, собранного по двухтактной схеме. Генератор обеспечивал импульсы тока, длительность тока которых на полувысоте составляла $\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$ с, а частота повторения 22 кГц. Амплитуда импульсов напряжения не превышала 6 кВ.

Значения тока и напряжения измеряли омическим шунтом и делителем напряжения, сигналы с которых подавались на двухлучевой осциллограф С8-17. Среднюю мощность излучения в заданном интервале длин волн определяли с помощью вакуумного фотодиода ФЭК-22 СПУ с известной спектральной чувствительностью в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, сигнал с которого подавался на импульсный вольтметр или осциллограф С8-17.

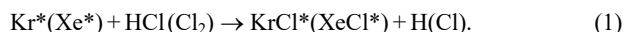
Спектры излучения получали с помощью монохроматора МУМ с величиной обратной линейной дисперсии 3,2 нм/мм.

Рабочие смеси готовились непосредственно в лампе при последовательном напуске галогена (Cl_2 , HCl), инертного (Xe , Kr) и буферного (Ne , He) газов.

2. Результаты и их обсуждение

Для получения стабильных энергетических параметров ламп необходимо максимально понизить скорость ухода рабочего газа из объема. Последняя определяется температурой среды и стенок прибора, материалом колбы и электродов, наличием загрязнений и конструкцией лампы.

Главным механизмом, сокращающим эксплуатационный период галогеносодержащих эксиламп тлеющего разряда, является взаимодействие галогена с электродами. Уменьшение концентрации $[\text{Cl}_2]$ в смесях с оптимальным с точки зрения эффективности излучения общим давлением вызовет заметный спад как эффективности, так и мощности УФ-излучения эксилампы [10]. Накопление чистого хлора (а в реакциях с HCl – водорода), обладающего наибольшей реакционной способностью в условиях пониженных давлений, осуществляется посредством гарпунной реакции



Известно, что скорость восстановления HCl в реакции $\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl}$ намного больше скорости реакции атомарного хлора с металлическими электродами. Поэтому, подобно [2], увеличения срока службы эксилампы можно было бы добиваться введением в объем в ходе работы небольших количеств водорода. К сожалению, как показано в [3, 4], использование HCl вместо Cl_2 заметно снижает среднюю мощность излучения.

Потери хлора можно уменьшить другим способом, используя химически стойкие электроды, например никелевые. Так, в XeCl^* -эксилампе с бинарной смесью $\text{Xe}/\text{Cl}_2 = 5/1$, при общем давлении 4,5 мм рт. ст. и энергокладах в среду от 0,29 до 1,1 Вт/см³ при использовании электродов из нержавеющей стали время жизни рабочей смеси t_p не превышало 1 ч. Установка никелевых электродов в этих же условиях позволила увеличить t_p на порядок. Например, при удельном энергокладе $\sim 0,15$ Вт/см³ t_p составило 15 ч. Семидесятичасовая пауза в работе этой лампы не приводила к снижению выхода ультрафиолета, что косвенно свидетельствует о том, что стабильность работы эксилампы тлеющего разряда определяется процентом атомарного хлора, полученного в реакциях (1).

Эксилампы емкостного и барьерного разряда позволяют снять проблему контакта рабочей среды с материалом электродов. Это, однако, не всегда автоматически обеспечивает увеличение времени жизни рабочей смеси на порядки по сравнению с лампами тлеющего разряда.

Одной из причин, вызывающих снижение мощности излучения газоразрядных ламп емкостного типа, может являться абсорбция стенками газоразрядного прибора атомов и молекул, входящих в состав его газовой смеси. В случае, когда оболочка газоразрядного прибора заполнена смесью инертных газов и общее давление смеси превышает десятки мм рт.ст., абсорбция газов обычно долгое время не приводит к заметным изменениям режима работы прибора. Однако в ртутных лампах низкого давления или водородных лампах процессы поглощения могут заметно снизить

долговечность прибора, и в этом случае убыль газа необходимо возмещать [5]. Эта же проблема актуальна и для хлорсодержащих эксиламп безэлектродного типа.

Долговечность работы цилиндрических эксиламп емкостного разряда (см. рис. 1, б) напрямую зависит от технологии подготовки лампы к работе. Для примера рассмотрим KrCl -эксилампу (смесь $\text{Kr}/\text{Cl}_2 = 6/1$, плотность вводимой мощности P_d примерно 0,2 Вт/см³), внутренний диаметр и промежуток между кольцевыми электродами которой составляют 3,8 и 10 см соответственно.

Перед ее испытаниями мы ограничились несколькими циклами напуска и откачки Kr в колбу. Уровень средней выходной мощности включенной после этого лампы упал до 10% от начального за 1 ч (рис. 2). Если же циклы напуска и откачки Kr завершал напуск 15 мм рт. ст. Cl_2 и далее система пассивировалась в течение двух суток, то срок эксплуатации эксилампы возрастал на порядок. Еще большего увеличения t_p можно добиться при помощи активной пассивировки разрядом, используя в качестве пассивирующих газов те, которые в дальнейшем предполагается напускать в лампу. Этим способом, например, была приготовлена малогабаритная отпаянная XeCl^* -эксилампа, внутренний диаметр и промежуток между кольцевыми электродами которой составляли 1,8 и 1 см соответственно. При работе удельная вводимая в среду мощность достигала в ней 0,35 Вт/см³ (т.е. была выше, чем в вышеприведенных примерах). При этом время эксплуатации эксилампы после активной пассивировки было увеличено более чем на два порядка (рис. 3).

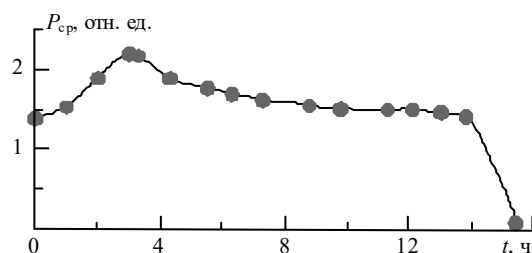


Рис. 2. Зависимость средней мощности XeCl^* -эксилампы тлеющего разряда от времени ее эксплуатации. Смесь $\text{Xe}/\text{Cl}_2 = 5/1$. Суммарное давление 4,5 мм рт. ст., удельная вводимая в среду мощность $\sim 0,15$ Вт/см³

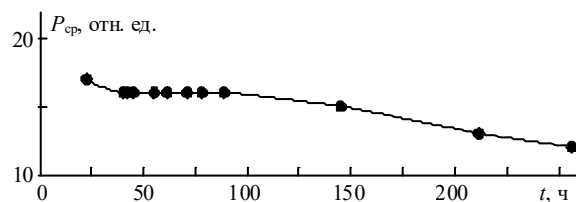


Рис. 3. Зависимость средней мощности XeCl^* -эксилампы емкостного разряда от времени ее эксплуатации. Смесь $\text{Xe}/\text{Cl}_2 = 8/1$. Суммарное давление 3,3 мм рт. ст., удельная вводимая в среду мощность $\sim 0,35$ Вт/см³

Оптимизация условий накачки и рабочих смесей, проведенная нами для эксиламп барьерного разряда, позволила получить эффективность XeCl - и KrCl -эксиламп до 10% [6]. Однако срок службы эксиламп в наших экспериментах обычно не превышал 100 ч.

Как и в случае тлеющего разряда, значения выходной мощности УФ-излучения в барьерном разряде критичны к

концентрации Cl_2 в составе смеси [7]. Естественный уход хлора на стенки понижает его содержание в области разряда, вызывая снижение выходной мощности излучения.

Далее рассмотрим механизмы потерь хлора в эксилампах барьерного разряда.

1) Адсорбция и абсорбция молекул Cl_2 в период, когда кварцевые микропоры не содержат еще заметных порций газа.

2) Адсорбция, абсорбция и химическое взаимодействие атомарного хлора, полученного при зажигании разряда в процессе диссоциативного прилипания электронов:

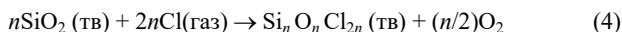


3) Механизм, связанный с отделением кислорода от кварцевых стенок лампы:



Реакция (3) является энергетически выгодной, но вероятность одновременного локального действия четырех атомов хлора на кварцевую решетку крайне низка, так как концентрация Cl в объеме мала.

4) Гетерофазная химическая реакция атомарного хлора с кварцевой стенкой [9], которая идет с образованием полимеров хлорсилосанов $(\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n})_x$, ($n = 3 \div 5$), например



(тв – твердая фаза).

Термодинамические расчеты указывают на то, что эта реакция энергетически выгоднее, чем реакция (3). Реакция (4) энергетически более выгодна, чем (3). Стандартные энтальпии образования SiO_2 (кварц) и SiO_4 (жидкая фаза) соответственно составляют 910,7 и 662,2 кДж/моль [10]. Стандартные энтальпии образования продукта $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ (тв) лежат между приведенными значениями, поскольку этот продукт реакции является промежуточным между SiO_2 (кварц) и SiO_4 (жидкая фаза). В [9] показано, что наиболее вероятным механизмом этой реакции является анти-яндеровский механизм.

Можно предположить, что роль четвертого механизма в барьерном разряде выражена сильнее, чем в классических тлеющем и емкостном разрядах, зажигаемых в цилиндрических трубках. Это связано с конструкцией излучателя (см. рис. 1, в), в которой зазор между стенками внутренней и внешней кварцевых трубок обычно не превышает 1 см. В этих условиях такие характеристики, как длина свободного пробега ионов хлора и высокая напряженность поля на разрядном промежутке, благоприятствуют образованию хлорсилосановой пленки. Из сказанного следует, что для увеличения эксплуатационного времени

эксиламп барьерного разряда с хлоридами в рабочей среде применять активную пассивировку разрядом следует дольше, чем в случае классического емкостного разряда. Мы проверили это, используя коаксиальную эксилампу, идентичную описанной выше, содержащую Xe и Cl_2 в отношении 8/1 при общем давлении примерно 2 мм рт. ст. При этом общее время жизни эксилампы превысило 1000 ч (рис. 4).

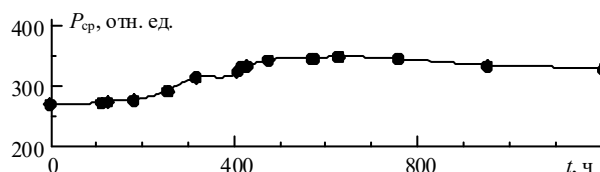


Рис. 4. Зависимость средней мощности XeCl^* -эксилампы барьерного разряда от времени ее эксплуатации. Смесь $\text{Xe}/\text{Cl}_2 = 8/1$ и суммарное давление 2 мм рт. ст.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что наряду с высокой средней мощностью излучения и эффективностью XeCl - и KrCl -эксиламп можно создать отпаянные образцы со сроком службы более 1000 ч. Большого времени жизни рабочей смеси легче всего достичь в безэлектродных эксилампах, возбуждаемых различными видами емкостного разряда (барьерного и классического емкостного). Надежность эксиламп емкостного разряда детерминирована механизмом гетерофазной химической реакции взаимодействия атомарного хлора с кварцевой стенкой с образованием полимерных продуктов хлорсилосанов.

1. Obara M. // Proc. 7th Int. Symp. on Science & Technology of Light Sources. Kyoto, 27.08–31.08, 1995. P. 149–200.
2. Mckee T.J., James D.J., Nip W.S. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. P. 943–945.
3. Панченко А.Н., Соснин Э.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Ломаев М.И. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 21. С. 47–51.
4. Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 2. С. 64–68.
5. Каганов И.Л. Ионные приборы. М.: Энергия, 1972. 524 с.
6. Sosnin E.A., Skakun V.S., Tarasenko V.F. // Proc. 8th Intern. Symp. on Science and Technology of Light Sources. Greifswald, 30.08–3.09. 1998. P. 240–241.
7. Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 2–3. С. 277–285.
8. Tarasenko V.F., Chernov E.B., Erofeev M.V., Panchenko A.N., Skakun V.S., Sosnin E.A. // SPIE Proc. 1998. V. 3416. P. 1742–1754.
9. Erofeev M.V., Sosnin E.A., Tarasenko V.F., Chernov E.B. // Изв. вузов. Физика. 1999. (В печати).
10. Химическая энциклопедия: в 5 т. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.

M.V. Erofeev, V.S. Skakun, E.A. Sosnin, V.F. Tarasenko, E.B. Chernov. Lifetime of the XeCl and KrCl excilamp operating mixtures.

The life-time of XeCl (1 ~ 308 nm), KrCl (1 ~ 222 nm) capacitive HF discharge and glow discharge was investigated. The study of XeCl and KrCl excilamps has shown that alongside with high average power and efficiency of excilamps it is possible to create sealed-off samples with the lifetime more than 1000 hours. The reliability of capacity discharge excilamps is determined by mechanism of the heterophase chemical reaction of interaction between chlorine atomic and quartz wall resulted in formation of polymeric chlorinesiloxane products.