

ИСТОЧНИКИ И ПРИЕМНИКИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 537.52, 535-31, 621.327.9

**Исследование спектральных, временных и энергетических
характеристик газоразрядной плазмы на основе паров воды
и водного аммиака**

**С.М. Авдеев¹, Э.А. Соснин¹, А.А. Смирнов², А.А. Генерал³, С.В. Автаева⁴,
В.А. Кельман³, В.Ф. Тарасенко^{1*}**

¹ *Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3, Россия*
² *ГОУ ВПО «Томский государственный университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия*
³ *Институт электронной физики НАН Украины
88017, г. Ужгород, ул. Университетская, 21, Украина*
⁴ *Кыргызско-Российский Славянский университет
720021, г. Бишкек, ул. Киевская, 44, Кыргызстан*

Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

Исследованы спектральные, энергетические и временные характеристики излучения плазмы разрядов E-типа в аммиачной воде. Созданы лампы барьерного и емкостного разрядов на полосах $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ гидроксила $\bullet\text{OH}^*$, $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ молекулярного азота со средней мощностью ~35 и ~50 мВт, эффективностью ~0,15 и ~0,25% соответственно.

Ключевые слова: гидроксил $\bullet\text{OH}^*$, ультрафиолетовое излучение, барьерный разряд, емкостный разряд, аммиачная вода.

В последнее время в фотобиологии возобновился интерес к источникам ультрафиолетового (УФ) излучения в диапазоне длин волн 200–400 нм. Например, спонтанное излучение ХеСl-эксилампы с максимумом излучения на $\lambda = 308$ нм и лазерное излучение N_2 -лазера на $\lambda = 337,1$ нм используются для лечения кожных заболеваний [1, 2]. Предприняты первые удачные попытки применения низкоинтенсивного N_2 -лазера при лечении туберкулезной хронической лимфаденопатии [3]. С другой стороны, все больше возрастает интерес к исследованиям источников спонтанного излучения на основе молекул N_2^* и $\bullet\text{OH}^*$ [4–9], излучающих в указанном диапазоне. Исследование рабочей среды на основе гидроксила $\bullet\text{OH}^*$ вызывает особый интерес, поскольку она не содержит паров кадмия и ртути.

В настоящей статье представлены результаты исследований спектральных, временных и энергетических характеристик плазмы барьерного разряда

(БР) повышенного давления, плазмы емкостного разряда низкого давления (ЕР НД) в газовых средах, содержащих 10 или 30%-е водные растворы аммиака (далее – ВА, или $NH_3 \cdot H_2O$).

Эксперименты в БР проводились на установке, представленной на рис. 1.

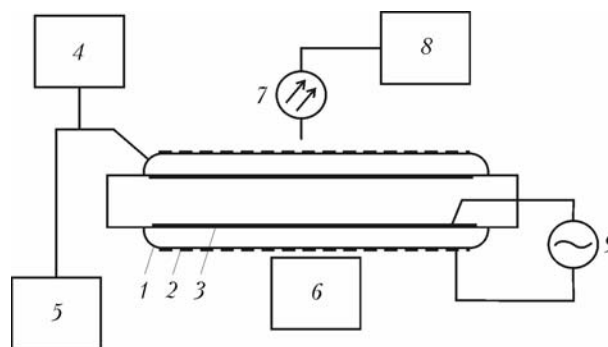


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – колба лампы; 2 – перфорированный электрод; 3 – сплошной электрод-отражатель; 4 – датчик влажности; 5 – газовая система; 6 – фотоприемник; 7 – оптоволокну; 8 – спектрофотометр; 9 – источник питания

* Сергей Михайлович Авдеев (semiavd@sibmail.com); Эдуард Анатольевич Соснин (badik@loi.hcei.tsc.ru); Александр Александрович Смирнов; Андрей Андреевич Генерал (heneral-andrij@rambler.ru); Светлана Владимировна Автаева (s_avtaeva@mail.ru); Владимир Андреевич Кельман (vkel@mail.uzhgorod.ua); Виктор Федотович Тарасенко (VFT@loi.hcetsc.ru).

Колба лампы барьерного разряда имела коаксиальную конструкцию и была выполнена из кварцевых трубок марки ТКг (ООО «Технокварц»)

диаметрами 2,2 и 4,2 см соответственно. Перфорированный электрод был выполнен из проволоки и имел пропускание 86%. Рабочая площадь колбы составляла 118 см². Сплошной электрод-отражатель был изготовлен из алюминиево-магниевой фольги. Возбуждение газовой среды в колбе между кварцевыми стенками осуществлялось от генератора импульсов напряжения, имеющих форму меандра, амплитуду до 5 кВ и длительность 1,5 мкс. Частота следования импульсов f составляла 60 кГц. Пары воды или ВА подавались в колбу из отростка, пристыкованного к системе откачки газа, а их давление контролировалось датчиком влажности НН-4000 (Honeywell Int. Inc).

Мощность излучения лампы в диапазоне $\lambda = 200\div 350$ нм определялась с помощью фотоприемника НАМАМАТСУ Н8025-222 с максимумом спектральной чувствительности на 222 нм. Обзорный спектр излучения разряда регистрировался спектрометром StellarNet EPP2000-C25 (StellarNet Inc.) на основе многоканальной ПЗС-линейки Sony ILX511 (рабочий диапазон 200–850 нм, спектральная полуширина его аппаратной функции не превышает 1,5 нм), а уточненный спектр – при помощи аппаратного комплекса, состоявшего из трех спектрометров HR4000 (Ocean Optics B.V.), перекрывающих диапазон 200–400 нм, с решеткой 2400 штр/мм. Вводимая мощность определялась по осциллограммам импульсов напряжения и тока. Осциллограммы тока и напряжения с токового шунта и делителя напряжения регистрировались осциллографом TDS 224 (Tektronics Inc.).

Эксперименты в ЕР НД проводились на установке, представленной на рис. 2.

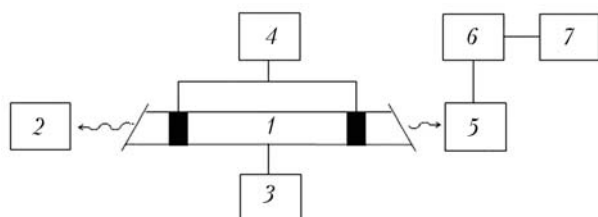


Рис. 2. Экспериментальная установка для исследования характеристик емкостного разряда низкого давления в парах воды и ВА: 1 – газоразрядная трубка; 2 – фотоприемник; 3 – система откачки; 4 – источник питания; 5 – монохроматор; 6 – фотоэлектронный умножитель; 7 – осциллограф

Разряд возбуждался в кварцевой цилиндрической трубке с внутренним диаметром 1,5 см и длиной 50 см с выходными окнами на торце трубки из CaF₂. Электроды для возбуждения ЕР НД были изготовлены из танталовой фольги шириной 6 см и размещались на внешней поверхности газоразрядной трубки. Вода или раствор ВА помещались в отросток в середине газоразрядной трубки, которая непрерывно откачивалась, за счет чего варьировалось давление паров в диапазоне 10–150 Па.

Для возбуждения ЕР НД применялся тиратронный генератор с коммутатором ТГИ1-2000/35

и резонансной перезарядкой накопительного конденсатора емкостью 1650 пФ. Генератор обеспечивал частоту следования импульсов 2–10 кГц при зарядных напряжениях 1–7 кВ.

Для регистрации спектральных характеристик источников излучения на ЕР НД использовались монохроматор MS 7504i (с решетками 2400 шт/мм, с максимумом спектральной чувствительности на 270 нм; 1800 шт/мм, с максимумом спектральной чувствительности на 400 нм; 1200 шт/мм, с максимумом спектральной чувствительности на 600 нм; с возможностью автоматического переключения с одной решетки на другую; решетки полностью перекрывают спектральный диапазон 200–1200 нм) фирмы «SOLAR III» и фотоумножитель PMT R928, а также монохроматор МДР-6 (решетка 1200 шт/мм) и фотоумножитель ФЭУ-106. Спектральное разрешение монохроматора MS 7504i задавалось нами автоматически и в экспериментах не превышало 0,1 нм, а монохроматора МДР-6 равнялось 0,2 нм. Для регистрации временных свойств излучателя применялись осциллограф С1-99, монохроматор МДР-6 и фотоумножитель ФЭУ-106.

В экспериментах варьировались общее давление газовых смесей и соотношение между Ar и парами воды или ВА: измерялись мощность излучения, вводимая в разряд мощность, и регистрировались спектры излучения.

Измерения спектров и мощности излучения показывают, что использование NH₃·H₂O вместо воды в одинаковых условиях по составу газовой смеси Ar–X (X – вода или ВА), общему давлению и энерговкладу в среду снижает интенсивность излучения гидроксила, но обогащает УФ-спектр, который имеет более сложный характер (рис. 3, кривая 1).

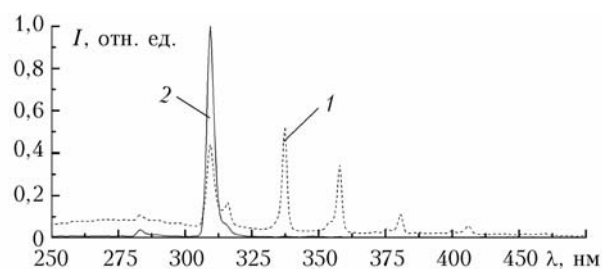


Рис. 3. Спектр излучения плазмы барьерного разряда в смеси Ar–X, [X–H₂O (1) или NH₃·H₂O (2)], в условиях примерно равных значений общего давления (420 торр), влажности (~7,5%) и вкладываемой в среду мощности (~50 Вт)

Он состоит из следующих полос:

1) Полосы электронно-колебательных переходов второй положительной системы молекулярного азота $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, среди которых наиболее интенсивны (1–0) с $\lambda = 316$ нм, (0–0) – 337,1 нм, (0–1) – 358 нм, (0–2) – 380 нм. Их доля в УФ-диапазоне излучения плазмы составляет ~50%.

2) Широкий континуум на $\lambda \sim 220\div 440$ нм, который ранее наблюдался в смесях Ar–H₂ (см. ссылки в [10]).

3) Система переходов $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ гидроксила $\cdot\text{OH}$, которая, по сравнению со спектром плазмы барьерного разряда в смесях $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ [5, 9], содержит всего три сильных пика на $\lambda = 308,1$; 309,2 и 309,5 нм (рис. 4), а другие пики подавлены.

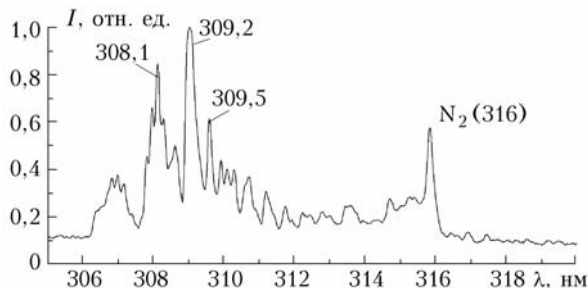


Рис. 4. Детализированный для диапазона длин волн 305–320 нм спектр излучения плазмы барьерного разряда в смеси $\text{Ar}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ при давлении 420 торр и влажности 7,6%

На рис. 5 показаны зависимости средней мощности излучения плазмы барьерного разряда в смеси Ar с водой и VA от общего давления смеси.

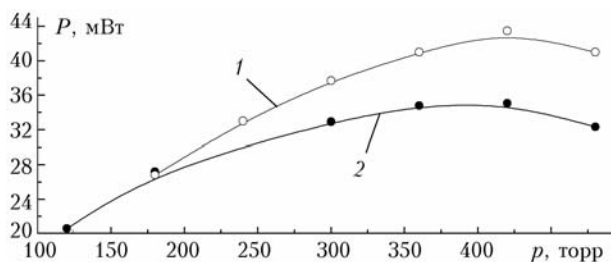


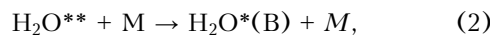
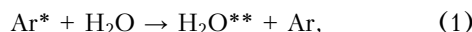
Рис. 5. Средняя мощность излучения плазмы барьерного разряда в смеси $\text{Ar}-\text{X}$ [$\text{X} - \text{H}_2\text{O}$ (1) или $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)] при различных давлениях смеси и примерно равных значениях влажности $\sim 7,5\%$

Видно, что при одинаковых парциальных давлениях мощность излучения в первом случае выше, чем во втором. Эффективность излучения плазмы в смесях $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ также выше, чем в смесях $\text{Ar}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Например, в смесях $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ при одинаковых давлениях, энерговыкладах (~ 40 Вт) и влажности 7,8% мощность излучения была примерно одинаковой и составляла ~ 38 мВт, а эффективность излучения отличалась в 2 раза – 0,25 и 0,12% соответственно.

Чем объяснить низкую эффективность лампы на смеси $\text{Ar}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с лампами на смесях $\text{Ar}-\text{N}_2$ и $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$? Строгой кинетической модели у нас нет, но попытаемся дать качественные объяснения на основании данных для систем $\text{Ar}-\text{N}_2$ и $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ [7, 11, 12].

В условиях экспериментов с плазмой БР ключевой реакцией для получения возбужденных рабочих молекул является передача энергии от метастабильных атомов аргона Ar^* (11,5 эВ) молекулам азота, воды и водорода, образующимся при диссоциации $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (поскольку концентрация последних много меньше концентрации Ar). Резо-

нансная передача энергии от Ar^* к азоту происходит за один этап, а для образования рабочего состояния $A^2\Sigma$ гидроксила требуется цепочка реакций

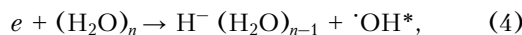


где M – третья частица.

Поэтому уровень $C^3\Pi_u$ азота возбуждается аргонном быстрее и с меньшими затратами энергии. Вероятно, по этой причине в спектре излучения (см. рис. 3) интенсивность полос азота выше, чем гидроксила $\cdot\text{OH}$. Кроме того, в смеси $\text{Ar}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ по сравнению со смесями $\text{Ar}-\text{N}_2$ и $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ увеличивается количество реакций тушения одних рабочих молекул другими и промежуточными частицами. Это, в частности, проявляется в том, что некоторые пики излучения в полосе $\text{A}-\text{X}$ гидроксила $\cdot\text{OH}$ в наших условиях подавлены (см. рис. 4).

Все это в целом приводит к уменьшению эффективности излучения в смеси $\text{Ar}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ по сравнению со смесью $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$.

Исследования диссоциативного прилипания электронов к кластерам воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 5$) [13] в широком диапазоне давлений выявили интенсивное прилипание электронов предельно низких энергий к кластерам в ходе реакций



Реакция (4) – это совершенно иной механизм образования молекул $\cdot\text{OH}^*$, чем тот, который мы упоминали выше [реакции (1)–(3)].

Поэтому представляет интерес исследование условий возбуждения, в которых буферный газ Ar не используется. Эти исследования мы провели на установке для возбуждения ЕР НД.

Спектры излучения плазмы ЕР НД паров VA и воды показаны на рис. 6.

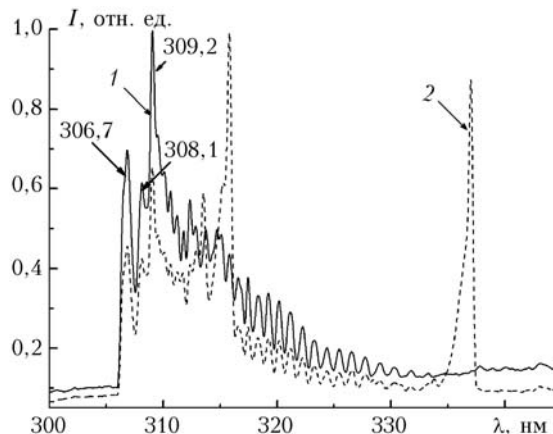


Рис. 6. Спектр излучения плазмы емкостного разряда в H_2O (1) или $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), в условиях примерно равных значений общего давления (0,1 торр), при напряжении на выпрямителе 2 кВ, среднем токе 0,2 А, частоте 5 кГц и емкости накопительного конденсатора 1650 пФ

В парах ВА спектр включает:

1) Полосы электронно-колебательных переходов второй положительной системы молекулярного азота $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, среди которых наиболее интенсивны в УФ-области спектра: (1–0) на $\lambda = 316$ нм и (0–0) – 337,1 нм.

2) Систему переходов $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ гидроксила $\cdot\text{OH}$, которая, по сравнению со спектром плазмы ЕР НД в H_2O или со спектром плазмы в продольном импульсно-периодическом разряде [14–16], содержит всего три сильных пика на $\lambda = 306,7$; 308,1 и 309,2 нм.

Рис. 7 иллюстрирует тот факт, что для достижения максимальной мощности излучения плазмы ЕР НД в ВА требуется бóльший удельный энергозатрат, чем для воды. Дополнительно заметим, что для этой же цели требуется примерно двукратное увеличение зарядного напряжения на накопительной емкости.

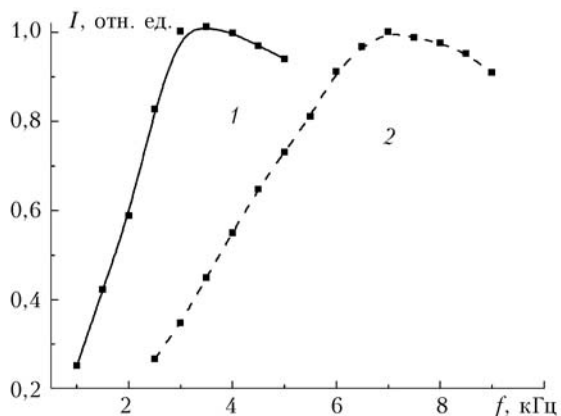


Рис. 7. Зависимость интенсивности максимума $A \rightarrow X$ полосы (309,2 нм) гидроксила $\cdot\text{OH}$ для паров воды (1) и аммиачной воды (2) от частоты импульсов для емкостного разряда низкого давления, при напряжении на выпрямителе 2 кВ и среднем токе 0,2 А

Временной ход интенсивности излучения полосы $A \rightarrow X$ гидроксила $\cdot\text{OH}$ в ЕР НД в ВА осуществляется с большей задержкой относительно тока разряда, чем в парах воды (рис. 8).

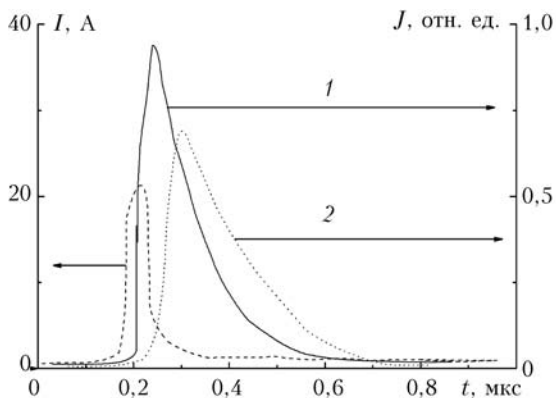


Рис. 8. Осциллограммы импульсов тока и излучения для $\lambda = 309,2$ нм гидроксила $\cdot\text{OH}$ для паров воды (1) и аммиачной воды (2), при напряжении на выпрямителе 2 кВ, среднем токе 0,2 А и частоте 4 кГц для емкостного разряда низкого давления

Это косвенно свидетельствует о том, что в этом случае часть энергии возбуждения затрачивается на передачу энергии продуктам диссоциации ВА, в том числе азоту и водороду.

Для ЕР НД в воде, при длине трубки 50 см и межэлектродном расстоянии 20 см (влияние межэлектродного расстояния на энергетические параметры плазмы нами не исследовалось), в области длин волн 300–380 нм была достигнута средняя мощность излучения ~ 44 мВт при КПД $\sim 0,45\%$. Для ЕР НД в 30%-й аммиачной воде в аналогичных условиях по возбуждению достигнута средняя мощность излучения ~ 50 мВт при КПД $\sim 0,25\%$.

Итак, в ходе исследований было впервые зарегистрировано излучение аммиачной воды при возбуждении разрядами E -типа. Показано, что при переходе к низким давлениям, отказе от использования буферного газа аргона эффективность излучения лампы на аммиачной воде увеличивается. Предположительно это может быть связано с эффективным процессом захвата низко энергетичных электронов кластерами воды [13], входящих в состав аммиачной воды.

Преимуществами созданных ламп на парах водного аммиака, возбуждаемых разрядами E -типа, по сравнению с лампами на ряде других рабочих сред являются:

- 1) недорогая и экологически безопасная рабочая среда;
- 2) совокупный спектр излучения плазмы в смеси $\text{Ar}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в этих разрядах может обладать бóльшим фотобиологическим действием, чем спектр излучения в парах воды, что нуждается в специальных исследованиях;
- 3) отсутствие электродов в газоразрядной зоне, что позволяет надеяться на существенное увеличение их полезного ресурса работы в сравнении, например, с лампами тлеющего разряда;
- 4) простота конструкции в случае ЕР НД.

Авторы выражают свою признательность В.А. Панарину (ИСЭ СО РАН) и М.С. Кленовскому (ИЭФ НАН Украины) за техническую поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-08-99080.

1. Dmitruck V.S., Sosnin E.A., Obgol'tz I.A. The first attempt of XeCl-excilamp application in complex psoriasis curing // Proc. SPIE. 2006. V. 6263. P. 316–321.
2. Zimmer J.P. Pulsed UV Laser Treatment of Recurring Skin Disorders // US Patent Application 20080172046. Filed on: 2007-08-06.
3. Bajpai A., Bhargava S., Gupta P.K., Kumar J.N. A study of low level nitrogen laser therapy in the treatment of non-responding tubercular lymphadenopathy and sinuses // Indian J. of Tuberculosis. 2006. V. 53. N 4. P. 229–231.
4. Вуль А.Я., Кудалов С.В., Миленин В.М., Тимофеев Н.А., Ходорковский М.А. Исследование тлеющего разряда в смеси аргона с гидроксидом OH // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 8. С. 62–66.

5. Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Авдеев С.М., Панченко А.Н., Панарин В.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Шитиц Д.В. Ультрафиолетовая лампа барьерного разряда на молекулах ОН // Квант. электрон. 2006. Т. 36. № 10. С. 981–983.
6. Шуаибов А.К., Генерал А.А., Кельман В.А., Шеве-ра И.В. Эмиссионные характеристики газоразрядного излучателя низкого давления на парах воды // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 14. С. 6–11.
7. Авдеев С.М., Соснин Э.А. Оптические характеристики излучения димеров N_2^* в барьерном разряде // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 1. С. 14–20.
8. Лисенко А.А., Ломаев М.И., Тарасенко В.Ф. УФ-излучение в азоте при возбуждении безэлектродным разрядом // Изв. вузов. Физ. 2004. № 12. С. 83–84.
9. Sosnin E.A., Avdeev S.M., Tarasenko V.F. OH molecular based barrier discharge lamp // Proc. of XXVIII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG-07) (Prague, Czech Republic). 2007. P. 1184–1186.
10. Bogaerts A. Computer simulations of argon-hydrogen Grimm-type glow discharge // J. Anal. Atmos. Spectrometry. 2008. V. 23. P. 1476–1486.
11. Morozov A., Krücken R., Ottenthal T., Ulrich A. Ultraviolet emission from argon water-vapor mixtures excited with low-energy electron beams // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 011502-1–011502-3.
12. Kanaev A., Museur L., Ederly F., Laarmann T., Möller T. Photoexcitation of rare-gas neon and argon clusters doped with H_2O // Eur. Phys. J. D. 2002. V. 20. N 2. P. 261–268.
13. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р. Кластеры воды: прилипание электронов, ионизация, электризация при разрушении // Ж. техн. физ. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 760–771.
14. Генерал А.А., Рийвес Р.Б., Кельман В.А., Жменяк Ю.В., Шпенник Ю.О. Источник УФ-излучения на парах воды // Тезисы докл. симпозиума «Лазеры на парах металлов» (ЛПМ-2006). Ростов-на-Дону, Россия. 2006. С. 59.
15. Heneral A.A., Riiwes R.B., Kelman V.A., Zhmenyuk Y.V., Shpenik Y.O. Water Vapor Discharge Lamp // 23rd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases. Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures, Topical Invited Lectures and Progress Reports (Belgrade, Serbia). 2006. P. 447–449.
16. Генерал А.А., Жменяк Ю.В., Рийвес Р.Б., Кельман В.А., Шпенник Ю.О. Спектральные характеристики плазмы импульсно-периодического разряда в парах воды // II Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні наукові дослідження-2006» (Дніпропетровськ, Україна). 2006. С. 21–23.

S.M. Avdeev, E.A. Sosnin, A.A. Smirnov, A.A. Heneral, S.V. Avtaeva, V.A. Kel'man, V.F. Tarasenko. Study of the spectral, temporal and energy characteristics of discharge plasma in water and water ammonia vapors.

The spectral, energy and temporal characteristics of *E*-type electrodeless discharge plasma in ammonia water are investigated. Barrier and capacitive discharge lamps radiated at $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ transitions of *OH hydroxyl and $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ transitions of molecular nitrogen are created. The radiation average power of about 35 and 50 mW and efficiency of ~0,15 and ~0,25 % were obtained for barrier and capacitive discharges, accordingly.