

УДК 621.375

РОЛЬ ИОН-ИОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ЗАСЕЛЕНИИ ТРИПЛЕТНЫХ РЕЗОНАНСНЫХ УРОВНЕЙ КАДМИЯ И РТУТИ

Г. Г. Петраш, С. В. Маркова, К. И. Земсков

В работе приведены результаты экспериментальных исследований излучения спектральных линий атомов кадмия и ртути в послесвечении импульсного разряда в газовых смесях, содержащих пары бромидов этих металлов, водород и буферный газ гелий. Показано, что населенность триплетных резонансных уровней определяется процессом рекомбинации положительных ионов металла и отрицательных ионов брома.

Добавление к молекулам галогенов и халькогенов в газовую смесь в горячей дуге способствует уменьшению коэффициента отражения от анода, что облегчает создание импульсной инверсии на переходах атомов металлов в процессе ион-ионной рекомбинации (ии-рекомбинации). Там же кратко обсуждается развитие работ по лазерам на ии-рекомбинации и отмечаются преимущества использования импульсного режима для реализации таких лазеров, а также проведены оценки скоростей процессов, определяющих образование инверсии в процессе ии-рекомбинации. В последующих наших работах были определены наиболее заселяемые уровни атомов металлов при рекомбинации их положительных ионов с отрицательными ионами галогенов и халькогенов. В работе [3] рассматривалась рекомбинация с отрицательными ионами галогенов, в работе [4] – с отрицательным ионом кислорода и в работе [5] – с отрицательными ионами серы, селена и теллура.

Интерес к использованию ии-рекомбинации для создания инверсии связан с тем, что этот процесс может обеспечить быстрое и, что особенно важно, селективное заселение одного или небольшого числа уровней. Оценки, сделанные в [1], показывают, что скорость накачки может быть высока и что можно ожидать высокую эффективность и большую мощность генерации. Интересная особенность предложенного механизма инверсии состоит также в том, что он допускает образование инверсии даже на резонансных переходах в основное состояние атома.

Получение инверсии на переходах в основное состояние представляет особый интерес как с исследовательской точки зрения, так и в плане возможностей практического использования. В частности, предельная квантовая эффективность, определяемая как отношение лазерного кванта к потенциалу ионизации соответствующего атома, для резонансных переходов максимальна, а длины волн излучения при этом могут лежать в УФ-диапазоне спектра, активно используемом в фотолитографии, медицине, биологии и других областях науки и техники. Однако создание инверсии на резонансных переходах сопряжено и со значительными трудностями. В первую очередь это связано с необходимостью опустошить основное состояние, например, за счет высокой степени ионизации, что требует введения в разряд значительной энергии. Другая сложность связана с тем, что резонансные переходы всегда самоограниченные, следовательно, инверсия может возникать только в течение ограниченного времени. При этом необходимо обеспечить большую скорость и высокую селективность накачки верхнего уровня, для того чтобы создание инверсии могло произойти быстрее заселения основного состояния другими релаксационными процессами, прежде всего путем спонтанного излучения по рабочему каналу.

В данной работе описаны экспериментальные исследования, имевшие целью выяснение роли ии-рекомбинации в заселении триплетных резонансных уровней атомов кадмия и ртути в послесвечении импульсного разряда в газовых смесях, содержащих пары бромидов этих металлов, водород и буферный газ гелий. Как в [1], предполагалось, что в процессе возбуждения и плазмохимических реакций в разряде образуется положительный ион металла и молекула-прилипатель НВг, которая, в результате диссоциативного прилипания электронов, распадается с образованием отрицательного иона брома. При последующей рекомбинации ионов, как определено в [2], образуется атом металла в состоянии ${}^3P_1^0$.

На рисунке 1 пунктирными линиями показаны расчетные положения (ии-резонансы) наиболее заселяемых уровней при ии-рекомбинации отрицательных ионов галогенов и положительных ионов кадмия и ртути. При ии-рекомбинации, как правило, эффективно заселяются уровни атомов в интервале энергий 0.3–0.5 эВ, т.е. ии-резонансы обладают определенной шириной. Это позволяет определить реальные уровни атомов, наиболее заселяемые в процессе ии-рекомбинации.

Заселение резонансного уровня кадмия. Наиболее заселяемым уровнем при рекомбинации положительного иона кадмия и отрицательного иона брома может быть триплетный резонансный уровень ${}^3P_1^0$ [2], расположенный на ~ 4000 см $^{-1}$ (0.496 эВ) выше

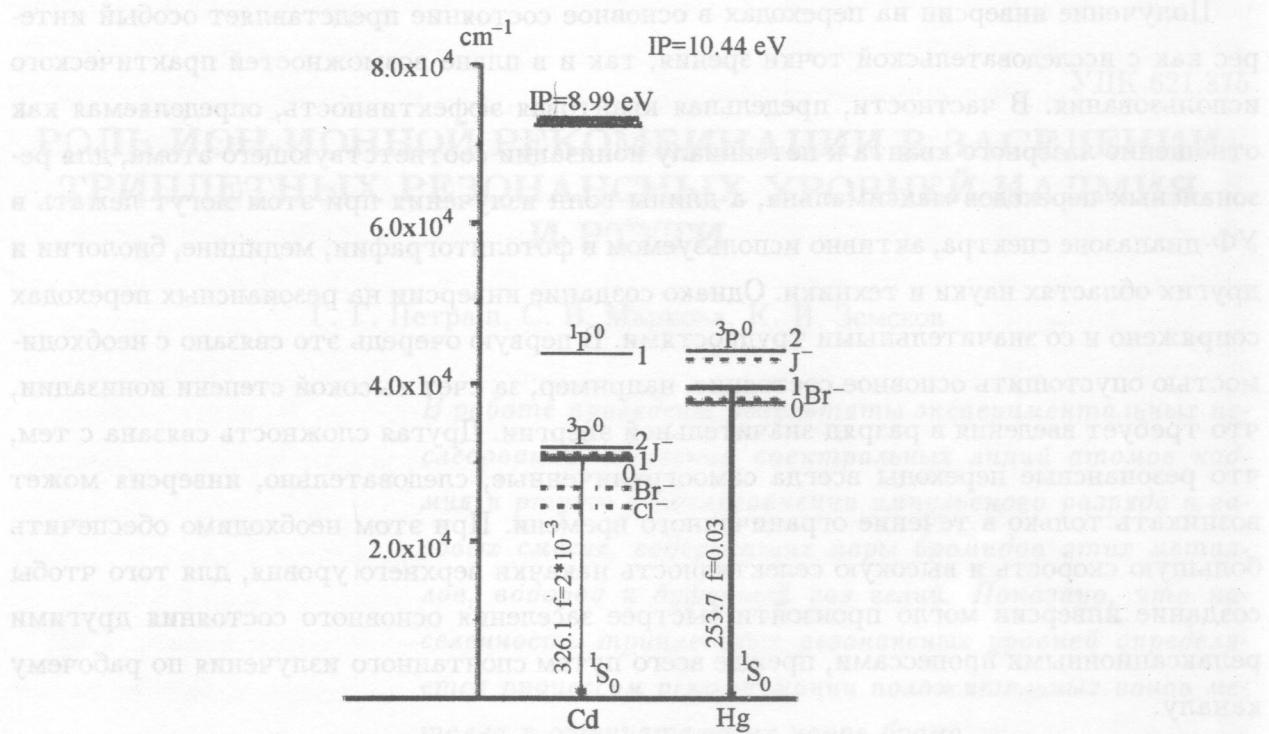


Рис. 1. Уровни атомов (сплошные) и расчетное положение наиболее заселяемых уровней ии-резонансов (пунктир) кадмия и ртути при рекомбинации их положительных ионов с отрицательными ионами галогенов. IP – потенциалы ионизации.

рассчитанного положения ии-резонанса (рис. 1.). Следует заметить, что ии-резонанс располагается заметно лучше (на 344 см^{-1} (0.043 эВ) выше уровня $^3\text{P}_1^0$) в случае рекомбинации с отрицательным ионом йода, однако молекула НJ (молекула-прилипатель) оказалась нестойкой в условиях эксперимента.

В работе исследовалось излучение на интеркомбинационном резонансном переходе атома Cd $^3\text{P}_1^0 \rightarrow ^1\text{S}_0$ с длиной волны $\lambda = 326.1$ нм. Предельная квантовая эффективность для этого перехода составляет 42%, время жизни резонансного уровня $\tau \approx 2.4$ мкс. Поскольку время образования инверсии по оценкам [1] может быть ~ 0.1 мкс, на этом переходе можно было ожидать образование инверсии при условии достаточного опустошения основного уровня. Излучение на резонансной линии наблюдалось вдоль разрядной трубы.

Разрядная трубка для работы с бромидом кадмия была из кварца с нагреваемыми отростками. Необходимая температура стенки трубы обеспечивалась саморазогревом. Диаметр трубы составлял 15 мм, длина активной межэлектродной зоны – 55 см. Окна

трубки – под углом Брюстера к оси. Давление гелия, для того чтобы подобрать оптимальную скорость охлаждения электронов в послесвечении, варьировалось от 15 до 150 Торр. Давление водорода изменялось от 0 до 1.4 Торр для того, чтобы создать нужную плотность молекул НВг, молекул-прилипателей. В широких пределах изменялись условия возбуждения: длительность импульса тока 0.3–6 мкс, частота следования импульсов 10–3.3 кГц, мощность от выпрямителя 0.6–1.8 кВт, рабочая емкость 1.5–8.75 нФ. Импульс возбуждения должен был обеспечить высокую степень ионизации кадмия после распада молекулы бромида кадмия и поддерживать температуру стенки трубы несколько выше температуры отростков. Измерения проводились при непрерывном медленном (\sim 30 мин) повышении температуры отростков с рабочим веществом до \sim 300°C, что соответствует давлению паров бромида кадмия \sim 1 Торр. Мощность накачки (мощность, отбираемая от выпрямителя) при этом поддерживалась постоянной. Результаты экспериментов позволили определить достаточно узкий интервал условий, при которых наблюдалось интенсивное послесвечение на линии 326.1 нм. На рис. 2 показаны осциллографические записи импульсов тока (верхняя кривая) и излучения с длиной волны $\lambda = 326.1$ нм (нижняя кривая), полученные при давлении гелия 150 Торр и давлении водорода 0.3 Торр. Мощность накачки составляла 1.25 кВт. Температура отростков соответствовала давлению насыщенных паров бромида кадмия \sim 0.15 Торр.

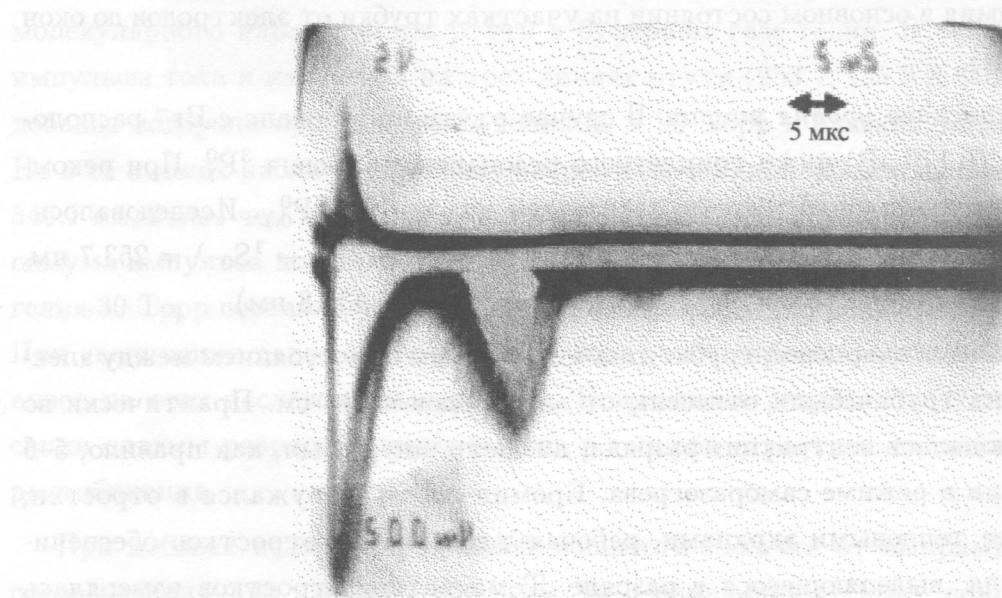


Рис. 2. Осциллографмы импульсов тока (верхняя кривая) и излучения с длиной волны $\lambda = 326.1$ нм (нижняя кривая).

Важно отметить, что без добавок водорода послесвечение на линии 326.1 нм не наблюдалось в наших условиях эксперимента. Судя по приведенным осциллограммам, рост импульса послесвечения начинается с некоторой задержкой (2–3 мкс) после окончания свечения линии в разряде, максимум интенсивности послесвечения достигается через ~10 мкс после окончания импульса тока, длительность импульса послесвечения (по основанию) также ~10 мкс. Изменение давления гелия и водорода, как и изменение температуры отростков с бромидом кадмия, приводило к уменьшению интенсивности послесвечения. Кратковременное уменьшение накачки за счет снижения напряжения на рабочих емкостях – без изменения температуры стенок разрядной трубы – приводило к снижению общей интенсивности линии и, как правило, к уменьшению пика послесвечения относительно пика интенсивности в разряде.

Полученные результаты позволили заключить, что в определенных условиях эксперимента на линии 326.1 нм наблюдается послесвечение, обусловленное ии-рекомбинацией, в результате которой после импульса возбуждения преимущественно заселяется резонансный уровень ${}^3P_1^0$.

Возможность получения лазерной генерации проверялась размещением разрядной трубы в резонаторе, составленном из плоских интерференционных зеркал с максимумом отражения (~99%) на длине волны 326.1 нм. Генерация в наших условиях не наблюдалась. Причиной этого, в частности, могло служить поглощение рабочей длины волны атомами кадмия в основном состоянии на участках трубы от электродов до окон (в “холодных” зонах).

Заселение резонансного уровня ртути. В случае ртути ии-резонанс с Br^- расположен на ~1446 см⁻¹ (0.179 эВ) ниже триплетного резонансного уровня ${}^3P_1^0$. При рекомбинации с Br^- преимущественно должны заселяться два уровня ${}^3P_{0,1}^0$. Исследовалось излучение на интеркомбинационном резонансном переходе ${}^3P_1^0 \rightarrow {}^1S_0$ $\lambda = 253.7$ нм, а также на переходах ${}^3S_1 \rightarrow {}^3P_2^0$ ($\lambda = 546.1$ нм) и ${}^3S_1 \rightarrow {}^3P_1^0$ ($\lambda = 435.8$ нм).

Разряд возбуждался в кварцевой трубке диаметром 15 мм с расстоянием между электродами 50 см. Окна трубы были отнесены от электродов на 15 см. Практически во всех условиях наблюдалась контракция разряда, диаметр шнура был, как правило, 5–6 мм. Трубка работала в режиме саморазогрева. Бромид ртути загружался в отростки, теплоизолированные тепловыми экранами, рабочая температура отростков обеспечивалась за счет тепла, выделяющегося в разряде. Температура отростков измерялась ртутными термометрами, значения температуры составляли 50–120°С. Давление паров бромида ртути при 100°С составляет ~0.1 Торр. При работе с добавками водорода

газовая смесь составлялась заранее, соотношение давлений водород-гелий устанавливалось добавлением в смесь гелия с последующей откачкой смеси до необходимой величины суммарного давления. Частота повторения импульсов возбуждения составляла ~ 1.1 кГц, длительность импульса тока 2–2.5 мкс. Импульс тока формировался 4-звенной LC-цепью с суммарной емкостью ~ 8.5 нФ.

В большинстве опытов регистрировалось излучение центральной части разряда, выходящее через боковую стенку разрядной трубки, чтобы избежать возможного влияния поглощения излученияарами ртути в “холодных” зонах между электродами и окнами трубки. Для регистрации использовался монохроматор SPM-1 и ФЭУ-71, сигнал с которого подавался на осциллограф С1-91 или С1-79 и фотографировался цифровой камерой.

Разогрев трубки обеспечивался мощностью накачки от выпрямителя 1–1.2 кВт, при этом типичные значения напряжения и среднего тока от выпрямителя составляли 4–4.5 кВ и 250–300 мА, соответственно. Температура отростков при этом достигала $\sim 100^\circ\text{C}$ за 20–25 мин.

Реализация описанного механизма создания инверсии в зачительной степени определяется наличием водорода в исходной газовой смеси. Образование отрицательного иона брома происходит в результате прилипания электронов к молекуле HBr и диссоциации этой молекулы. Таким образом, в отсутствие водорода разряд происходит в смеси молекулярного пара бромида ртути в буферном газе гелии. В работе были измерены импульсы тока и излучения на трех линиях ртути (253.7, 435.8 и 546.1 нм), снятые без добавок водорода при давлениях гелия 30 и 90 Торр в близких условиях возбуждения. На всех линиях наблюдается импульс послесвечения, наиболее интенсивный – на линии 546.1 нм, более чем на порядок менее интенсивный – на линии 253.7 нм. Задержка максимума импульса послесвечения относительно окончания импульса тока при давлении гелия 30 Торр составляет от 0.2 мкс (на линии 253.7 нм) до 0.8 мкс (на линии 546.1 нм). При увеличении давления гелия до 90 Торр эта задержка сокращается приблизительно вдвое на всех исследованных линиях. Полученные результаты соответствуют релаксации плазмы разряда, основную роль в которой играет, по-видимому, трехчастичная рекомбинация.

При добавке водорода и средней мощности накачки от выпрямителя ~ 1 кВт пик послесвечения на линии 253.7 нм не наблюдался при давлениях водорода от 0.1 до 1 Торр и гелия – от 20 до 110 Торр. При уменьшении напряжения на выпрямителе (средняя мощность накачки 100–200 Вт) и разогретой трубке, как правило,

интенсивность послесвечения линии 253.7 нм резко возрастала. На рис. 3 приведены осциллограммы импульсов тока и излучения на линии 253.7 нм для случая максимальной интенсивности послесвечения. Мощность накачки при этом составляла 100 Вт, давление гелия – 30 Торр, водорода – 0.1 Торр, температура отростков $\sim 80^\circ\text{C}$, что соответствует насыщенному давлению бромида ртути ~ 0.05 Торр и насыщенному давлению ртути ~ 0.1 Торр. Как видно из рисунка, интенсивность излучения в послесвечении почти на порядок превышает интенсивность линии в разряде.

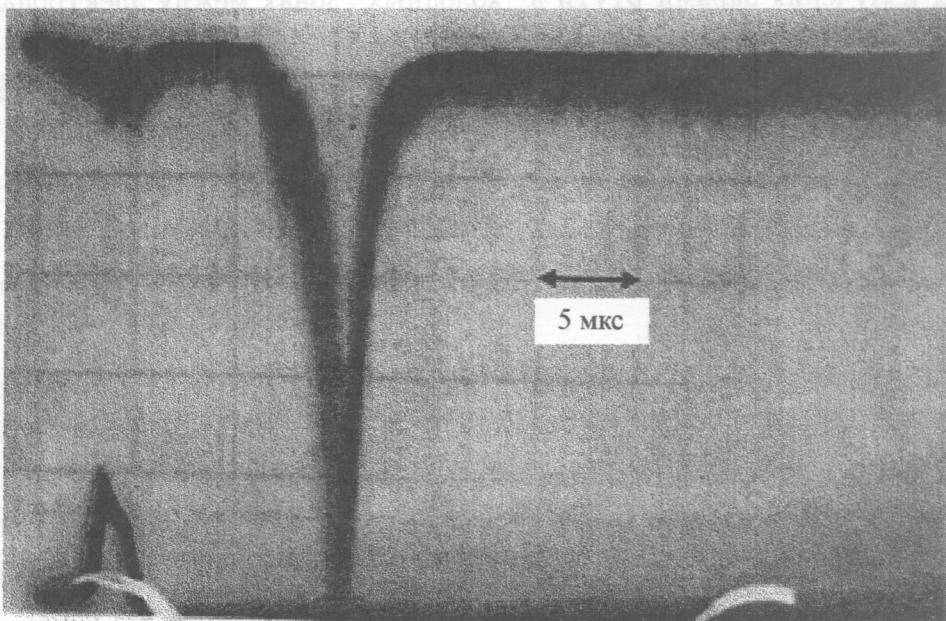


Рис. 3. Осциллограммы импульсов тока (нижняя кривая) и излучения с длиной волны $\lambda = 253.7$ нм (верхняя кривая).

Для того чтобы убедиться, что этот импульс не определяется трехчастичной рекомбинацией, регистрировались также импульсы излучения на линиях 453.8, 546.1 нм, начинающихся с уровня ${}^3\text{S}_1$. На линии 253.7 нм при накачке ~ 1 кВт не наблюдается послесвечения, в то время как на линиях 546.1 и 435.8 нм оно наблюдалось. Снижение мощности накачки приводит к уменьшению интенсивности всех линий, уменьшению интенсивности послесвечения на линиях 546.1 и 435.8 нм и существенному увеличению интенсивности послесвечения на линии 253.7 нм. Нижний уровень линии 435.8 нм является верхним для линии 253.7 нм, поэтому при трехчастичной рекомбинации, когда заселение уровней происходит “сверху”, следует ожидать, что поведение

излучения в послесвечении на этих линиях будет подобным. На самом деле это поведение существенно различается.

Основываясь на полученных результатах и ранее проведенных оценках, можно утверждать, что поведение перехода $^3P_1^0 \rightarrow ^1S_0$ (линия 253.7 нм) определяется процессом ии-рекомбинации, который селективно заселяет уровень $^3P_1^0$.

В экспериментах с бромидом ртути получение лазерной генерации не ожидалось. Высокая вероятность распада верхнего уровня требует скоростей накачки, недостижимых в наших условиях. Кроме того, наличие в разрядной трубке "холодных" зон должно в случае ртути оказываться сильнее, чем при работе с кадмием, поскольку давление паров ртути при температуре стенок "холодных" зон существенно выше, чем паров кадмия.

Однако можно рассчитывать на создание эффективного источника импульсного некогерентного излучения на этой линии. Ситуация аналогична и для других линий такого типа.

Получение инверсии на переходах в основное состояние представляет интерес как с исследовательской точки зрения, так и в плане возможностей практического использования. В частности, значение предельного КПД таких систем максимально для переходов данного атома, а длины волн излучения при этом могут лежать в УФ-диапазоне спектра, активно используемом в фотолитографии, медицине, биологии и других областях науки и техники.

Создание такой инверсии, однако, сопряжено со значительными трудностями. В первую очередь, это связано с необходимостью опустошить основное состояние, например, за счет высокой степени ионизации, что требует введения в разряд значительной энергии. Не менее сложная задача – обеспечить большую скорость и высокую селективность накачки верхнего уровня, для того чтобы создание инверсии могло произойти быстрее заселения основного состояния в процессах релаксации. Для решения этих задач на основе применения ии-рекомбинации для создания инверсии требуется тщательный отбор подходящих пар ионов и, кроме того, предъявляются большие требования к системам возбуждения и конструкциям разрядных трубок. Тем не менее, полученные в данной работе первые экспериментальные результаты в импульсном режиме возбуждения позволяют рассчитывать на успешное применение ии-рекомбинации для создания лазеров и эффективных источников некогерентного излучения.

Работа поддержана программой ОФН РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты" и грантом РФФИ N 06-02-16749а.

Библиографический лист / Г. Г. Петраш, К. И. Земсков // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2008. – № 12. – С. 30–33.

- [1] Г. Г.Петраш, К. И. Земсков, Оптика и спектроскопия **94**(1), 118 (2003).
[2] G. G. Pettrash and K. I. Zemskov, Proc. SPIE **5483**, 75 (2004).
[3] Г. Г. Петраш, К. И. Земсков, Оптика и спектроскопия **96**(3), 493 (2004).
[4] G. G. Pettrash, K. I. Zemskov, and S. V. Markova, Proc. SPIE **6263**, 62630B (2006).
[5] G. G. Pettrash, S. V. Markova, and K. I. Zemskov, Journal of Russian Laser Research **29**(2), 90 (2008).

Поступила в редакцию 11 ноября 2008 г.