

# Phosphoreszenz der Entladungsrohrwand (Kovarglas) als Beitrag zur Lichtemission abklingender Plasmen<sup>1</sup>

T. D. MÄRK

Institut für Atomphysik der Universität Innsbruck, Austria

und H. J. OSKAM

Department of Electrical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, USA

(Z. Naturforsch. 26 a, 1897—1900 [1971]; eingegangen am 4. August 1971)

*Light intensity studies during the late afterglow of plasmas produced in a Kovarglass built discharge tube*

Emission having a large time constant has been measured recently in the decay period of plasmas produced in nitrogen and helium-nitrogen mixtures. Whereas the fast decaying emission during the early afterglow originates from the plasma volume, it was suspected that emission responsible for the large time constant (10 to 15 ms) was not due to emission processes involving nitrogen. The present studies relate to detailed measurements of this phenomenon in a decaying helium plasma produced in a Kovarglass built discharge tube. It will be shown that this slow decaying emission is due to phosphorescence of the walls of the glass tube.

## 1. Einleitung

Messung des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Ionendichten, der Elektronendichte und der Lichtemission abklingender Gasplasmen (quasi-stationary afterglow) hat in den letzten Jahren wertvolle Informationen über Reaktionen (im wesentlichen Stoßprozesse zwischen atomaren und/oder molekularen Neutralen, Angeregten, Metastabilen und Ionen) im Plasmavolumen geliefert<sup>2-6</sup>. Da im abklingenden Plasma nur die während der aktiven Entladung gespeicherte Energie in Form von geladenen Teilchen, angeregten Teilchen und dissoziierten Molekülen zur Verfügung steht, ist energetisch nur eine beschränkte Anzahl von Prozessen möglich, weil im allgemeinen die Stoßpartner nur thermische Energie (0,025 eV) besitzen werden. Aus diesem Grund können die experimentell gewonnenen Ionendichte-, Elektronendichte- und Lichtintensitätsverläufe im abklingenden Plasma mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung unter Berücksichtigung von Diffusion, linearen Volums-

prozessen, Rekombination und Abstrahlung ausgewertet und rechnerisch Diffusionskoeffizienten, Rekombinationskoeffizienten und auch Reaktionskonstanten für verschiedene Stoßprozesse gewonnen werden.

Vor kurzem berichtete DEMONCHY<sup>7</sup>, daß die Messung des zeitlichen Verlaufs der Intensitäten der 1. positiven Gruppe des Stickstoffes in einem abklingenden Plasma — erzeugt in Stickstoff bzw. in Helium gemischt mit Stickstoff — einen exponentiellen<sup>8</sup> Abfall zeigte, der nach einer anfänglichen raschen Abnahme einen relativ flachen Verlauf nahm. Der erste Teil dieser Zerfallskurve konnte der zeitlichen Änderung der Population des kurzlebigen  $B^3\Pi_g$ -Stickstoff-Zustandes unter Einfluß von linearen Volumsprozessen zugeordnet werden, während der zweite Teil der Zerfallskurve mit seiner wesentlich längeren Zeitkonstante nicht sicher gedeutet werden konnte. Es zeigte sich, daß die langlebige Emission in der Randzone des Entladungsrohres ihren Ursprung hatte. Ihre Zeitkonstante war

Sonderdruckanforderungen an Univ.-Ass. Dr. T. MÄRK, Institut für Atomphysik, Universität Innsbruck, Müllerstraße 23/I, A-6020 Innsbruck, Österreich.

<sup>1</sup> Diese Arbeit wurde an der University of Minnesota durchgeführt und finanziell unterstützt von der US-Regierung unter den Kontrakten F 19628-C-0117 of A.F.C.R.L. und GK-10395 of N.S.F. Ein Stipendium der Max Kade Foundation machte den Aufenthalt von Dr. T. D. MÄRK in den USA möglich.

<sup>2</sup> M. A. BIONDI, Phys. Rev. **82**, 453 [1951].

<sup>3</sup> A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952].

<sup>4</sup> H. J. OSKAM, Phillips Res. Rep. **13**, 401 [1958].

<sup>5</sup> H. H. BRÖMER, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Braunschweig 1967.

<sup>6</sup> H. J. OSKAM, Case Studies in Atomic Collision Physics 1, Chapter 8 (McDANIEL and McDOWELL, Ed.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1969.

<sup>7</sup> A. R. DEMONCHY, Thesis, Universität Amsterdam 1970.

<sup>8</sup> Die experimentellen Bedingungen waren so gewählt, daß nichtlineare Verlustprozesse (wie Rekombination) vernachlässigbar klein waren, wodurch ein exponentieller Abfall der Intensitäten erwartet werden konnte.

mit 10 bis 15 ms für die Größe des verwendeten Plasmavolumens ( $A^2 = 0,225 \text{ cm}^2$ , mit  $A$  als fundamentale charakteristische Diffusionslänge) außergewöhnlich groß. Die Frage nach der Ursache dieser Emission sollte durch die vorliegende Arbeit geklärt werden.

## 2. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau der Apparatur glich im wesentlichen der Anordnung von LUND und OSKAM<sup>9</sup> bzw. MÄRK und OSKAM<sup>10</sup> zur Messung von Ionendichte und Lichtintensität im abklingenden Stickstoff- bzw. Helium-Stickstoff-Plasma. Die Entladung wurde in einem zylindrischen Kovarglasrohr zwischen einer geerdeten, angeschmolzenen Kovarmetallplatte (die auch ein Ioneneffusionsloch enthält) und einer geerdeten, durchlöchernten Molybdän-Innenelektrode von einem gepulsten 85 MHz-Hochfrequenzgenerator mit Hilfe einer Ring-Außenelektrode angeregt. Das Gaseinlaßsystem war analog zu dem von ALPERT<sup>11</sup>, und es konnte nach einer 36-stündigen Ausheizperiode (bei einer Temperatur von 350 °C) ein Enddruck im Entladungsrohr von kleiner als  $10^{-9}$  Torr erreicht werden. Das spektralreine Helium wurde vor dem Einlaß in

den Entladungsraum mit Hilfe der kataphoretischen Trennungsmethode<sup>12</sup> nachgereinigt. Um auch noch Oberflächenverunreinigungen im Entladungsraum zu vermindern, wurden die Glaswände des Entladungsrohrs durch Zerstäuben der Molybdänelektrode mit einer Molybdänschicht bedeckt. Der Gasdruck wurde mit einem Membranmanometer gemessen, das zugleich ein servobetriebenes Ventil zur Aufrechterhaltung eines konstanten Gasdruckes im Entladungsraum steuerte.

Das verwendete optische Nachweissystem, bestehend aus beweglichem und verstellbarem Doppelschlit, Lichtleiter, Unterbrecher, Lichtanalysator und Sekundärelektronenvervielfacher, ist schematisch für die zwei möglichen Meßstellungen in Abb. 1 gezeigt<sup>7</sup>. Die durch die Lichtquanten im SEV erzeugten Anodenimpulse wurden verstärkt, diskriminiert und einem vom Entladungsimpuls und Unterbrecher gesteuerten Vielkanalzähler und -speicher zugeführt<sup>13</sup>. Die Abklingperiode des Plasmas wurde in 100 bis 400 gleich lange Zeitintervalle geteilt, wobei die während der einzelnen Zeitintervalle registrierten Impulse vom Vielkanalzähler in den entsprechenden Kanälen gespeichert wurden. Durch oftmalige Wiederholung dieses Speicherungsprozesses in aufeinanderfolgenden Zerfallsperioden konnte damit die zeitliche Intensitätsverteilung der einzelnen Spektrallinien des abklingenden Plasmas mit genügender statistischer Sicherheit gemessen werden. Die räumliche

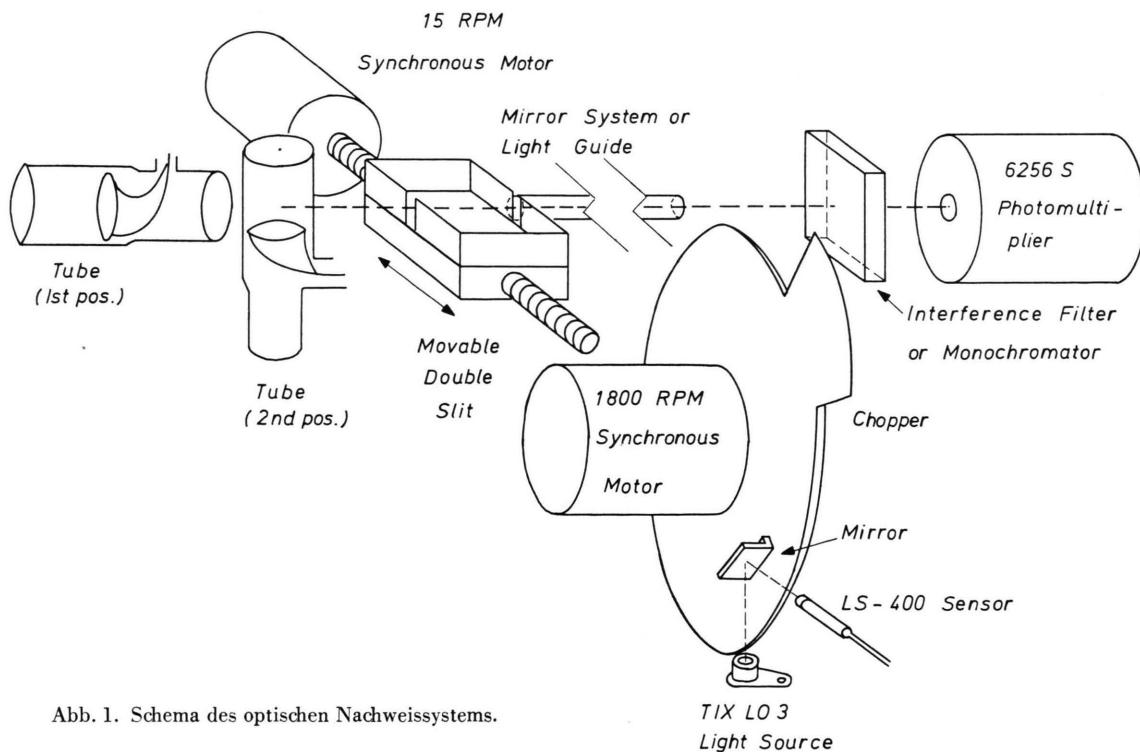


Abb. 1. Schema des optischen Nachweissystems.

<sup>9</sup> R. E. LUND u. H. J. OSKAM, J. Chem. Phys. **48**, 109 [1968].

<sup>10</sup> T. D. MÄRK u. H. J. OSKAM, Phys. Rev., in print.

<sup>11</sup> D. ALPERT, J. Appl. Phys. **24**, 860 [1953].

<sup>12</sup> R. RIESZ u. G. H. DIEKE, J. Appl. Phys. **25**, 196 [1954].

<sup>13</sup> G. E. VEATCH u. H. J. OSKAM, Phys. Rev. **184**, 202 [1969].

Verteilung erhält man hingegen, indem mit Hilfe eines Auftastgenerators nur Impulse aus einem bestimmten Zeitintervall der Plasmaabklingperiode verstärkt werden und der Speichervorlauf des Vielkanalzählers mit dem beweglichen Doppelschlitze gekoppelt wird. Die auf einem Schreiber ausgedruckten Zählungen pro Kanal in Abhängigkeit von der Kanalnummer geben dann die entsprechenden zeitlichen Zerfallskurven bzw. die räumlichen Verteilungen der untersuchten Spektrallinien.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Schon DEMONCHY<sup>7</sup> vermutete aus den vorhandenen Meßergebnissen, daß als Ursache der langsam abklingenden Strahlung im Energiebereich der 1. positiven Gruppe des Stickstoffs nicht der  $B^3\Pi_g$ -Zustand des Stickstoffs anzusehen sei. Um diese Frage zu klären, wurden vergleichende Lichtintensitätsmessungen im selben Spektralbereich (mit einem Filter zentriert bei  $5750 \text{ \AA} \pm 500 \text{ \AA}$ ) in der Zerfallsperiode eines reinen Heliumplasmas vorgenommen, wobei ein mit Stickstoff unverseuchtes Kovarglas-Entladungsrohr ( $A^2 = 0,230 \text{ cm}^2$ ) verwendet wurde. Die Messungen wurden in einem Bereich reduzierten Druckes von 1,5 bis 5,0 Torr bei einer Gastemperatur von  $300^\circ \text{K}$  durchgeführt. Die Dauer des Entladungsimpulses betrug im allgemeinen 1 ms mit einem Zeitintervall von 40 ms zwischen den Entladungen.

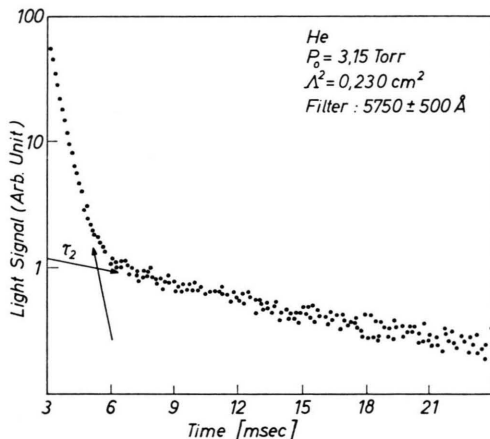


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Lichtintensität in der Zerfallsperiode eines Heliumplasmas.

Die Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Lichtintensität (Stellung 1 in Abb. 1) in reinem Helium bei langen Meßzeiten (wodurch ein Empfindlichkeitsbereich von  $1 : 10^6$  erreicht werden konnte)

ergab, daß der Abfall der Lichtintensität auch in diesem Edelgas aus zwei Teilen besteht (vgl. Abb. 2). Neben dem raschen Abfall am Anfang, der im wesentlichen einer zeitlichen Änderung der Population eines (nach GERBER et al.<sup>14</sup> durch den Prozeß  $\text{He}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{He}^* + e^-$  entstandenen) angeregten Heliumzustandes unter Einfluß von Volumsprozessen entspricht, findet sich auch hier der langsam zerfallende zweite Teil mit einer Zeitkonstante  $\tau_2$ , die in der Größenordnung der von DEMONCHY<sup>7</sup> in Stickstoff gemessenen Werte liegt.

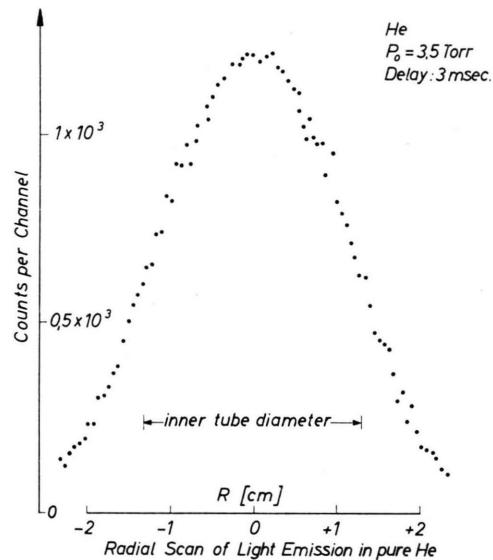


Abb. 3. Räumliche Verteilung der Lichtintensität senkrecht zur Zylinderachse 3 ms nach Abschalten der aktiven Entladung.

Die Resultate der Messung der räumlichen Intensitätsverteilung desselben Spektralbereiches zu drei verschiedenen Zeitpunkten in der Zerfallsperiode (Stellung 2 in Abb. 1) zeigen außerdem, daß während des anfänglichen schnellen Abfalls (nämlich 3 ms nach Abschalten der aktiven Entladung in Abb. 3) die radiale Verteilung erwartungsgemäß den typischen glockenförmigen Verlauf einer Volumenemission annimmt. Mit abnehmender Volumenemission zu späteren Zeitpunkten in der Zerfallsperiode (vgl. Abb. 4) ändert sich aber zugleich mit einer starken Intensitätsabnahme die Form der räumlichen Verteilung. Aus der Glockenkurve wird ein Doppelhöcker mit je einem Maximum am Rande der Entladung, d. h. dort wo das (vom Doppelschlitze

<sup>14</sup> R. A. GERBER, G. F. SAUTER u. H. J. OSKAM, Physica **32**, 2173 [1966].

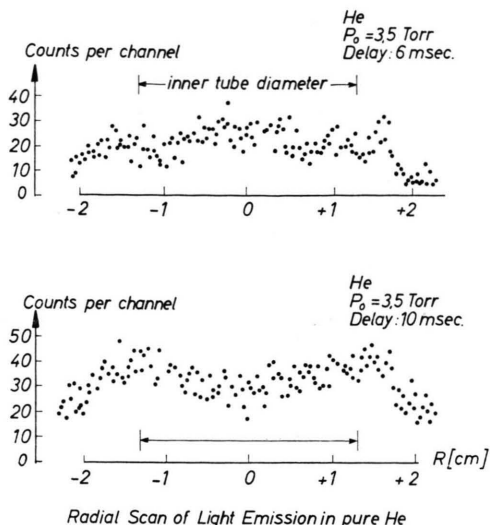


Abb. 4. Räumliche Verteilung der Lichtintensität senkrecht zur Zylinderachse 6 bzw. 10 ms nach Abschalten der aktiven Entladung.

„gesehene“) Verhältnis Rohrwandvolumen zu Plasmavolumen relativ am größten ist, besitzt die mit  $\tau_2$  zerfallende Strahlung ihr Maximum. Diese Eigenschaft der späten Lichtemission stimmt mit den von DEMONCHY<sup>7</sup> in Stickstoff und Helium-Stickstoff-Gemischen gefundenen Ergebnissen überein. Die Emission tritt also unabhängig davon auf, mit welcher Gasart die Entladung betrieben wird.

Bei genauen Messungen der Zeitkonstante  $\tau_2$  für zwei verschiedene Wellenlängen (vgl. Abb. 5) erwies sich diese als unabhängig von Druck und Ent-

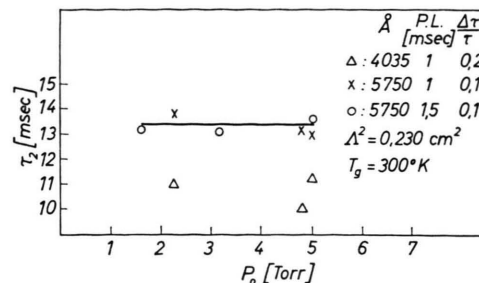


Abb. 5. Die Zeitkonstante  $\tau_2$  bei 1 und 1,5 ms Entladungsimpulslänge in Abhängigkeit vom reduzierten Gasdruck  $p_0$  für zwei verschiedene Wellenlängen (als Lichtanalysator wurde dabei ein 0,25 m Ebert-Spektrograph der Firma Jarrell Ash verwendet).

ladungsimpulslänge. Dadurch werden alle druckabhängigen Plasma-Wand-Anregungsmechanismen als Quelle für diese Emission ausgeschlossen. Es folgt daraus eindeutig, daß als Ursache dieser Strahlung eine Phosphoreszenz im Glasmaterial der Entladungsröhre anzusehen ist<sup>15</sup>, wobei diese sehr wahrscheinlich durch das Licht der aktiven Entladung angeregt wird. Diese Phosphoreszenz muß bei lichtelektrischen Untersuchungen im abklingenden Plasma berücksichtigt werden und setzt besonders in den späten Zeiten der Zerfallsperiode den Untersuchungen am Gasplasma eine untere Nachweisgrenze.

Dem Vorstand des Instituts für Atomphysik der Universität Innsbruck, Herrn Professor Dr. M. PAHL, gilt unser Dank für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

<sup>15</sup> Schon WAIDMANN und HOPMANN<sup>16, 17</sup> konnten bei Messungen der Leuchtdichteverteilung in einem abklingenden Wasserstoffplasma ein Nachleuchten der das Entladungsgefäß begrenzenden Quarzwände feststellen. Allerdings beschränkten sich die Beobachtungen dieser Autoren auf den

Zeitraum unmittelbar nach dem Ausschalten der aktiven Entladung, nämlich auf eine Zeitperiode von 0,3 ms.

<sup>16</sup> G. WAIDMANN u. W. HOPMANN, Z. Angew. Phys. **21**, 480 [1966].

<sup>17</sup> G. WAIDMANN, Z. Phys. **198**, 548 [1967].