

Краткие сообщения

03;04

Газоразрядная система с цеолитовым электродом

© Н.Н. Лебедева, В.И. Орбух, Ч.А. Султанов

Бакинский государственный университет, Институт физических проблем,
AZ 1148 Баку, Азербайджан
e-mail: nnlebedev@gmail.com

(Поступило в Редакцию 3 июня 2009 г.)

Цеолитовая пластина с прижимными электродами помещалась в камеру с контролируемым давлением воздуха. Измерялись вольт-амперные характеристики цеолитовой пластины в зависимости от давления воздуха в камере. Обнаружено, что в порах цеолита происходит рост числа электронов в результате ионизации находящегося в них газа. Установлено, что использование такой пластины в качестве катода в плоской газоразрядной ячейке существенно понижает напряжение зажигания газового разряда.

Введение

Высокие эмиссионные характеристики нанотрубок и пор лежат в основе нового класса электронных эмиттеров с уникально низким напряжением питания и энергопотребления [1,2]. Результаты проведенных исследований эмиссионных свойств различных наноматериалов показывают перспективность их использования в качестве автоэммиттеров. Благодаря уникальным эмиссионным характеристикам углеродные нанотрубки (УНТ) оказались эффективными в качестве покрытия электродов в газоразрядных устройствах. Газоразрядные люминесцентные лампы с холодным катодом широко используют для фоновой подсветки жидкокристаллических экранов. К недостаткам таких ламп относится высокий уровень потребляемой мощности.

Исследователи из Tatung Univ. (Тайвань) [3] предложили новую конструкцию катода для люминесцентных ламп, в которой для снижения рабочего напряжения используют УНТ. В конструкции одинаковые электроды, разделенные расстоянием 5 см, покрыты пастообразной смесью люминофора с многослойными УНТ в отношении 200:1. Некоторое количество УНТ прорастает с поверхности электродов, что облегчает зажигание разряда. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Напряжение зажигания разряда при давлении Ar 22.6644 Па составило 300 В, что обеспечивало разрядный ток на уровне 10 мА. При этом катодная пластина испускала яркое излучение в видимой области спектра. Следует отметить, что в контрольном образце, электроды которого не содержали УНТ, инициирование разряда наблюдали лишь при напряжении не ниже 1100 В. При использовании электродов с добавлением УНТ также резко снижается напряжение горения разряда (с 670 до 87 В). На основе электродов с УНТ был изготовлен прототип плоскопанельного источника света полезной площадью 25 см². Рабочее давление аргона составля-

ло 59.994 МПа. Разряд зажигался при напряжении 220 В и стабильно горел при напряжении 180 В.

В [4] была предложена модель усиленной полем самоподдерживающейся электронной (СЭ) эмиссии в пористых диэлектриках, которая находит применение в электронно-оптических преобразователях ИК-изображений [5–7]. Авторы приведенных выше работ эмиссию электронов из пор и нанотрубок объясняют либо эффектом увеличения поля в окрестности головки нанотрубки, либо развитием лавинного умножения носителей заряда, вызываемого ударной ионизацией стенок трубки. Другой взгляд на механизм так называемой пороэлектронной эмиссии предлагают авторы [8,9]. В этих работах наблюдались токи в вакуумном промежутке из катода с пористой поверхностью и из геттер. Зависимость тока от напряжения (ВАХ) имела линейный характер, а величина тока зависела от степени насыщенности газом геттер и пор на поверхности катода. При дальнейшем увеличении внешнего напряжения появлялась вероятность зажигания самостоятельного газового разряда и линейный участок ВАХ переходил в экспоненциальный. Авторы полагают, что единственное физическое явление, в рамках которого можно объяснить эмиссию, является резонансная десорбция газа при наличии на поверхности молекул воды, кислорода, азота. Отрицательные ионы рекомбинируют на поверхности пор с выделением электрона, имеющего достаточную энергию (несколько электронвольт) для поддержания резонансной десорбции газа. Согласно предположенной гипотезе, имеет место газовый разряд в порах поверхности. При провисании электрического поля в объеме поры катода в ней создается газовая среда вследствие резонансной десорбции газа. С увеличением напряжения происходит ионизация газа и свечение газа, таким образом, подтверждается возможность зажигания газового разряда в порах на поверхности отрицательного электрода, насыщенных газом.

В настоящей работе сообщается о прямом наблюдении стационарного газового разряда в сквозных порах природного цеолита. Измерялись вольт-амперные характеристики цеолитовой пластины при разных давлениях остаточного газа с одновременной регистрацией свечения газового разряда на выходе из пор. Установлено, что использование такой пластины в качестве катода в плоской газоразрядной ячейке существенно понижает напряжение зажигания разряда, равномерного по всей площади электрода.

Эксперимент

В качестве пористого объекта был выбран природный цеолит. Цеолиты являются нестехиометрическими соединениями, составы которых изменяются в широких пределах, образуя ряды твердых растворов. В настоящее время известно более 40 структурных видов природных цеолитов, наиболее распространенными из которых являются морденит и используемый в настоящей работе клиноптилолит. Ценность цеолитов обусловлена общим для этих минералов ажурным алюмокремнекислым каркасом, образующим систему полостей и каналов, размер входных окон которых достаточно велик (0.26–0.27 нм), чтобы в них могли проникнуть молекулы и ионы большинства органических и неорганических соединений. Каркасы цеолитов образованы из анимонитов кремния и алюминия. Из-за своего строения каркас имеет отрицательный заряд, который компенсируется катионами щелочных и щелочно-земельных металлов и молекулами воды, находящимися в порах и полостях каркаса и слабо связанных с ним. Вода может быть удалена при нагреве или вакуумировании цеолита, что не влияет на жесткий каркас — его структура практически не меняется.

В качестве объекта исследования был выбран клиноптилолит: сингония — моноклинная, пространственная группа симметрии $C2/m$; параметры элементарной ячейки: $a = 1.761$, $b = 1.780$, $c = 0.741$ нм, $\beta = 115.2^\circ$. Для эксперимента приготавливались образцы цеолита в виде пластин, выпиленных из объемного моноблока природного цеолита клиноптилолита, химический состав которого, подтвержденный проведенным рентгенографическим анализом, содержал: Al_2O_3 — 11.36, SiO_2 — 67.84, Na_2O — 1.25, MgO — 0.49, P_2O_5 — 0.11, SO_3 — 0.03, K_2O — 3.01, CaO — 0.29, TiO_2 — 0.08, MnO — 0.078, Fe_2O_3 — 1.19, KJ — 11.64. Размер пластин $20 \times 10 \times 1.2$ мм. Отшлифованная с обеих сторон плоскопараллельная пластина помещалась в кассете двух типов:

1) пластина помещалась между двумя плоскими металлическими электродами, один из которых (анод) был прозрачный проводящий слой SnO_2 на стеклянном диске, другой — отполированный металлический диск;

2) анод отделен от пластины слюдяной прокладкой с вырезом, что обеспечивает газовый зазор толщиной $40 \mu m$ между пластиной цеолита и анодом.

Оба электрода полностью покрывали пластину цеолита. Кассета помещалась в камеру, снабженную окнами для визуальной и фотографической регистрации свечения газового разряда, электрическими вводами и выводом для откачки газа из камеры. Давление в камере регистрировалось манометром. Постоянное стабилизированное напряжение было в интервале 40–1000 В. Ток разряда регистрировался в интервале 10^9 – 10^{-3} А. Свечение разряда наблюдалось визуально через прозрачный анод и фотографировалось.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены ВАХ цеолитовой пластины с прижимными электродами при различных фиксированных значениях давления воздуха в камере. ВАХ измерялись в следующем режиме. После установления рабочего давления на ячейку подавались фиксированные напряжения. Ток при каждом напряжении регистрировался после установления стационарного значения. Кривые 1–3 соответствуют зависимостям $I(U)$ при давлении $p = 7999.2$, 5999.4 , $26\,664$ МПа соответственно. На этих зависимостях наблюдается начальный линейный участок, переходящий с ростом напряжения в близкий к экспоненциальному. Кривая 4 соответствует зависимости тока от напряжения при давлении в камере $p = 13.332$ МПа.

При напряжениях, соответствующих переходу от линейного к экспоненциальному участкам, на стороне образца, прижатой к положительному прозрачному электроду, появляются светящиеся точки, интенсивность которых увеличивается с ростом напряжения (рис. 2).

Зависимость напряжения зажигания от давления, приведенная на рис. 3, а, подчиняется закону Пашена. Спектральный состав свечения (0.3 – $0.4 \mu m$) соответствует

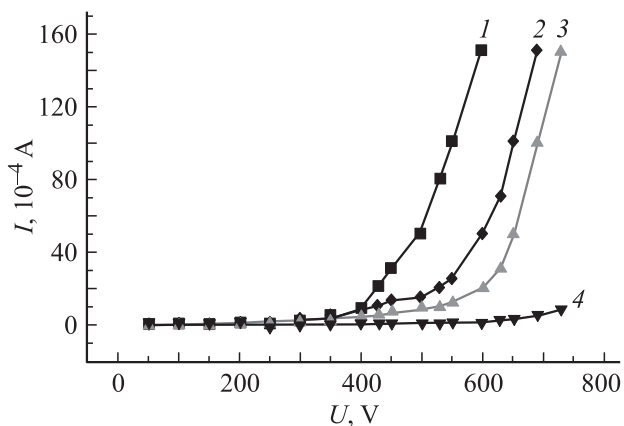


Рис. 1. Зависимость тока в пластине цеолита (I) от напряжения (U) при разных остаточных значениях давления воздуха: 1 — 7999.2, 2 — 5999.4, 3 — 26 664, 4 — 13.332 МПа.

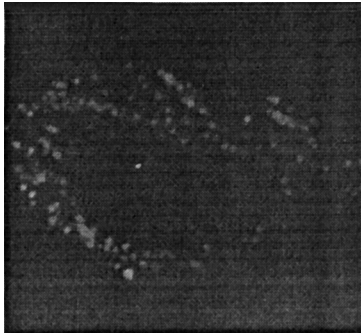


Рис. 2. Фотография свечения разряда на выходе из пор цеолитовой пластины.

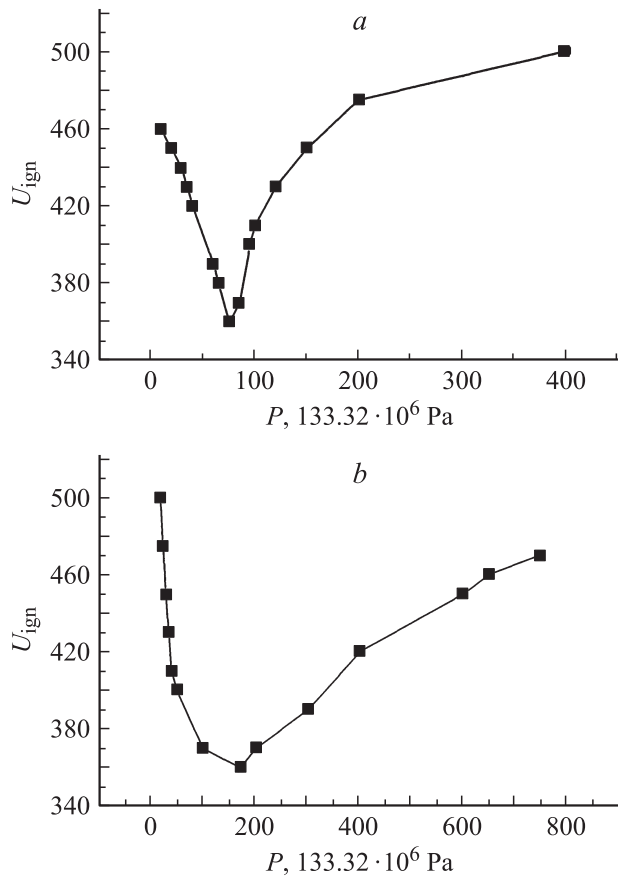


Рис. 3. Зависимость напряжения зажигания разряда (U_{ign}) от давления (P) воздуха в порах цеолита (a) и в газоразрядном зазоре с цеолитовым катодом (b).

свечению газового разряда в воздухе. При напряжениях $U > 650\text{--}800$ V, когда ток через пластину цеолита достигает нескольких миллиампер, наблюдается неустойчивость тока, а с дальнейшим ростом напряжения наступает пробой. При пробое разрушается пленка SnO_2 на стекле в месте контакта пластины с этим электродом и повреждается поверхность стекла. В вакуумированном образце (кривая 4 на рис. 1) свечение не возникало вплоть до $U = 1$ kV. Таким образом были определе-

ны оптимальные условия для зажигания стационарного разряда в воздухе, содержащемся в порах: давление $3999.6\text{--}13\,332$ МПа, напряжение 450 V. Отметим, что в отсутствие цеолитовой пластины, когда размер зазора между электродами соответствовал толщине пластины, при этих же значениях давления разряд не возникал вплоть до $U = 1$ kV.

Рассмотрим теперь газовый разряд в узком зазоре ($d = 40\ \mu\text{m}$) между прозрачным анодом и катодом из цеолитовой пластины. На рис. 4 приведена фотография свечения газового разряда в такой системе, а на рис. 3, b — кривая Пашена. Наблюдается равномерное свечение газа по всей площади газового зазора и предполагается, что ионизаторами газа в зазоре могут быть электроны, эмитирующие из нанотрубок цеолитового катода.

Полученные результаты сформулируем следующим образом:

1) на ВАХ цеолитовой пластины наблюдается резкий рост тока при некотором напряжении U_{ign} , зависящем от давления; при понижении давления до 13.332 МПа ток от напряжения практически не зависит;

2) при больших U сквозь прозрачный электрод (анод) наблюдается свечение, исходящее из трубок;

3) длина волны свечения $\lambda = 0.3\text{--}0.4\ \mu\text{m}$ соответствует обычному газовому разряду в данной среде (воздух);

4) зависимость напряжения зажигания от давления удовлетворяет закону Пашена;

5) в газоразрядном зазоре, где катодом является пластина цеолита, по всей площади электрода возникает равномерный стационарный газовый разряд.

На основании указанных пунктов делается вывод о том, что в порах цеолитовой пластины в той или иной мере реализуется стационарный газовый разряд. Нанопоры в пластине цеолита сквозные и в отсутствие электрического поля содержат газ с малым количеством затравочных электронов и ионов. Сквозной стационарный ток на линейном участке ВАХ обусловлен движением этих зарядов. При напряжении поля, соответствующего

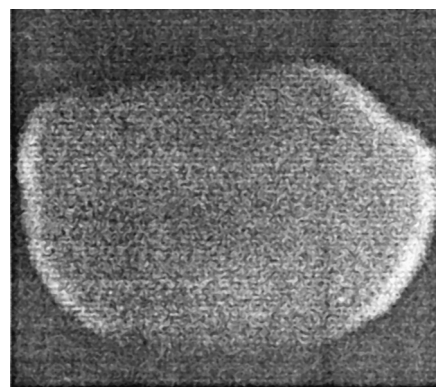


Рис. 4. Равномерное свечение разряда в зазоре с цеолитовым катодом.

началу экспоненциального участка ВАХ, в порах начинается рост числа электронов и возникает газовый разряд, свечение которого наблюдается из пор, выходящих на поверхность пластины цеолита, прижатой к прозрачному аноду. С ростом поля растет стационарный газоразрядный ток, переходящий затем в ток пробоя. Проведенный эксперимент дает основание полагать, что рост числа носителей тока происходит за счет газа, находящегося в порах, а не за счет вещества, составляющего стенки пор, так как при низких давлениях ток исчезает.

Заключение

Таким образом, в работе получены прямые экспериментальные доказательства зажигания газового разряда в нанопорах природного цеолита в постоянном электрическом поле. Кроме того, установлено, что сам цеолит может использоваться как катод в вакуумном промежутке, понижающем напряжение зажигания на сотни вольт, т.е. нанопоры цеолита являются эффективными эмиттерами электронов. В газоразрядной ячейке (кассета второго типа), где цеолитовая пластина является катодом, эмитирующие из нее электроны ионизируют газ в зазоре, вызывая его свечение по всему объему газоразрядного зазора. Из полученных результатов можно сделать предположение, имеющее практическое значение: об использовании дешевого природного цеолита в газоразрядных устройствах с низким энергопотреблением и в плоских катодолюминесцентных источниках света.

Список литературы

- [1] *Елецкий А.В.* // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
- [2] *Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L.A.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. Vol. 13. P. 435–436.
- [3] *Tsai J.T.H., Ko H.C.* // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 013 104–013 105.
- [4] *Шихалиев П.М.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 19. С. 13–19.
- [5] *Везиров Х.Н.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 2. С. 83–86.
- [6] *Везиров Х.Н.* // ПТЭ. 1998. № 4. 104–108.
- [7] *Везиров Х.Н.* // Физика. 2007. Т. XIII. № 1–2. С. 342–344.
- [8] *Татарина Н.В.* // Вакуумная техника и технология. 2003. Т. 12. С. 3–29.
- [9] *Татарина Н.В.* // Изв. АН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 10. С. 2068–2071.