

07;12

Новый эффективный газоразрядный источник оптического излучения низкого давления на основе гидроксидов ОН

© А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, В.М. Миленин,
Н.А. Тимофеев, М.А. Ходорковский

Санкт-Петербургский государственный университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
ГНЦ "Прикладная химия", С.-Петербург

Поступило в Редакцию 24 июля 1998 г.

Экспериментально исследована возможность создания нового эффективного газоразрядного источника оптического излучения на основе молекулярной добавки — гидроксидов ОН. Показано, что при определенных разрядных условиях светоотдача положительного столба разряда в смеси инертного газа с гидроксидом приближается к светоотдаче ртутного разряда. Полученные результаты позволяют говорить о реальной возможности создания нового экологически безвредного источника оптического излучения, который может в перспективе заменить ртутные люминесцентные источники света.

Современные газоразрядные источники оптического излучения низкого давления создаются на смесях буферного газа и легко ионизируемой излучающей добавки (ИД) [1]. Несмотря на малую по сравнению с буферным газом концентрацию атомов ИД, относительно низкий потенциал возбуждения и ионизации ее атомов позволяет сравнительно легко создать разрядные условия, при которых излучательные свойства и энергетический баланс электронов в положительном столбе разряда определяются атомами ИД, а атомы буферного газа практически не возбуждаются, не ионизируются и определяют только процессы переноса частиц в разряде (за исключением резонансных фотонов атомов малой по концентрации ИД). Это позволяет добиться чрезвычайно высокой эффективности преобразования электрической энергии в излучение, когда большая часть энергии, вводимой в положительный столб разряда, испускается в виде резонансного излучения атомов ИД. Так, в люминесцентных ртутных и в натриевых источниках света низкого давления

доля резонансного излучения атомов ртути и натрия достигает 70–80% в общем балансе энергии положительного столба разряда.

Примерами таких источников оптического излучения могут служить ртутные люминесцентные лампы, натриевые лампы низкого давления и другие. В качестве буферного газа чаще всего используются инертные газы (Ar, Ne), в качестве излучающих добавок — щелочно-земельные элементы (Hg, Cd, Zn), щелочные металлы (Na, K, Rb), некоторые другие металлы (Cu, Tl) [1].

Большой, на первый взгляд, выбор таких ИД сильно ограничивается дополнительными требованиями, которые следует предъявлять к элементам, входящим в состав разрядного источника излучения. Во-первых, желательно, чтобы резонансное излучение атомов или молекул добавки лежало в диапазоне 200–400 nm. Для более коротковолнового излучения оказывается трудно создать эффективный, легко живущий и дешевый люминофор, преобразующий ультрафиолетовое излучение в видимую область спектра. Во-вторых, концентрация атомов или молекул ИД должна быть достаточной для получения необходимой яркости излучения при разумных температурах разрядной колбы (примерно до 1000°C). Кроме того, ИД должна быть устойчивой в условиях разряда, нейтральной по отношению к материалам, используемым в источнике излучения, желательно, наконец, чтобы вещество ИД было экологически безвредным.

Всей совокупности этих требований не удовлетворяет практически ни одно из веществ, используемых в настоящее время в качестве легко ионизируемой добавки. Одним из наиболее трудно выполнимых требований является экологическая безвредность этой добавки.

Целью данной работы являлось исследование возможности создания нового эффективного источника оптического излучения, в котором излучающей добавкой является молекула OH [2,3].

На рис. 1, а представлена упрощенная схема термов молекулы OH с указанием основных возможных процессов дезактивации уровней (показаны только электронные состояния, колебательно-вращательная структура не указана). Нижнее резонансное состояние $2^+ \sum(A)$ молекулы OH с энергией возбуждения 4.06 eV дает полосу излучения 306.4 nm. Это излучение может быть использовано как для преобразования в видимую область с помощью люминофоров, так и само по себе, так как оно совпадает с максимумом полосы поглощения ультрафиолето-

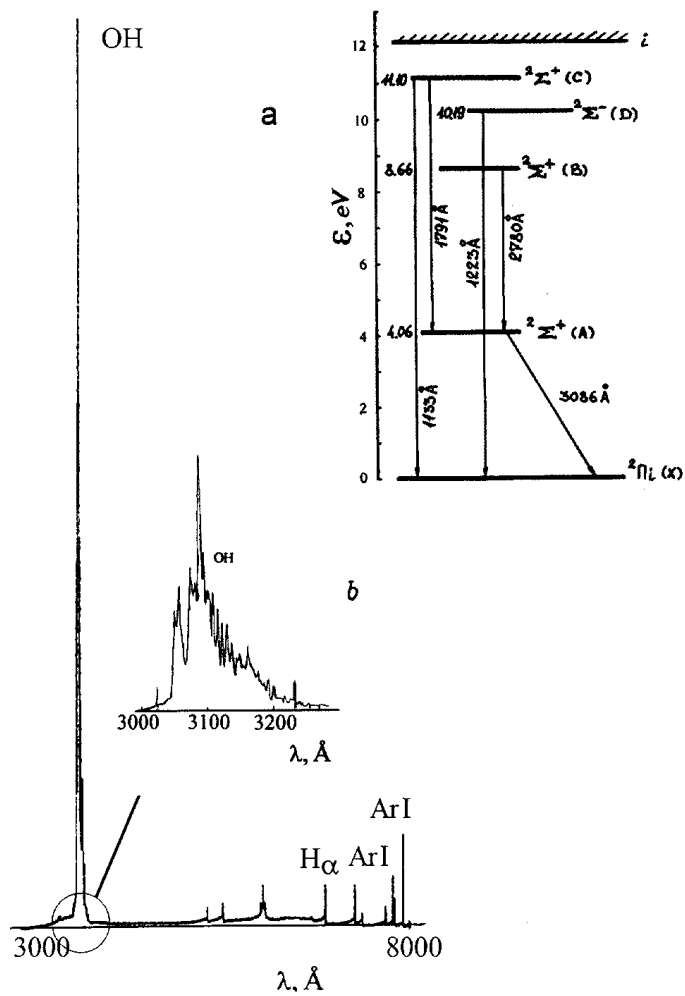


Рис. 1. *a* — упрощенная схема термов молекулы OH. Стрелками указаны основные возможные процессы дезактивации уровней (показаны только электронные состояния, колебательно-вращательная структура не указана); *b* — спектр излучения положительного столба разряда в смеси аргона с молекулами OH.

вого излучения биологическими объектами. В то же время потенциал ионизации молекулы OH составляет 12.1 eV, что заметно меньше, чем у легких инертных газов (He, Ne, Ar).

В работе исследовался разряд в инертных газах He, Ne, Ar, Xe при добавлении в него молекул OH. Давление инертных газов изменялось в диапазоне от 3 до 30 Торг, концентрация молекулярной добавки составляла $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Использовались кварцевые разрядные трубки радиусом 1 см и длиной около 10 см, ток разряда составлял величину 100–600 мА. Изменяемыми параметрами являлись спектр испускания плазмы в диапазоне 200–800 нм при различных разрядных условиях и составах плазмы и мощность, вводимая на единицу длины положительного столба разряда. Проводились также сравнительные эксперименты по возбуждению различных люминофоров разрядом с молекулой OH и ртутной люминесцентной лампой для оценки светоотдачи исследуемого разряда.

Добавление молекул OH в разряд в инертном газе, как показали наши исследования, сильно изменяет как электрические, так и оптические свойства плазмы. На рис. 1, *b* представлены спектры излучения положительного столба разряда в смеси аргона с молекулами OH. Как видно из рисунка, присутствие OH в разряде приводит к практически полному подавлению излучения инертного газа в исследованной области спектра. Наблюдается излучение полосы OH 306.4 нм с весьма высокой относительной интенсивностью. Это позволяет считать, что большая часть энергии, вводимой в положительный столб разряда, идет на возбуждение резонансного излучения гидроксила. Аналогичные результаты были получены и для смесей OH с другими инертными газами, указанными выше. Заметим, что в спектре не наблюдается заметного излучения атомарного водорода (подбором условий разряда удалось добиться отношения интенсивности линии водорода H_{α} к интенсивности полосы OH 306.4 нм порядка 10^{-2}) и совсем не наблюдается излучения кислорода, который мог бы появиться в результате диссоциации молекулы воды в разряде, и излучения самих молекул воды.

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности I полосы OH (306.4 нм), напряжения U на электродах и светоотдачи η разряда в смеси гидроксила с аргоном от разрядного тока i . Качественно эти зависимости аналогичны наблюдаемым в ртутных люминесцентных лампах низкого давления, для которых с ростом тока наблюдается линейный рост интенсивности резонансного излучения, уменьшение

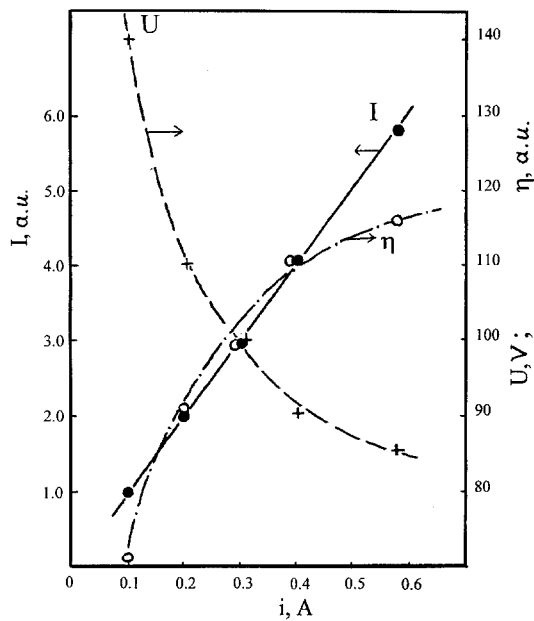


Рис. 2. Интенсивность I полосы ОН 306.4 nm, напряжение U на электродах и светоотдача η разряда в смеси гидроксила с аргоном в зависимости от разрядного тока i .

напряжения на электродах и рост световой отдачи [4,5]. Косвенным образом это свидетельствует о сходности процессов, определяющих свойства плазмы исследуемого в данной работе разряда и плазмы ртутных люминесцентных ламп.

Оценка абсолютной величины световой отдачи разряда, в смеси гидроксила с инертными газами, проведенная с помощью сравнительных измерений интенсивности излучения внешнего люминофора, возбуждаемого исследованным разрядом и стандартной ртутной люминесцентной лампой, показала, что при определенных разрядных условиях светоотдача положительного столба разряда в смеси инертного газа с ОН приближается к светоотдаче ртутного разряда.

Для оценки процессов взаимодействия продуктов разряда со стенками кварцевой трубки был проведен анализ внутренней поверхности

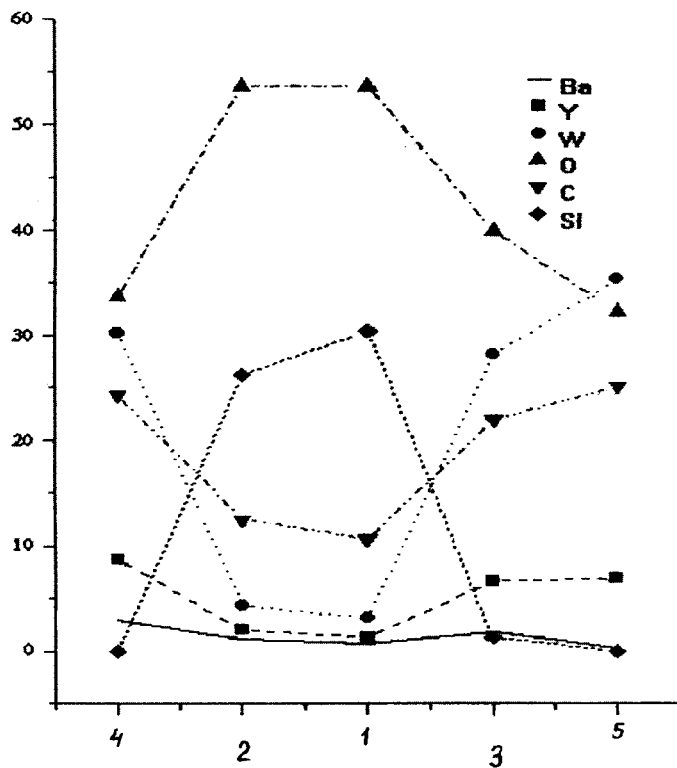


Рис. 3. Результаты элементного анализа внутренней поверхности разрядной трубки в пяти точках — середине (1), около анода (2) и катода (3) (темная запыленная сторона), а также непосредственно в области анода (4) и катода (5); *C* — концентрация.

лампы после 100 h ее работы. Анализ внутренней поверхности проводился в пяти точках — в центре кварцевой трубки, около анода и катода (темная запыленная сторона), а также непосредственно в области анода и катода. Использовались рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ESCA-5400, магннеевое излучение. Результаты элементного анализа приведены на рис. 3. Темный налет, образующийся вблизи электродов, очевидно, обусловлен металлами, в частности вольфрамом,

распыляемым с электродов. Металлы на поверхности трубки в основном находятся в металлическом состоянии, доля окисла составляет не более 15–20%. Исключение составляют барий, который, вероятно, находится в основном в виде окисла, и вольфрам в области у анода, где доля окисла вольфрама доходит до 40%. В средней части трубки наблюдается наиболее сильный недостаток кислорода относительно стехиометрии SiO_2 , что может свидетельствовать об образовании на поверхности кварцевой трубки соединений типа $\text{Si}(\text{OH})_4$. В районе анода недостаток кислорода незначительный.

Предварительные исследования воздействия молекулы OH на различные люминофоры, нанесенные на внутреннюю поверхность стеклянной разрядной трубки, показали, что какого-либо вредного влияния компонентов плазмы на люминофоры не наблюдается. Однако этот вопрос, как и вопрос взаимодействия молекулы OH и материала электродов, требует дальнейших исследований.

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о реальной возможности создания нового экологически безвредного источника оптического излучения, который может в перспективе заменить ртутные люминесцентные источники света.

Авторы выражают благодарность А.Л. Шахмину за проведение ряда измерений.

Список литературы

- [1] *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. М.: Энергоиздат, 1991. 720 с.
- [2] *Башлов Н.Л., Вуль А.Я., Кидалов С.В., Козырев С.В., Миленин В.М., Тимофеев Н.А.* Патент России № 2074454 "Способ получения оптического излучения и разрядная лампа для его осуществления" с приоритетом от 01.08.95. Международная заявка PCT/RU96/00203 (WO97/05646).
- [3] *Milenin V.M., Timofeev N.A., Kidalov S.V., Kozyrev S.V., Vul' A.Ya.* // Proceedings of International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Toulous, France, 17–22 July 1997. V. III. P. III–56.
- [4] *Waymouth J.F., Bitter F.-J.* // Appl. Phys. 1956. V. 27. N 2. P. 122.
- [5] *Миленин В.М., Тимофеев Н.А.* Плазма газоразрядных источников света низкого давления. Л.: Изд. ЛГУ, 1991. 240 с.