

## Краткие сообщения

05

### Газоразрядный ток в смеси цеолитового и кремниевого порошков

© В.И. Орбух, Н.Н. Лебедева, Б.Г. Саламов

Бакинский государственный университет, Институт физических проблем,  
AZ1148 Баку, Азербайджан,  
e-mail nnlebedeva@gmail.com

(Поступило в Редакцию 30 ноября 2012 г.)

Измерялись вольт-амперные характеристики смеси цеолитового порошка клиноптилолита с десятью процентами кремниевого порошка при различных давлениях воздуха в камере. Установлено, что в постоянном электрическом поле наблюдается стационарный ток в противоположность чисто цеолитовому порошку, где токи не стационарные, убывающие со временем. Вольт-амперная характеристика стационарного тока состоит из высокоомного участка при малых напряжениях и низкоомного участка при больших напряжениях, который интерпретируется как ток газового разряда. Предложен механизм зажигания разряда, в котором решающая роль принадлежит кремневым частицам.

#### Введение

Цеолиты — большая группа природных гидратированных силикатов алюминия, являющиеся нестехиометрическими соединениями, составы которых изменяются в широких пределах, образуя ряды твердых растворов. В настоящее время известно более 45 структурных видов природных цеолитов, наиболее распространенными из которых являются морденит и используемый нами клиноптилолит. Ценность цеолитов обусловлена общим для этих минералов ажурным алюмокремнекислым каркасом, образующим систему полостей и каналов, размер входных окон которых достаточно велик, чтобы в них могли проникнуть молекулы и ионы большинства органических и неорганических соединений. Каркасы цеолитов образованы из анимонитов кремния и алюминия. Каркас имеет отрицательный заряд и этот заряд 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. Поры цеолитов правильной формы, соединяясь между собой через „окна“, образуют внутри кристаллов сеть сквозных каналов. Поэтому цеолиты можно рассматривать как объект, на котором помимо уже хорошо известных явлений (адсорбция, ионообменные явления), можно исследовать пороземиссию электронов, размножение электронов и газовый разряд в порах, диэлектрические и электрические свойства при насыщении пор различными газами и жидкостями. Территория Азербайджана является одним из перспективных регионов по природным цеолитам [1], а именно по высококремнеземным цеолитам, широкое применение которых установлено во многих областях. На основе рентгенографического и спектрального хи-

мического анализа нами установлена принадлежность исследуемого природного цеолита к высококремнеземным цеолитам типа клиноптилолит [2]. Кристаллическая структура клиноптилолита принадлежит к моноклинной сингонии с параметрами:  $a = 1.774 \text{ nm}$ ,  $b = 1.79 \text{ nm}$ ,  $c = 0.74 \text{ nm}$ , пространственная группа  $C2/m$ ,  $\beta = 117^\circ$ . Структура состоит из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , которые, соединяясь между собой, вершинами образуют поры-наноканалы двух типов с размерами  $0.6 \times 0.4$  и  $0.4 \times 0.4 \text{ nm}$ . Содержимое этих каналов представляет собой внекаркасную подсистему — это положительно заряженные ионы-катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ , компенсирующие отрицательный заряд каркаса, а также большое количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$ -координационной воды [3]. Соответственно большинство исследований цеолита посвящено изучению его адсорбционных свойств. Изучение электрических свойств проводилось в основном в переменном электрическом поле. Это связано с тем, что проводимость цеолитов связывается с движением ионов в порах цеолита. В ранних работах, посвященных ионной проводимости цеолитов [4], полагалось, что гидратация приводит к ослаблению электростатического взаимодействия катионов с каркасом и, соответственно, к понижению барьеров их миграции. Последующие работы [5,6] подтвердили эту версию. Способность катионов диффундировать сквозь большую открытую цеолитовую структуру дают возможность получения высокой ионной проводимости в цеолитах. За последние годы было сделано много попыток исследовать возможности управления ионным транспортом во внешнем электрическом поле. Они рассмотрены в обзоре [7]. Электрическая проводимость цеолитов на переменном напряжении обусловлена движением положительных ионов металлов в пробном пространстве, и она существенно зависит от содержания в порах воды. Такое объяснение вполне подходит для переменных токов.

Крайне мало исследований электропроводности цеолитов в режиме постоянного напряжения. Одной из таких является работа [8] на цеолитовой пластине, вырезанной из моноблока природного клиноптилолита, [9] на микромонокристаллах синтезированных цеолитов, [10] на таблетках спрессованного порошка натурального цеолита, [11] на пленках синтезированных цеолитов различной структуры каркаса и различными ионами в порах, [12] в цеолитоподобном материале. В этих работах при исследовании токов на постоянном напряжении наблюдается либо стационарный ток, что не свойственно ионной проводимости, либо непрерывно спадающий ток. Поэтому дискуссионным остается вопрос о возможности сквозной ионной проводимости цеолитов на постоянном токе.

В последнее время значительно возрос интерес к изучению электрических свойств цеолитовых порошков, пленок и пленочных композитов в постоянном электрическом поле [11–13]. В [11] авторам удалось изготовить тонкие ( $50\ \mu\text{m}$ ) цеолитовые пленки различной структуры и с различными катионами в порах. Электропроводность цеолитовой пленки проявляет идеально 2 режима: один при малых напряжениях, когда пленка ведет себя как изолятор, и другой после напряжения пробоя, когда проводимость резко возрастает. В [12] интерпретация вольт-амперных характеристик в цеолитоподобном материале сводится к ионным токам и сочетанию ионных и электронных токов. Важно, что электронный вклад в ток обеспечивается электронами самого вещества. В работе [13] исследовались пленки композита poly(vinylidene fluoride)/NaY цеолит. Так же как в работе [11], электропроводность на постоянном токе характеризовалась двумя режимами: высокоомный участок после напряжения пробоя (около 4 V) сменялся на низкоомный.

Исследование композитных материалов на основе цеолитового порошка ограничено задачами внедрения составляющих композита в поры цеолита [14]. Одним из привлекательных компонентов для создания композита с цеолитовым порошком являются кремневые частицы, покрытые естественным окислом,  $\text{SiO}_2$ . В настоящее время изучению свойств и природы пограничного слоя между кристаллическим  $c\text{-Si}$  и его окислом (термически осажденным или естественным) уделяется особое внимание [15] в связи с широким практическим использованием таких структур. Образующаяся на поверхности кремния двуокись кремния, подобно цеолиту, является эффективным поглотителем водяных паров [16,17]. Это связано с пористой структурой пленки двуокиси кремния. Например, в работе [18] установлено, что слой естественного окисла имеет микроскопические шероховатости на поверхности, содержащие около 34% пустот. Исследование свойств пленок пористого диоксида кремния нанометровой толщины [19] показало, что пробой диэлектрической пленки на воздухе начинается в дефектных местах или областях с повышенной напряженностью электрического поля.

В настоящей работе мы изучали электрические свойства смеси из цеолитового и кремниевого порошков. Особенность такого композита, во-первых, в том, что как цеолит, так и частицы кремниевого порошка (покрытые двуокисью кремния) являются эффективными поглотителями водяных паров. Во-вторых, частицы цеолита не обладают электронной проводимостью в противоположность частицам из низкоомного кремния. Отметим также, что как и цеолит, так и окись кремния являются пористыми материалами.

## Эксперимент

Материалы. В качестве объекта исследования был использован природный цеолит клиноптилолит: сингония – моноклинная, пространственная группа симметрии  $C2/m$ ; параметры элементарной ячейки:  $a = 1.761$ ,  $b = 1.780$ ,  $c = 0.741\ \text{nm}$ ,  $\beta = 115.2^\circ$ . Для эксперимента из объемного моноблока природного цеолита клиноптилолита, химический состав которого, подтвержденный проведенным рентгенографическим анализом, содержал:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 11.36%,  $\text{SiO}_2$  — 67.84,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1.25,  $\text{MgO}$  — 0.49,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0.11,  $\text{SO}_3$  — 0.03,  $\text{K}_2\text{O}$  — 3.01,  $\text{CaO}$  — 0.29,  $\text{TiO}_2$  — 0.08,  $\text{MnO}$  — 0.078,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1.19,  $\text{KJ}$  — 11.64%, нарезались частицы размерами 0.3–0.5 mm. Затем на планетарной мельнице типа FRITSCH они доводились до порошкового состояния с размерами частиц цеолита  $0.1\ \mu\text{m}$ . Для изготовления порошка кремния были использованы стандартные заводские пластины кремния (111) и (100) марки КЭФ (удельное сопротивление  $\approx 7.5\ \Omega\text{cm}$ ). После предварительного измельчения частицы кремния, так же как и цеолит, превращались в порошок на планетарной мельнице. Исследовались образцы двух типов: порошок природного цеолита и смесь порошка природного цеолита и 10% порошка кремния.

Метод измерения. Для измерения электропроводности образцы помещались в кассете между двумя плоскими электродами, один из которых был проводящий прозрачный слой  $\text{SnO}_2$  на стеклянном диске, а второй — отполированный медный диск. С помощью накидной гайки медный диск сжимал засыпанный в кассету порошок в слой толщиной 0.5 mm и диаметром в 1 cm. Кассета помещалась в камеру, снабженную окнами для визуальной и фотографической регистрации, электрическими вводами и выводом для откачки газа из камеры. Давление в камере регистрировалось манометром. Постоянное стабилизированное напряжение было в интервале 40–1000 V. Ток регистрировался в интервале  $10^{-8}$ – $10^{-3}$  A. Долговременные релаксации тока регистрировались в течение 6 h, давление изменялось от атмосферного до 10 Pa.

## Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследовались токи в цеолитовом порошке, механически зажато электродами. В цеолитовом порошке без добавок наблюдался лишь спадающий нестационарный ток, характерный для чисто ионной проводимости (рис.1, кривая 1). Однако добавка в цеолитовый порошок 10% кремниевого порошка в сочетании с понижением давления воздуха в камере, содержащей кассету с цеолитом, приводило к новым явлениям. Установлено, что:

1. Ток становится стационарным (рис. 1, кривая 2).

2. Вольт-амперная характеристика состоит из двух частей. Первая — это плавное нелинейное увеличение тока, при некотором напряжении (напряжении пробоя) сменяющимся очень быстрым, почти вертикальным возрастанием тока (рис. 2).

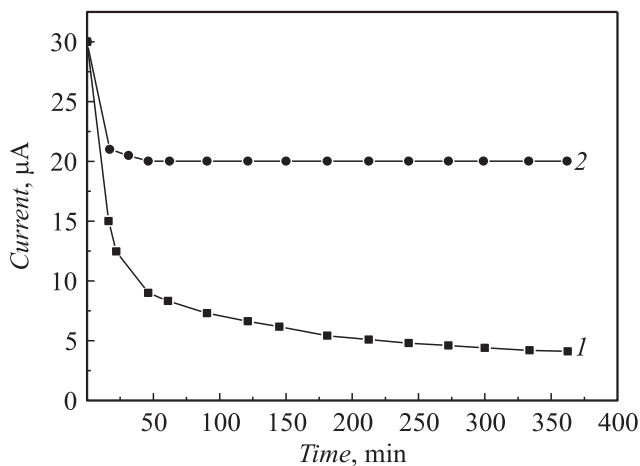


Рис. 1. Зависимость тока от времени при включении постоянного напряжения для порошка натурального цеолита (1) и для смеси цеолитового и кремниевого порошков (2).

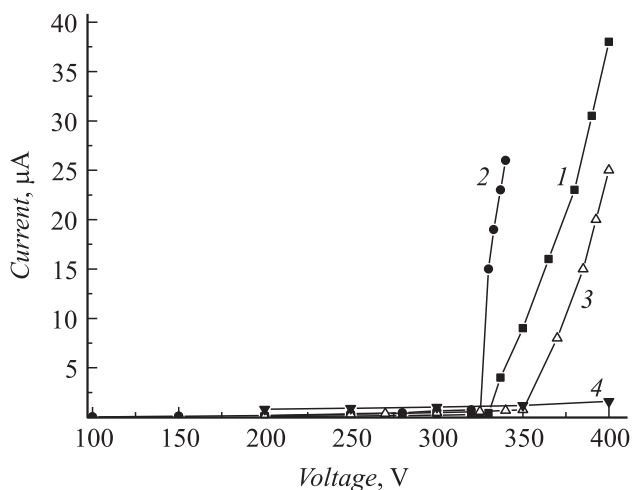


Рис. 2. Зависимость тока от напряжения в смеси цеолитового и кремниевого порошков при разных остаточных давлениях воздуха: 1 —  $38 \cdot 10^5$  Pa, 2 —  $67 \cdot 10^2$ , 3 —  $10^2$ , 4 — 25 Pa.

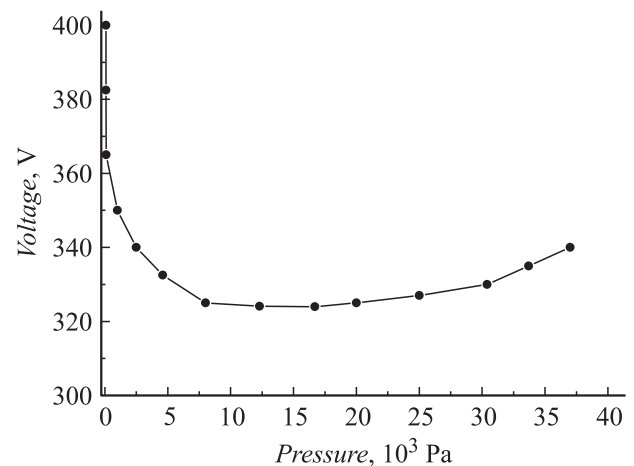


Рис. 3. Зависимость напряжения пробоя от давления воздуха в кассете, содержащей смесь цеолитового и кремниевого порошков.

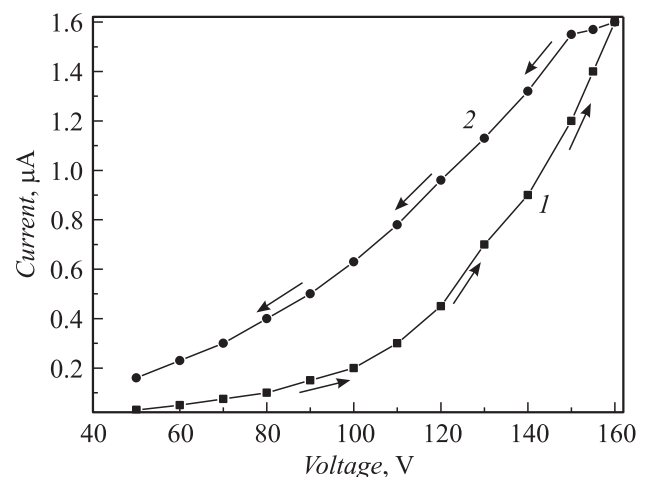


Рис. 4. Гистерезис тока по напряжению в смеси цеолитового и кремниевого порошков.

3. Напряжение перехода от одного режима к другому (напряжение пробоя), как функция давления, имеет минимум (рис. 3).

4. Система демонстрирует гистерезис по напряжению (рис. 4).

5. При пониженном давлении ( $p = 25$  Pa) на ВАХ наблюдается лишь плавное нарастание малого по величине тока.

Для объяснения наблюдаемых явлений исходим из того, что как поры в цеолите, так и кремниевые кластеры (покрытые окисью кремния) являются активными поглотителями влаги. Если исходить из того, что пары воды являются проводящей средой, то в электрическом отношении цеолитовый и кремниевые порошки оказываются связанными. Учитывая, что в нашем эксперименте есть указание на выполнение закона Пашена (пункт 3), мы предполагаем, что наблюдаемый ток это ток газового разряда. Отметим, что в нашей работе [8] в цеолитовой

пластине газовый разряд наблюдался, в том числе и визуально. Комбинация высокой концентрации электронов в кремниевых кластерах и водяных паров в порах окиси кремния на их поверхности с аномально большим полем в порах окисла способствует зажиганию газового разряда. Конкретный механизм можно представить следующим образом.

В цеолитовой поре отрицательный заряд поры компенсируется положительным зарядом находящихся в ней подвижных ионов. Рассмотрим ток в порошковом цеолите, помещенном в постоянное электрическое поле. На начальном этапе, пока движущиеся в порах ионы, в основном еще их не покинули, пора представляет собой диполь. Объем пористого пространства в цеолитах составляет примерно половину полного объема. Поэтому максимальное число подвижных ионов порядка полного числа атомов цеолитового кристаллита. Это означает, что уже при малом смещении ионов дипольный момент будет значительным, так как центр тяжести смещенных положительных ионов и центр тяжести отрицательно заряженных стенок пор не совпадают. Особо подчеркнем, что такой механизм поляризации цеолитового порошка возможен лишь при условии, что кристаллиты цеолита не обмениваются ионами. В электрическом поле положительные ионы движутся внутри пор и выходят в межкристаллитное пространство. Так как наша система представляет собой смесь порошков, то сквозной ионный ток там не реализуется. В такой ситуации адекватный подход состоит в том, что ионный ток рассматривается как поляризация порошковой среды. Цеолитовый порошок в отличие от порошка из диэлектрического материала обладает значительной ионной проводимостью. Отличие цеолитового порошка от металлического порошка в том, что обмен носителями между частицами ограничен. Поэтому почти весь объем заполнен частицами с высокой поляризуемостью (за счет ионной проводимости), но электрически изолированных друг от друга (по крайней мере при небольших токах). Поэтому порошок из цеолита в указанных выше условиях можно рассматривать как вещество с большой диэлектрической проницаемостью (еще раз подчеркнем — эта диэлектрическая проницаемость связана не с решеткой цеолита, а с перемещением ионов в его порах). Традиционно высокая поляризуемость диэлектрических порошков с добавлением проводящих (обычно металлических) порошков, объясняется механизмом Максвелла–Вагнера. Его содержание в том, что малая концентрация проводящего порошка обеспечивает их электрическую изоляцию друг от друга в диэлектрической матрице. А дипольный момент, приходящийся на единицу объема, занятого проводящей частицей, существенно больше, чем для диэлектрической частицы. Эта модель привлекается рядом авторов для объяснения наблюдаемых явлений (таких как гигантское пьезоэлектрическое и диэлектрическое усиления) в различных композитных материалах [20–22]. В поляризуемой среде локальное

поле, действующее на отдельную частицу, пропорционально диэлектрической проницаемости [23]. Именно поэтому электрическое поле, действующее на отдельную кремниевую частицу существенно больше, чем среднее поле в объеме.

Под действием такого электрического поля электроны, инжектируются из кремниевого кластера в поры окиси кремния, где ионизуют находящиеся там водяные пары. Таким мы представляем сам механизм поджига разряда. Как указывалось выше, водяные поры объединяют все элементы нашей системы: поры в окиси кремния, поры цеолита, и межкристаллическое пространство. Поэтому пробой газа в порах окиси кремния фактически является механизмом зажигания разряда по всему объему. Отметим ключевую роль цеолитовых пор: энергия ионизации внутри поры существенно понижена. При таком подходе становится понятным, почему не наблюдаются стационарные токи в чистом цеолитовом порошке: там отсутствует вышеописанный механизм поджига разряда; почему не наблюдается пробой на ВАХ при низком ( $p = 0.25$  Па) давлении (рис. 2) — там недостаток газа.

Имеются также прямые указания на то, что наблюдаемый ток — газоразрядный: зависимость напряжения пробоя от давления соответствует закону Пашена (пункт 3, рис. 2). Кроме того, наблюдается характерный для газового разряда гистерезис тока по напряжению (пункт 4, рис. 4).

В заключение отметим, что в настоящей работе обнаружен стационарный газоразрядный ток в смеси цеолита и кремния. Предложено объяснение, основанное на предположении о зажигании разряда на кремниевых частицах.

## Список литературы

- [1] Амиров С.Е. Цеолиты Азербайджана. Баку: Элм, 2004. 22 с.
- [2] Kuliyeva T.Z., Lebedeva N.N., Orbukh V.I., Sultanov Ch.A. // Natural zeolit-klinoptilolite identification. Fizika. 2009. Vol. XV. N 3. P. 43–45.
- [3] Kazutshi K., Takeuchi J. // J. Zeit Krystal. 1977. Vol. 145. P. 216–220.
- [4] Ducros P. // Bull.Soc. Fr Mineral, Crystallogr. 1960. Vol. LXXX-111. P. 85–112.
- [5] Magensen N.H., Skou E. // Sol. Stat. Ionics. 1995. Vol. 77, P. 51–54.
- [6] Afanasyev J.S., Fursenko B.A., Belitsky I.A. // Phys. Chem. Minerals. 1998. Vol. 25. P. 262–287.
- [7] Kalogeras J.M., Vassilikou-Dova. // Cryst. Res. Technol. 1966. Vol. 31. P. 693.
- [8] Лебедева Н.Н., Орбух В.И., Султанов Ч.А. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 134.
- [9] Вейсман В.Л., Марков В.Н., Николаева Л.В., Паньков С.В., Соловьев В.Г. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 5. С. 1390–1393.
- [10] Junscher A.K., Haidar A.R. // J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. Pt. 1. Vol. 82. N 12. P. 3553–3560.

- [11] *Alvaro M., Cabera J., Fabuel D., Garcia H., Guijjarra E., Martinez de Juan J.* // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 26–33.
- [12] *Soqhomonian V., Heremans J.J.* // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 152–160.
- [13] *Lopes A.C., Caparos C., Gomez Ribelles J.J., Neves I.C., Lanceros-Mendez S.I.* // J. Microporous and Mesoporous Materials. 2012, Accepted Manuscript.
- [14] *Богомолов В.Н.* // УФН. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
- [15] *Филатов Е.О., Соколов А.А., Тарачева Е.Ю., Багров И.В.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 2. С. 36–41.
- [16] *Остапенко В.А., Суханов Л.П.* // NANO RF/том 6. № 1–2. 2011, Российские нанотехнологии. С. 109–117.
- [17] *Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Ефимова А.И., Демидович Г.Б.* // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. X. Ч. 3. С. 41–44.
- [18] *Беляева А.И., Галуза А.А., Коломиец С.Н.* // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 9. С. 1050–1055.
- [19] *Троян П.Е., Сахаров Ю.В., Усов С.П.* // Электроника, измерительная техника, радиотехника и связь. Докл. ТУ-СУРа № 1 (21). Ч. 2. 2010. С. 118–122.
- [20] *Турик А.В., Радченко Г.О.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1013–1016.
- [21] *Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С. Турик С.А.* // ФТТ. 2004. Т. 45. Вып. 12. С. 2139.
- [22] *Барышников С.В., Чарная Е.В., Heng Tien, Michel D., Андриянова Н.П., Стукова Е.В.* // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 4. С. 751–755.
- [23] *Борн и Хуан Кунь.* // 1958. М.: ИЛ. Гл. 5. С. 284–292.