

## СТАЦИОНАРНЫЙ ГАЗОВЫЙ РАЗРЯД В ПОРАХ ЦЕОЛИТА

**Н.Н.ЛЕБЕДЕВА, В.И.ОРБУХ, Т.З.КУЛИЕВА, Ч.А.СУЛТАНОВ**

*Бакинский Государственный Университет, Институт Физических Проблем  
AZ 1148, г.Баку, З.Халилов, 23*

В работе приведены результаты исследования стационарного газового разряда в порах и полостях природного цеолита.

### 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 автоэмиттеров. Благодаря уникальным эмиссионным характеристикам углеродные нанотрубки (УНТ) оказались эффективными в качестве покрытия электродов в газоразрядных устройствах. Группа исследователей из Университета Северной Каролины (США) совместно с рядом промышленных компаний предложили заменить металлические электроды на электроды, содержащие углеродные нанотрубки. Этот модифицированный электрод использовали в качестве катода газоразрядной трубки. Сравнение пробойных характеристик стандартной газоразрядной трубки с трубкой, катод которой был покрыт слоем нанотрубок, проводили при межэлектродном расстоянии 1мм и давлении буферного газа (Ar, Ne) 15Торр. Модифицированная трубка обеспечила снижение среднего напряжения пробоя на 30% и уменьшение разброса его значений в 4÷20 раз. Газоразрядные люминесцентные лампы с холодным катодом широко используют для фоновой подсветки жидкокристаллических экранов. К недостаткам таких ламп относятся высокий уровень потребляемой мощности. Исследователи из Tatung Univ. (Тайвань, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 013104-013105) недавно предложили новую конструкцию катода для люминесцентных ламп, в которой для снижения рабочего напряжения используют углеродные нанотрубки (УНТ). В конструкции одинаковые электроды, разделенные расстоянием 5см, 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 0.17Торр составляло 300В, что обеспечивало разрядный ток на уровне 10мА. 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 1100В. При использовании электродов с добавлением УНТ также резко снижается напряжение горения разряда (с 670 до 87В). На основе электродов с УНТ был изготовлен прототип плоскочастотного источника света полезной площадью 25см<sup>2</sup>. Рабочее давление аргона составляло 0.45Торр. Разряд зажигался при напряжении 220В и стабильно горел при напряжении 180В. Суммарная яркость однородного излучения с поверхности панели составила величину 500кандел/м<sup>2</sup>.

В [3] была предложена модель усиленной полем самоподдерживающейся электронной (СЭ) эмиссии в пористых диэлектриках, которая находит применение в электронно-оптических преобразователях ИК-изображений [4-6]. 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, высказывают авторы [7-8]. Наблюдались токи в вакуумной промежутке из катода с пористой поверхностью и из геттер. Зависимость тока от напряжения (ВАХ) имела линейный характер, а величина тока зависела от газонасыщенности геттер и пор на поверхности катода. При дальнейшем увеличении внешнего напряжения появлялась вероятность зажигания самостоятельного газового разряда, и линейный участок 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 эВ) для поддержания резонансной десорбции газа. Согласно предложенной 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 его. Таким образом подтверждается возможность зажигания газового разряда, насыщенного газом, в порах на поверхности отрицательного электрода.

В настоящей работе мы сообщаем о прямом наблюдении стационарного газового разряда в сквозных порах и полостях природного цеолита. Измерялись вольт-амперные характеристики при разных давлениях остаточного газа с одновременной регистрацией свечения газового разряда на выходе из пор.

### 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 нами клиноптилолит. Ценность цеолитов обусловлена общим для этих минералов ажурным алюмокремнекислым каркасом, образующим систему полостей и каналов, размер входных окон которых достаточно велик ( $0.26 \div 0.27$  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, и этот заряд компенсируется катионами воды, щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся 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.

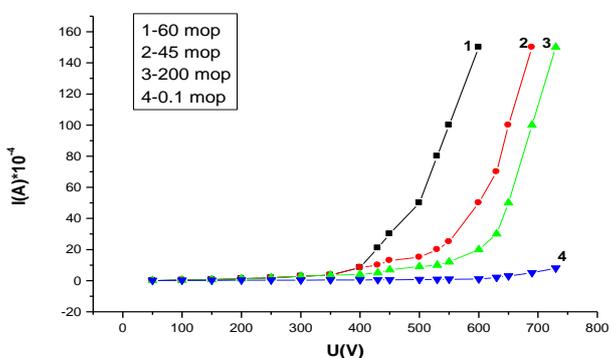
В качестве объекта исследования был выбран клиноптилолит: сингония-моноклинная, пространственная группа симметрии  $C2/m$ ; параметры элементарной ячейки:  $a=1.761$  нм,  $b=1.780$  нм,  $c=0.741$  нм,  $\beta=115,2^\circ$ . Для эксперимента приготавливались образцы цеолита в виде пластин, выпиленных из объемного моноблока природного цеолита клиноптилолита, химический состав которого, подтвержденный проведенным нами 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. Размеры пластин  $20 \times 10 \times 1,2$  мм. Отшлифованная с обеих сторон плоскопараллельная пластина зажималась в кассете между двумя плоскими металлическими электродами, один

из которых был проводящим слоем SnO<sub>2</sub> на стеклянном диске, другой-отполированным металлическим диском. 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 с точностью до 3тор. Постоянное стабилизированное напряжение было в интервале 40÷1000В. Ток разряда регистрировался в интервале 10<sup>-9</sup>÷10<sup>-3</sup>А. Свечение разряда наблюдалось визуально через прозрачный электрод и фотографировалось.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 приведены ВАХ, измеренные при различных фиксированных давлениях. 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, 2, 3 соответствуют зависимостям I(U) при давлениях p=60,45,200тор, соответственно. На этих зависимостях наблюдается начальный линейный участок,

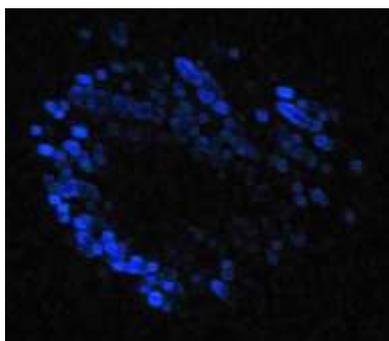
переходящий с ростом напряжения в близкий к экспоненциальному. Кривая 4 соответствует зависимости тока от напряжения при давлении в камере p=0,1тор.



**Рис.1.**

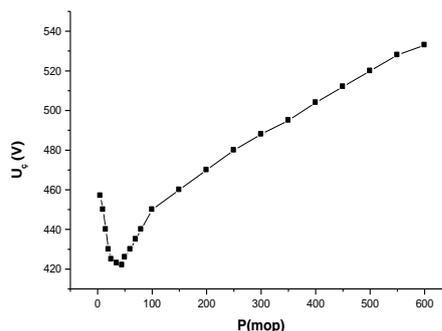
Зависимость тока в пластине цеолита от напряжения при разных остаточных давлениях воздуха: 1- 60тор, 2- 45тор, 3- 200тор, 4 - 0,1тор

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, подчиняется закону Пашена.



**Рис.2.**

Фотография свечения газового разряда на выходе из пор цеолита.



**Рис.3.**

Зависимость напряжения зажигания разряда U<sub>з</sub> от остаточного давления газа

Спектральный состав свечения (0.3÷0.4мкм) соответствует свечению газового разряда в воздухе. При напряжениях U>650-800В, когда ток через пластину цеолита достигает нескольких миллиампер, наблюдается неустойчивость тока, а с дальнейшим ростом U наступает пробой. При пробое разрушается пленка

$\text{SnO}_2$  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  $U=1\text{кВ}$ .

Полученные результаты сформулируем следующим образом:

1. на ВАХ наблюдается резкий рост тока при некотором напряжении  $U_3$ , зависящем от давления;
2. при больших  $U$  ( $U > U_3$ ) сквозь прозрачный электрод (анод) наблюдается свечение, исходящее из трубок;
3. длина волны свечения  $\lambda=0.3\div 0.4\text{мкм}$  соответствует обычному газовому разряду в данной среде (воздух);
4. зависимость напряжения зажигания от давления удовлетворяет закону Пашена.

На основании указанных пунктов мы делаем вывод, что в нашей ситуации в той или иной мере реализуется стационарный газовый разряд. Нанопоры в пластине цеолита сквозные и в отсутствии 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 началу экспоненциального участка ВАХ, в порах начинается размножение электронов и возникает газовый разряд, свечение которого мы наблюдаем из пор, выходящих на поверхность пластины цеолита, прижатую к прозрачному аноду. С ростом поля растет стационарный газоразрядный ток, переходящий затем в ток пробоя. Наш эксперимент дает основание полагать, что размножение носителей тока происходит за счет газа, находящегося в порах, а не за счет вещества, составляющего стенки пор. Таким образом, в работе получены прямые экспериментальные доказательства зажигания газового разряда в нанопорах природного цеолита в постоянном электрическом поле. Другими словами, нанопоры цеолита являются эффективными эмиттерами электронов. Из полученных нами результатов можно сделать предположение, имеющее практическое значение: об использовании дешевого природного цеолита в газоразрядных устройствах с низким энергопотреблением и в плоских катодолюминесцентных источниках света.

1. А.В.Елецкий, *УФН*, **167** (1997) 945.
2. Yu.V.Gulyaev, L.A.Chernozatonskii, *J.Vac.Sci.Technol. B*, **13** (1995) 435.
3. П.М.Шихалиев, *Письма в ЖТФ*, **24** №19 (1998) 13.
4. Х.Н.Везиров, *Письма в ЖТФ*, **25** №2 (1999) 83.
5. Х.Н.Везиров, *ПТЭ*, **4** (1998) 104.
6. Х.Н.Везиров, *Fizika*, **XIII** №1-2 (2007) 342.
7. Н.В.Татарина, *Вакуумная техника и технология*, **12** (2003) 3.
8. Н.В.Татарина, *Изв. АН серия физ.*, **62** (1998) 2068.

#### SEOLIT MƏSAMƏLƏRİNDƏ STASİONAR QAZ BOŞALMASI

N.N.LEBEDEVA, V.I.ORBUX, T.Z.QULIYEVA, Ç.Ə. SULTANOV

Bu işdə təbii seolitın məsamələrində və boşluqlarında stasionar qaz boşalmasının tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

#### STATIONARY GAS DISCHARGE IN ZEOLIT PORES

N.N.LEBEDEVA, V.I.ORBUX, T.Z.KULIYEVA, Ch.A.SULTANOV

The results of investigation of stationary gas discharge in pores and hollows of natural zeolit have been presented.

Редактор: К.Курбанов