

03;11

## Электромагнитные свойства нанослоя жидкого азота на поверхности различных веществ при измерениях в резонаторе

© Г.С. Бордонский, А.А. Гурулев, С.Д. Крылов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита  
E-mail: lgc255@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 января 2011 г.

Приведены результаты измерений параметров резонатора в области частот 12–17 GHz. Установлено резкое изменение резонансной частоты и максимальной мощности пропускания резонатора при достижении температуры  $-196^{\circ}\text{C}$ . Эффект объясняется появлением слоя с высокой проводимостью на границе осажденной пленки жидкого азота и твердой подложки.

На поверхности раздела двух фаз различных веществ, как известно, могут возникать неавтономные фазы, имеющие существенно иные электрофизические параметры по сравнению с параметрами контактирующих фаз [1]. Примером неавтономной фазы является квазизидкий слой на поверхности кристаллов льда Ih [2]. Его особым свойством является то, что он имеет удельную электропроводность на постоянном токе на много порядков выше, чем электропроводность чистой воды [3,4].

Толщины слоев неавтономных фаз составляют значения порядка единиц и десятков нанометров [1], поэтому изучение их электрофизических свойств представляет определенные трудности. Тем не менее в работах [5,6] даже при использовании электродной техники удалось обнаружить тонкий слой повышенной проводимости на границе жидкого и твердого диэлектриков. В эксперименте брались трансформаторное масло ( $\epsilon' = 2.3$ ) и титанат-бариевая керамика ТСМ-80 ( $\epsilon' = 80$ ). Считалось, что толщина слоя повышенной проводимости составляет  $\sim 1$  nm, при этом концентрация зарядов в слое оценена  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , что на пять порядков превышает концентрацию зарядов в объеме керамики. Появление концентрации заряда в области двойного слоя связывали с диссоциацией ионной пары в приграничной области соседствующих фаз.

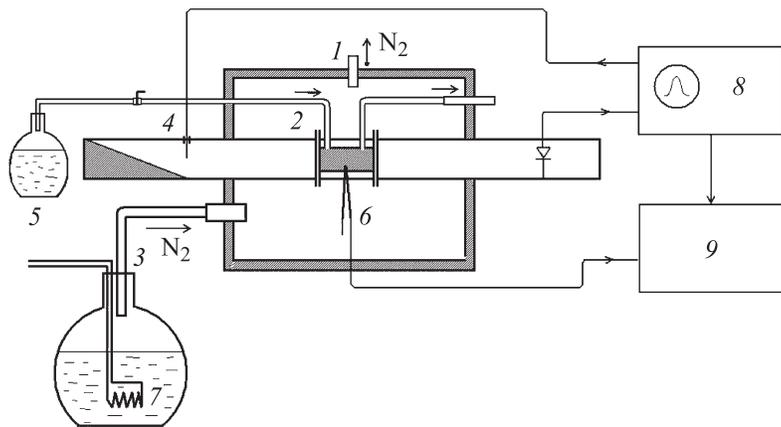
Исследование проводимости тонких пленок на границе диэлектрика с металлами и полупроводниками представляет значительный интерес. Например, в [7] отмечается, что „можно ожидать появление сверхпроводимости в полупроводниковых пленках с низкой концентрацией носителей“. Возможно, такие условия могут возникнуть на границе металла и диэлектрика (в том числе жидкого).

Как представляется, имеется возможность использования СВЧ-излучений в качестве зондирующих сигналов для изучения фаз на границах раздела сред. Во-первых, это позволяет осуществить безэлектродную связь образца с измерительным устройством. Во-вторых, из-за скин-эффекта токи концентрируются в тонких поверхностных слоях и, следовательно, реакция на электромагнитное поле нанослоя неавтономной фазы будет на сверхвысоких частотах более значительной.

Отмеченная возможность использования СВЧ-излучений при исследовании наноразмерных сред была опробована в экспериментах с использованием микроволнового резонатора. С этой целью в настоящей работе были изучены микроволновые свойства пленок жидкого азота, осажденного из газовой фазы, на металлических стенках, а также на поверхности различных веществ, вносимых в резонатор.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В термокамеру 1, где располагали резонатор 2, подавали холодные пары азота по трубкам из сосуда Дьюара 3. В ряде экспериментов резонатор предварительно заполняли газообразным азотом через тонкие трубки 4 из небольшого сосуда с жидким азотом 5. Контроль температуры резонатора осуществляли термпарой 6. Точность измерений температуры около 1°С. Поток холодных паров азота регулировали электрическим током, пропускаемым через резистор-испаритель 7. Измерения параметров резонатора осуществлялись измерителем КСВ Р2-67. Измерения проведены в интервале частот 12–17 GHz. Погрешность измерений: регистрируемой мощности  $\pm 2\%$ , частоты  $\pm 0.5\%$ . Запись сигналов производилась при помощи системы сбора информации Agilent 9.

В эксперименте использован прямоугольный полуволновой резонатор с типом колебаний  $H_{101}$ , изготовленный из красной меди. Размеры резонатора: сечение  $4.3 \times 10.6$  mm, длина 13.4 mm. Связь резонатора с волноводным трактом осуществлялась через емкостные диафрагмы. Отверстие диафрагм закрывали радиопрозрачной пленкой из фторопласта толщиной 50  $\mu\text{m}$  для создания герметичности объема. В эксперименте измеряли резонансную кривую пропускания резонатора,



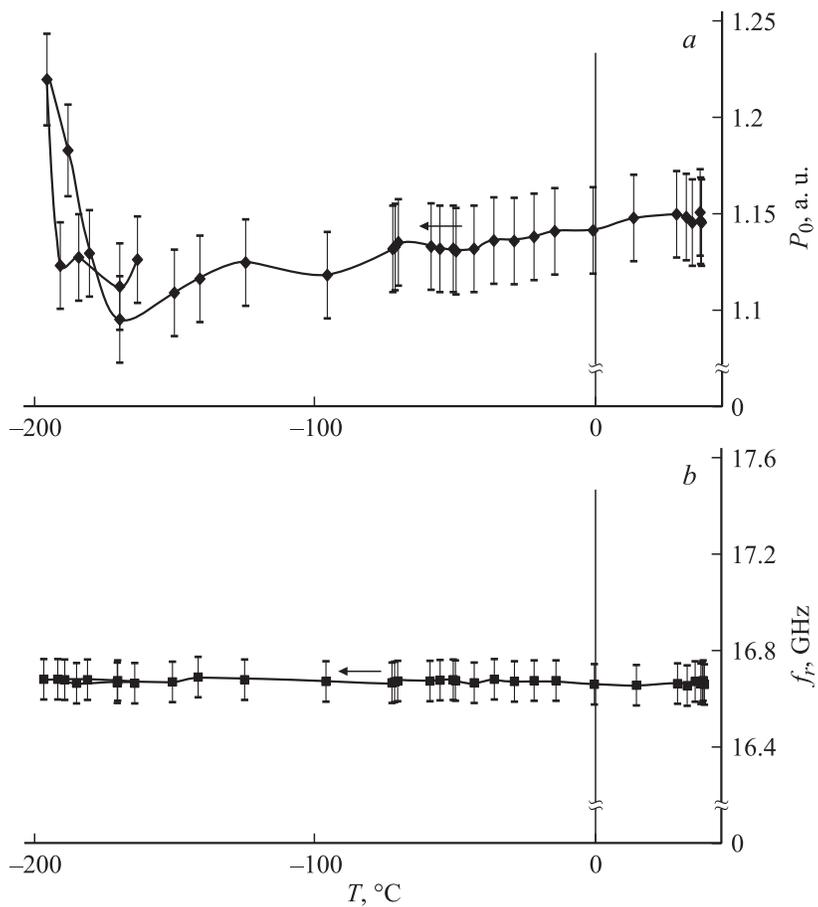
**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования микроволновых свойств резонатора, содержащего пленки жидкого азота на стенках волновода и в порах силикагеля.

по которой определяли резонансную частоту  $f_r$ , и максимальное значение проходящей мощности  $P_0$ .

Для достижения минимальной температуры резонатор предварительно охлаждали парами приблизительно до  $-150^\circ\text{C}$  и далее термокамеру заполняли жидким азотом до полного погружения в него волноводной системы. В качестве веществ, вносимых в резонатор, использовали силикагель.

Аномалии свойств пустого резонатора были выявлены при его охлаждении до температуры кипения жидкого азота. Это видно из результатов измерения максимальной мощности, проходящей через резонатор (рис. 2). Установлено возрастание проходящей мощности вблизи температуры  $-196^\circ\text{C}$  на 10% и отсутствие изменения резонансной частоты. Оценка толщины слоя жидкости дает максимальное значение порядка  $1\ \mu\text{m}$  при условии мгновенной конденсации газа, находящегося в полости резонатора.

Обнаруженный эффект можно объяснить ростом проводимости осажденных на стенки полости резонатора тонких слоев жидкости в области их контакта с медью. Рост амплитуды резонатора связывается с ростом добротности резонатора, а отсутствие сдвига частоты определяется неизменностью его размеров. Данный эффект может быть только



**Рис. 2.** Результаты измерений параметров пустого резонатора: *a* — проходящей мощности  $P_0$  на центральной частоте, *b* — резонансной частоты  $f_r$  в зависимости от изменения температуры. Стрелки указывают последовательность измерений.

в том случае, если на поверхности меди возник слой с более высокой электропроводностью.

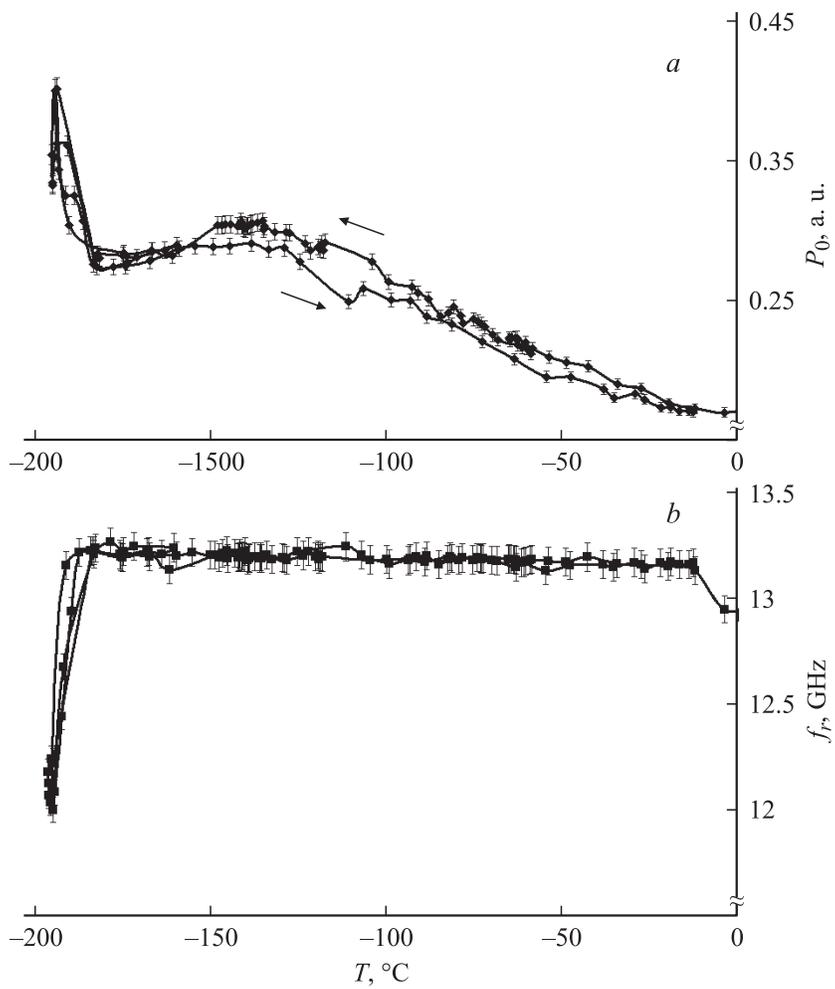
С целью выяснения возможности влияния конденсированной пленки азота на изолирующую диафрагму были проведены измерения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  —

его действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости для образцов макроскопических размеров. Действительную часть измерили по сдвигу резонансной частоты резонатора, полностью заполненного жидким азотом, ее значение оказалось равным 1.4. Измерения электромагнитных потерь, которые определяются  $\varepsilon''$ , были проведены по собственному радиотепловому излучению слоя жидкого азота в плоской кювете. Методика таких микроволновых радиометрических измерений представлена в работе [8]. Полученное значение  $\varepsilon''$  на частотах 13–14 GHz составило  $5 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом, значения диэлектрических проницаемостей макроскопических количеств жидкого азота не настолько велики, чтобы в тонком слое ( $1 \mu\text{m}$ ) изменить проводимость стенок и связь резонатора с волноводами.

При анализе результатов выполнена оценка изменения поверхностной проводимости стенок для возрастания, проходящей через резонатор мощности на 10%. Расчеты, при учете нагруженной добротности резонатора, показали, что электропроводность стенок в пределах скин-слоя должна возрасти не менее чем на порядок величины по сравнению с электропроводностью меди. Однако более точная оценка затруднена из-за отсутствия данных о толщине возникшего проводящего слоя.

Следующие эксперименты выполнены для определения толщины проводящего слоя. С этой целью в резонатор помещали пористое вещество с известными размерами пор, что давало возможность определить, действительно ли новая фаза образуется в нанометровом диапазоне толщин. В качестве такого вещества брали измельченный до размеров порядка 0.1  $\mu\text{m}$  силикагель марки КСКГ со средними размерами пор 15 nm. После заполнения резонатора силикагелем она продувалась теплым азотом в течение часа для удаления атмосферного воздуха и воды, конденсированной в порах. Результаты измерений приведены на рис. 3 в цикле охлаждение–нагревание.

Как видно из графиков, обнаруживается резкое уменьшение частоты резонатора на значение 1.2 GHz вблизи  $-196^\circ\text{C}$  при резонансной частоте 13.2 GHz. Проходящая мощность при этом возрастала на 30%. По-видимому, сдвиг частоты резонатора произошел вследствие изменения свойств среды, т.е. силикагеля, причем произошло возрастание действительной части диэлектрической проницаемости. Полагая, что диэлектрическая проницаемость изменилась за счет появления проводящих включений, и зная параметры пор силикагеля, можно определить толщину проводящих пленок в среде. Для расчетов использовали формулу Бруггемана [9] для  $\varepsilon'_e$  среды, содержащей металлические частицы



**Рис. 3.** Результаты измерений параметров резонатора при полном заполнении силикагелем КСКГ: *a* — проходящей мощности  $P_0$  на центральной частоте, *b* — резонансной частоты  $f_r$  в зависимости от изменения температуры. Вблизи  $-196^\circ\text{C}$  выполнено три цикла охлаждения—нагревание.

с объемной концентрацией  $y$ :  $\varepsilon'_e = \frac{\varepsilon'_m}{(1-y)^3}$ , где  $\varepsilon'_m$  — действительная часть диэлектрической проницаемости матрицы. Зная сдвиг частоты резонатора, находим  $y \approx 0.06$ . Для силикагеля КСКГ, выпускаемого промышленностью, объем пор  $y' = 0.28 \text{ ml/cm}^3$ . При оценке толщины проводящего слоя сравним  $y$  и  $y'$ , если известен средний диаметр пор, имеющий значение  $D = 15 \text{ nm}$ . Представим поры в виде цилиндров с проводящим слоем толщиной  $\Delta R$  на внутренней поверхности цилиндра. Легко показать, что для случая  $y \ll y'$ :  $\Delta R \approx \frac{D}{4} \frac{y}{y'}$ . После вычисления:  $\Delta R = 0.8 \text{ nm}$ . Это значение практически совпадает со значениями толщин двойных электрических слоев с высокой электропроводностью на границах сред [1,5,6].

Для подтверждения обнаруженных эффектов нами также выполнены измерения по двум другим методикам. В одной из них измеряли затухание в волноводной секции прямоугольного сечения  $23 \times 10 \text{ mm}$  и длиной  $180 \text{ mm}$ , выполненной из латуни. Проведенные эксперименты показали изменение пропускания мощности СВЧ-излучения при температуре кипения азота. Наблюдали как рост пропускаемой мощности, так и ее уменьшение. Например, в случае заполнения снегом обнаружено сильное затухание сигнала после достижения  $-196^\circ\text{C}$  до уровня мощности  $0.1$  от исходного.

Во втором эксперименте выполнили прямое измерение электрического сопротивления пленки из сусального золота толщиной  $100 \text{ nm}$  для случая взаимодействия азота с металлической поверхностью. Пленку из золота наносили на пластину из стеклопластика. При измерениях электрического сопротивления пленки золота осуществляли как непосредственное погружение ее в жидкий азот, так и помещение образца в пакет, заполненный газообразным азотом. В данном эксперименте установили, что при удалении пластины из жидкого азота происходило кратковременное уменьшение сопротивления на  $1.5\%$ . Полагая проводимость конденсированного слоя близкой к проводимости золота, получим приближенное значение толщины дополнительного проводящего слоя  $1.5 \text{ nm}$ .

Общий вывод выполненного исследования следующий. Наблюдаемые эффекты можно объяснить появлением слоя жидкого азота, имеющего высокую электропроводность, на  $1-3$  порядка превышающую проводимость меди, на границе осажденной пленки и твердой фазы. Выполненные измерения ограничены снизу температурой кипения жидкого азота, и конденсированный слой также находится в состоянии

кипения или близком к нему. Поэтому следует рассмотреть возможный механизм появления носителей заряда в кипящих слоях жидкого азота. Сильную электризацию жидкости при ее движении в диэлектрическом канале наблюдали в [10].

Таким образом, микроволновые измерения параметров резонатора выявляют возникновение проводящих структур на границе жидкость—твердое тело бесконтактным методом.

Работа выполнена при частичной поддержке Интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН № 22 и проекта РФФИ № 10-02-00088а.

## Список литературы

- [1] Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
- [2] Petrenko V., Whitworth R.W. Physics of ice. Oxford Univ. Press, 2002. 347 p.
- [3] Рыжкин И.А., Петренко В.Ф. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. В. 2 (8). С. 364–369.
- [4] Бордонский Г.С., Крылов С.Д. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 7. С. 80–85.
- [5] Korobeynikov S.M., Drozhzhin A.P., Furin G.G. et al. // IEEE 14th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. ICDL. 2002. P. 270–273.
- [6] Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitcik Yu.G. et al. // J. Physics D: Appl. Phys. 2005. V. 38. N 4. P. 915–921.
- [7] Тавгер Б.А., Демиховский В.Я. // УФН. 1968. Т. 96. В. 1. С. 61–86.
- [8] Bordonsky G.S., Krylov S.D. // IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens. 1998. V. 36. N 2. P. 678–680.
- [9] Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1982. 320 с.
- [10] Герценштейн С.Я., Монахов А.А. // Изв. РАН. Мех. жид. и газа. 2009. № 3. С. 114–119.