

УДК 621.55

АКУСТОЭЛЕКТРОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

И.Г. Симаков, Ч.Ж. Гулгенов

ACOUSTIC ELECTRONIC METHOD OF MEASUREMENT OF PARAMETERS OF NANODIMENSIONAL ADSORPTIONAL LAYERS OF A POLAR LIQUID

I.G. Simakov, Ch.Zh. Gulgenov

Продемонстрирована возможность использования поверхностных акустических волн для исследования жидкости в граничной фазе. Показано, что акустоэлектронные методы могут успешно дополнять существующие методы исследования полимолекулярной адсорбции пара, граничных слоев жидкостей и релаксационных процессов в них. Результаты исследования могут быть использованы для разработки чувствительных адсорбционных датчиков.

The possibility of use of the superficial acoustic waves for research of liquid in a boundary phase is shown. It is shown, that acoustic electronic methods can successfully supplement existing methods of research of polymolecular adsorption of steams, boundary layers of liquids and relaxational processes in them. The results of research can be used in the development of sensitive adsorbial gauges.

Жидкие прослойки между двумя твердыми фазами, а также смачивающие и адсорбционные пленки полярных жидкостей называются граничными слоями. В газовой среде, содержащей пар полярной жидкости, на поверхности твердого тела образуется адсорбционный граничный слой. Обычно структура жидкости граничного слоя отличается от структуры объемной жидкости [1, 2]. Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара этой жидкости в газовой среде и при постоянной температуре определяется изотермой адсорбции [3].

В качестве инструмента исследования процессов на поверхности твердого тела, а также для определения параметров тонких жидких слоев и твердых пленок можно использовать поверхностные акустические волны рэлеевского типа (ПАВ) [4, 5]. Настоящая работа посвящена развитию акустоэлектронного метода исследования свойств полярных жидкостей в граничной фазе, разработке метода измерения параметров наноразмерных адсорбционных слоев жидкостей.

Наиболее просто рэлеевские волны возбуждаются и регистрируются на поверхности пьезоэлектрических подложек, упругие волны в которых сопровождаются электрическими полями [4]. Энергия упругой волны сосредоточена в тонком, порядка длины волны, слое твердого тела. Электрическое поле, сопровождающее упругую волну в пьезоэлектрике, проникает в граничащую с поверхностью диэлектрическую среду также на расстояние порядка длины поверхностной волны при взаимодействии поверхности твердого тела с молекулами полярной жидкости, образующей граничный слой. В слоистой структуре, представляющей собой тонкий слой жидкости на поверхности пьезоэлектрического звукопровода, влияние слоя на параметры поверхностных акустических волн сводится к возмущениям условий распространения этих волн. Это приводит к изменению амплитуды и скорости ПАВ.

Дисперсионное уравнение условно можно разделить на части, учитывающие механическую природу возмущений A и электрическую природу B . При малой толщине жидкого слоя h по сравнению с длиной поверхностной волны λ механические и элек-

трические возмущения могут быть учтены независимо. Было получено простое выражение при условии $h \ll \lambda$, которое в линейном приближении связывает относительное изменение скорости ПАВ с нормализованной толщиной жидкого слоя [5]:

$$-\frac{\Delta V}{V} = (A + B) \frac{h}{\lambda} = \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \operatorname{tg} \theta + \frac{\pi K^2 \varepsilon_p \varepsilon_f}{(\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad (1)$$

где ρ_f и ρ_s – плотность жидкости и твердого тела соответственно; $\theta = \arccos(V_f/V_s)$ – угол, под которым звуковые волны распространяются в жидкости; V_f – скорость звука в жидкости; V_s – скорость поверхностной волны, ε_p , ε_f – относительные диэлектрические проницаемости соответственно пьезоэлектрика и жидкости, K – коэффициент электромеханической связи.

Изменению скорости ПАВ в результате механического воздействия слоя жидкости соответствует коэффициент A , выражение для которого получено из дисперсионного уравнения для системы изотропное твердое полупространство – жидкий слой [6]. Выражение для слагаемого коэффициента пропорциональности A связывает параметры упругих поверхностных волн с акустическими импедансами твердого тела и жидкости.

Слагаемое коэффициента пропорциональности B было получено с использованием импедансного метода [4, 7] из условия равенства эффективных диэлектрических проницаемостей слоя жидкости и пьезоэлектрика на межфазной границе. Выражение для B связывает коэффициент электромеханической связи пьезоэлектрика и диэлектрические характеристики адсорбированной жидкости и пьезоэлектрика с изменением скорости ПАВ.

Таким образом, относительное изменение скорости ПАВ определяется простым приближенным выражением (1). Это выражение позволяет оценить влияние физических свойств жидкости в слое на параметры рэлеевских волн. Разделение коэффициента пропорциональности на два слагаемых, учитывающих в макроскопическом понимании механические и электрические возмущения граничных условий на поверхности, дает возможность незави-

симо исследовать адсорбцию паров полярных жидкостей на поверхности как простого, так и пьезоэлектрического твердого тела.

Чтобы определить границы применимости приближенного уравнения (1), численное решение точных дисперсионных уравнений сравнивали с приближенным для различных жидкостей и пьезоэлектрических подложек. Например, при образовании на поверхности подложки (ниобат лития YZ-срезы) слоя адсорбированной воды (при температуре 20 °С) вклад в изменение скорости ПАВ механической и электрической нагрузки имеет в обоих случаях сравнимые значения ($A = 0.19468$, $B = 0.21684$) [5].

Сопоставление численных решений дисперсионных уравнений и приближенной оценки по уравнению (1) показывает, что приближенное выражение дает приемлемую точность при использовании подложек и граничных слоев с предельно возможными физическими параметрами жидкости и твердого тела. На частотах ПАВ ниже 1 ГГц уравнение (1) может быть использовано при изучении устойчивости как тонких слоев жидкостей с объемными свойствами, так и граничных слоев, сформированных в результате адсорбции.

Поскольку давление насыщенного пара над поверхностью жидкости зависит от ее температуры, то необходимое давление у поверхности твердого тела можно получить, варьируя разность температур – температуры твердого тела (следовательно, адсорбционного слоя) и температуры полярной жидкости, над которой расположена подложка. Различные значения относительного давления пара p/p_s в зоне адсорбции можно получить, поддерживая двумя термостатами разницу температур подложки и жидкости (рис. 1, а). При разнице температур до 10 °С для определения относительного давления пара приемлемо воспользоваться уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2)$$

где Q и R – теплота испарения (конденсации) и газовая постоянная полярной жидкости.

Экспериментально исследовалось взаимодействие ПАВ с водой, адсорбированной на поверхности пьезоэлектрической подложки – звукопровода. Кристалл ниобата лития с оптически полированной рабочей поверхностью YZ-срезы предварительно очищался в тлеющем разряде и помещался над поверхностью дважды дистиллированной воды в замкнутый термостатированный объем. Необходимое давление пара сообразно уравнению (2) задавалось и контролировалось с точностью 0.1 % изменением температуры дистиллированной воды T_1 и температуры подложки T_2 . Адсорбция молекул воды осуществлялась на рабочую поверхность кристалла между излучающими преобразователями. Частота ПАВ была 128 МГц.

В эксперименте использовался метод определения изменения скорости [8], основанный на интерференции ПАВ, возбуждаемых одновременно двумя излучающими преобразователями и регистрируемых третьим приемным преобразователем (рис. 1, б).

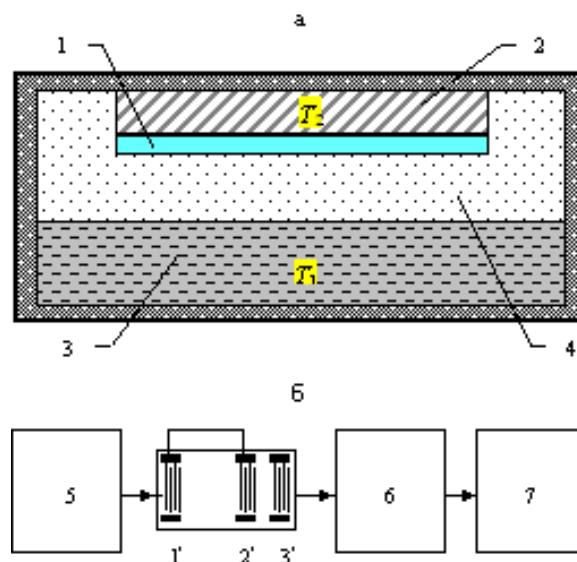


Рис. 1. Формирование граничного слоя (а) и блок-схема установки (б) для регистрации изменения скорости поверхностных акустических волн: 1 – адсорбционный слой, 2 – пьезоэлектрическая подложка, 3 – жидкость, 4 – парогазовая среда; 5 – генератор, 6 – усилитель, 7 – осциллограф, 1', 2', 3' – встречно-штыревые преобразователи.

Частоту электрического сигнала, подаваемого на излучающие преобразователи 1' и 2', настраивали таким образом, чтобы на приемном преобразователе регистрировался сигнал минимальной амплитуды. Это возможно в случае, когда волна, возбуждаемая первым преобразователем, достигая второго преобразователя, интерферирует с излучаемой им противофазной волной.

Любое изменение состояния поверхности и приповерхностной области твердого тела приведет к изменению условий распространения ПАВ, появлению сигнала на приемном преобразователе и, соответственно, к увеличению выходного сигнала, отмечаемого регистрирующим устройством. Причиной изменения условий распространения волн может стать возмущение состояния поверхности в результате адсорбции, осаждения тонких пленок, изменения давления или температуры окружающей газовой среды и т.д. Регистрируемый сигнал будет следствием изменения фазы и (или) амплитуды взаимодействующих волн.

Необходимое давление пара в зоне адсорбции можно получить двумя способами. Во-первых, поддерживая заданную температуру подложки T_2 , изменяя температуру жидкости, над которой расположена подложка T_1 . В этом случае можно получить изотерму изменения скорости ПАВ $DV/V(p/p_s)$ и, воспользовавшись выражением (1), построить изотерму адсорбции $h(p/p_s)$ пара исследуемой полярной жидкости. Таким способом были получены изотермы изменения скорости ПАВ при адсорбции влаги на поверхности ниобата лития. Изменение скорости поверхностных волн от давления пара воды имеет нелинейный характер и растет с увеличением частоты. Используемый метод позволяет уверенно регистрировать изотерму $DV/V(p/p_s)$ даже при малых значениях относительного давления пара. Однако

значения толщины адсорбционного слоя, полученные с использованием табличных данных физических параметров воды (полярной жидкости), не вполне корректны, поскольку физические свойства адсорбированной полярной жидкости отличаются от свойств объемной жидкости [1, 2].

Во-вторых, чтобы обеспечить необходимую величину относительного давления пара в зоне адсорбции, можно варьировать температуру подложки T_2 , оставляя постоянной температуру жидкости T_1 . Комплексное влияние адсорбционного слоя и вариаций температуры подложки приводит к изменению условий распространения упругих поверхностных волн. Меняются линейные размеры подложки, изменяется скорость ПАВ. Кроме того, на поверхности звукопровода формируется жидкий слой, толщина которого также зависит от температуры. Это выражается в изменении температурного коэффициента времени задержки ζ , который при отсутствии жидкого слоя имеет следующий вид:

$$\zeta = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} - \frac{1}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial T} = \alpha_t - \frac{1}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial T}. \quad (3)$$

Фактически он определяется температурным коэффициентом скорости $\partial V_s / (V_s \cdot \partial T)$ и коэффициентом теплового расширения подложки $\alpha_t = \partial L / (L \cdot \partial T)$ (L – расстояние между преобразователями). При наличии жидкого слоя скорость ПАВ зависит как от температуры подложки, так и толщины слоя адсорбированной жидкости.

В эксперименте использовалась система вода – ниобат лития. Температура воды, над поверхностью которой помещалась подложка, была 20 °С. Подложку прогревали, затем изменяли ее температуру в пределах 30–18 °С, при этом регистрировали изменение затухания и скорости ПАВ. Затухание ПАВ пропорционально толщине жидкого слоя. Характер изменения затухания свидетельствует о монотонном возрастании толщины адсорбционного слоя при понижении температуры подложки. Это продолжается вплоть до образования пленки конденсата в виде капель с объемными свойствами воды. Затухание при наличии пленки конденсата увеличивается в десятки раз.

На рис. 2. приведены температурные зависимости изменения времени задержки. Кривая 1 соответствует относительно изменению времени задержки при адсорбции влаги на поверхности ниобата лития $\Delta\tau/\tau(T, h)$. Она имеет характерный максимум при нулевом значении изменения времени задержки ($\Delta\tau = \tau - \tau_m$). Кривая 2 отвечает случаю свободной поверхности $\Delta\tau/\tau(T)$. Зависимость от температуры разностного значения $\Delta\tau/\tau(T, h) - \Delta\tau/\tau(T) = \Delta V/V$ представлена кривой 3 относительного изменения скорости ПАВ, обусловленного влиянием жидкого слоя.

При изменении температуры подложки происходит изменение времени задержки и толщины адсорбционного слоя. Скорость ПАВ в слоистой структуре также зависит от температуры подложки и толщины адсорбционного слоя.

При некоторой толщине адсорбционного слоя изменение температурного коэффициента времени за-

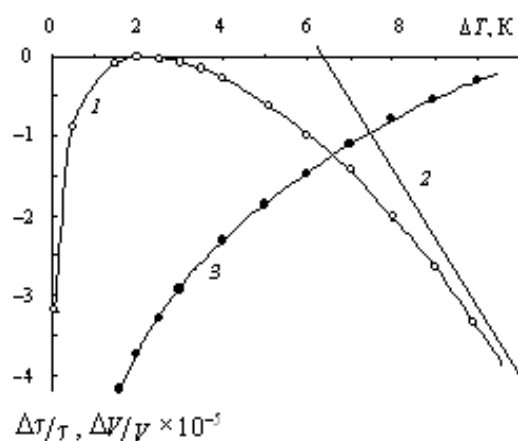


Рис. 2. Температурные зависимости относительного изменения следующих величин: 1 – времени задержки при наличии адсорбционного слоя; 2 – времени задержки при отсутствии адсорбционного слоя; 3 – скорости ПАВ под воздействием жидкого слоя.

держки самой подложки может быть скомпенсировано изменением скорости ПАВ в слоистой структуре. В результате температурный коэффициент времени задержки при температуре T_m равен нулю.

Толщину адсорбционного слоя при температуре T_m , соответствующей для подложки ниобата лития нулевому значению $\zeta(T, h) = 0$, можно определить из условия равенства температурного коэффициента времени задержки (при отсутствии слоя) и относительного изменения скорости ПАВ под воздействием слоя:

$$h_m = \frac{\lambda \Delta T \partial \tau}{\tau (A + B) \partial T} = \frac{\zeta \lambda \Delta T}{(A + B)}, \quad (4)$$

где A и B могут быть найдены из выражения (1) при температуре T_m . Значение толщины адсорбционного слоя, соответствующей при некоторой температуре T_m величине давления пара как может служить в качестве опорной точки, позволяет определить толщину слоя в других точках и прокалибровать изотерму адсорбции. Приведенный выше анализ влияния адсорбции пара воды на теплофизические параметры ПАВ вполне может быть распространен на другие полярные жидкости, образующие граничные слои на поверхности твердого тела.

Таким образом, показано, что поверхностные акустические волны могут быть использованы для исследования полимолекулярной адсорбции паров полярных жидкостей, граничных слоев этих жидкостей и их физических свойств. Наличие нулевого температурного коэффициента времени задержки в системе «адсорбированная вода – ниобат лития» является замечательным свойством рассматриваемой слоистой системы, поскольку позволяет точно определить толщину адсорбционного слоя и получить изотерму адсорбции пара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чураев Н.В. Тонкие слои жидкостей // Коллоид. журн. 1996 .Т. 58, № 6. С. 725–737.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.

3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.

4. Бирюков С.В., Гуляев Ю.В., Крылов В.В., Плесский В.П. Поверхностные акустические волны в неоднородных средах. М.: Наука, 1991. 416 с.

5. Доржин Г.Б., Симаков И.Г. Акустическое исследование адсорбированных слоев жидкостей // Акуст. журн. 2002. Т. 48, № 4. С. 499–503.

6. Викторов И.А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М.: Наука, 1981. 288 с.

7. Балакирев М.К., Гилинский И.А. Волны в пьезокристаллах. Новосибирск: Наука, 1982. С

8. Симаков И.Г., Доржин Г.Б. Определение малых изменений скорости и затухания поверхностных акустических волн // Сб. трудов XIII сессии РАО. М., 2003. Т. 1. С. 113–116.

*Отдел физических проблем БНЦ СО РАН, Улан-Удэ
lmf@ofpsrv.bsc.buryatia.ru*