

УДК 548.5.01; 538.975

## ИМПЕДАНС СИСТЕМЫ ПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ВОДА В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВОДА–ЛЕД

Ф. А. Королев, В. Г. Кытин, С. Н. Козлов

*(кафедра общей физики и молекулярной электроники;  
кафедра физики низких температур и сверхпроводимости)*

E-mail: kozlov@vega.phys.msu.ru

**Исследован импеданс системы пористый оксид алюминия – вода ( $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) в области температур от  $-10$  до  $+15^\circ\text{C}$ . Определена электрическая эквивалентная схема этой системы и выделены элементы схемы, отражающие зарядовый транспорт по заключенной в нанопорах оксида воде. Показано, что импедансная спектроскопия системы пористая твердотельная матрица – вода является чувствительным методом регистрации фазового перехода вода–лед в нанопорах.**

### Введение

Свойства низкоразмерных фрагментов воды (в микрокаплях, адсорбционных слоях или микрокапиллярах) существенно отличаются от свойств «объемной» воды [1]. В частности, температура фазового перехода вода–лед в таких фрагментах понижена по сравнению с «объемной» водой [2]. Снижение температуры фазового перехода в микрокаплях и микрокапиллярах твердотельных матриц ранее регистрировалось методами калориметрии [3, 4], ядерного магнитного резонанса [5, 6] и дифракции нейтронов [7, 8]. Однако измерения всеми этими методами не могут быть проведены на микрообъектах, а методика дифракции нейтронов требует, кроме того, реакторного излучения. В то же время известно, что электронный транспорт в жидкой и замерзшей воде характеризуется заметно отличающимися параметрами [9]. В представленной работе предложен новый метод обнаружения фазового перехода вода – лед, основанный на измерениях импеданса системы пористый оксид – адсорбированная вода. Существенно, что такие измерения могут быть проведены на малых участках пористых пленок толщиной менее 1 мкм.

### Методика эксперимента

Слои  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  с порами диаметром 20–25 и 100 нм были получены путем двухступенчатого анодирования тонкой алюминиевой фольги в электролитах двух типов: серной и щавелевой кислотах. Анодирование проводилось при температуре  $2^\circ\text{C}$  и напряжении 19–60 В. В ходе первого анодирования в результате процесса самоорганизации на поверхности формировалась система гексагонально упорядоченных пор, которая выполняла роль маски при втором анодировании. Удаление первого оксидного слоя происходило при травлении в растворе фосфорной и хромовой кислот ( $0.6 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0.15 \text{ M H}_2\text{CrO}_4$ ) при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение трех часов. После

второго анодирования, которое проводилось в тех же условиях, что и первое, окончательно формировался пористый оксид алюминия с системой упорядоченных строго ориентированных пор (рис. 1). Толщины полученных пористых слоев составляли 8–42 мкм. Роль одного из контактов выполняла алюминиевая фольга. Второй (верхний) контакт был выполнен из проводящей пасты на основе порошка  $\text{TiO}_2$  и графита. Этот контактный электрод диаметром 1 мм был пористым и легко пропускал молекулы воды. Перед измерениями образцы  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  подвергались отжигу при  $450^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 30 мин.

Для проведения измерений исследуемые образцы помещались в адсорбционно-вакуумную систему. После предварительного вакуумирования в рабочий объем напускались насыщенные пары воды, в которых образцы выдерживались до стабилизации их электрических свойств (в течение нескольких часов). Измерения импеданса проводились на автоматизированном импеданс-анализаторе HP 4192A в диапазоне частот 5 Гц–13 МГц при амплитуде возбуждающего сигнала 50 мВ. Охлаждение экспериментальных структур осуществлялось с помощью элемента Пельтье, температура контролировалась платиновым термометром сопротивления Pt 100. Исследования проводились в диапазоне температур от  $-10$  до  $+15^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны зависимости мнимой части импеданса от действительной для образцов оксида алюминия с порами диаметром 100 нм при различных температурах. Из этих и аналогичных графиков была определена электрическая эквивалентная схема, описывающая электрическое поведение исследуемых структур. Эквивалентная схема состоит из параллельно соединенных сопротивления  $R$  и элемента с постоянной фазой  $\text{CPE}_1$  и последовательно соединенного с ними элемента с постоянной фазой

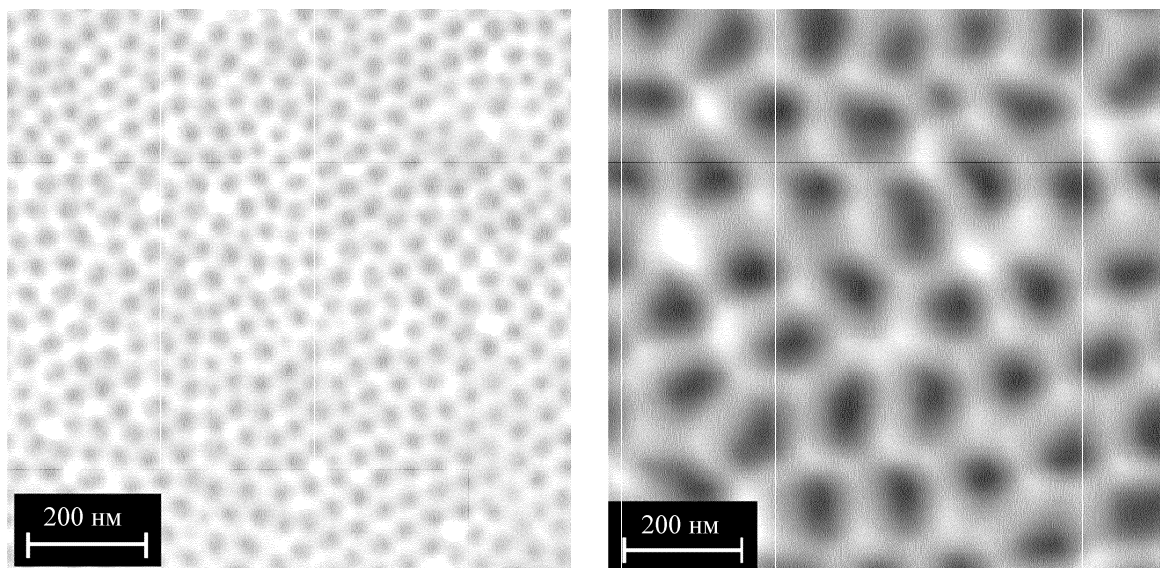


Рис. 1. Снимки поверхности образцов пор- $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметрами пор 20–25 нм (а) и 100 нм (б) в сканирующем электронном микроскопе

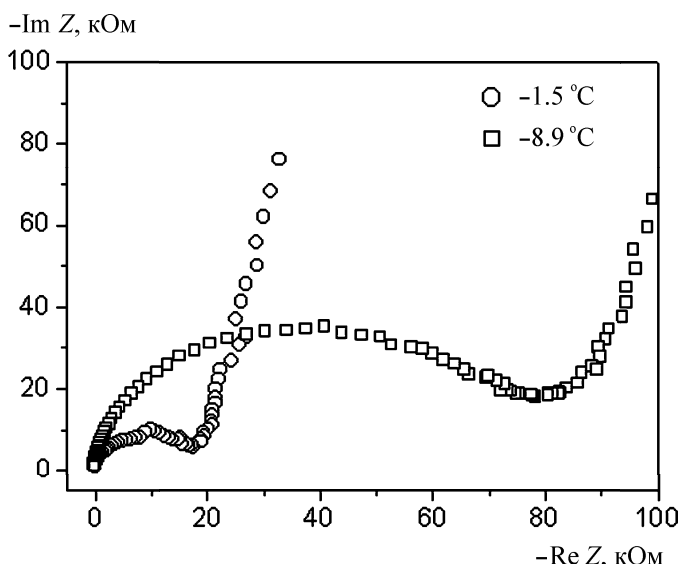


Рис. 2. Зависимости мнимой части импеданса от действительной структуры пор- $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  с диаметром пор 100 нм

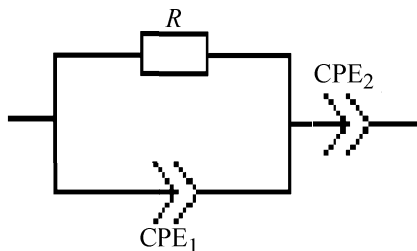


Рис. 3. Эквивалентная схема исследуемых структур

$\text{CPE}_2$  (рис. 3). Элемент с постоянной фазой вводится для описания дисперсии физических величин в гетерогенных системах [10].

На зависимостях  $-\text{Im } Z(\text{Re } Z)$  имеются две ярко выраженные области. Деформированные полуокружности в области высоких частот образует параллельная цепочка, составленная из  $R$  и  $\text{CPE}_1$ .

Сопротивление  $R$  на несколько порядков падает при напуске паров воды в рабочую ячейку, а эффективная емкость, входящая в  $\text{CPE}_1$ , при этом возрастает. Параметры  $\text{CPE}_2$  при адсорбции воды меняются значительно слабее. Это свидетельствует о том, что цепочка  $R-\text{CPE}_1$  определяет электрические свойства «объема» пористых слоев с адсорбированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

Низкочастотные «хвосты», описываемые в схеме элементом с постоянной фазой ( $\text{CPE}_2$ ), характеризуют электрические свойства плотного непористого слоя оксида алюминия. Наличие низкочастотных «хвостов» является следствием образования пространственного заряда вблизи электродов из-за миграции ионов по слою адсорбированной воды к электродам. Поскольку релаксация процесса ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах.

Из полученных в результате компьютерного моделирования значений сопротивления  $R$  были составлены температурные зависимости проводимости протонов  $G = R^{-1}$  в слоях с адсорбированной в порах водой, которые приведены на рис. 4.

В случае образца пористого оксида алюминия с диаметром пор 100 нм наблюдается скачкообразное изменение проводимости в диапазоне  $(0 \div -2)^\circ\text{C}$ . Для образца с  $d_{\text{por}} = 20-25$  нм аналогичный эффект наблюдается в интервале температур  $(-2.5 \div -5)^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые резкие изменения проводимости естественно связать с фазовым переходом вода-лед в нанопорах пористой оксидной матрицы. Оценки величины снижения температуры фазового перехода вода-лед в цилиндрических порах в соответствии с модифицированным уравнением Гиббса-Томсона [2, 11] приводят к значениям  $\Delta t \approx 1^\circ$  (для пор диаметром 100 нм) и  $\Delta t \approx 4 \div 5.5^\circ\text{C}$  (для пор диаметром 20–25 нм). Это находится в хорошем согласии с нашими экспериментальными данными.

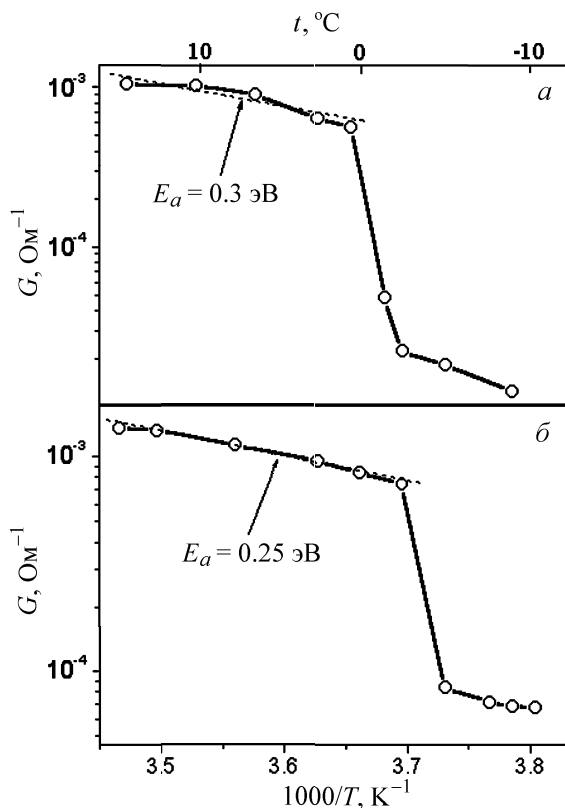


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости по адсорбированной в нанопорах оксида алюминия воде с диаметрами пор 100 нм (а) и 20–25 нм (б)

Спад проводимости пористого слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с адсорбированной водой при температурах ниже точки фазового перехода связан с тем, что для передачи протона от одной молекулы воды к другой требуется некоторый поворот молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , принимающей протон, который в «жесткой» структуре льда затруднен [12].

Как видно из рис. 4, энергия активации проводимости по заключенной в нанопоры воде находится в пределах  $0.25 \div 0.3$  эВ, что несколько меньше, чем для «объемной» воды [13]. Видимо, это связано со спецификой протонного транспорта вдоль стенок твердотельной матрицы (отметим, что энергия активации проводимости по воде, заключенной в более узкие поры, несколько меньше, чем в случае пор большего диаметра).

## Выводы

Построена электрическая эквивалентная схема структуры рог- $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ , в которой выделены элементы, связанные с объемом и контактными областями исследуемых систем. Обнаружено влияние размеров пор на процессы транспорта протонов по адсорбированной воде. Показано, что в области фазового перехода вода–лед наблюдаются достаточно резкие изменения импеданса пористого оксида с адсорбированной водой, что позволяет использовать метод импедансной спектроскопии для обнаружения фазовых переходов в пористых твердотельных матрицах с адсорбированной водой.

## Литература

1. Bellissent-Funel M.C. // Eur. Phys. J. E. 2003. **12**. P. 83.
2. Schreiber A., Ketelsen I., Findenegg G.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. **3**. P. 1185.
3. Takamuku T., Yamagami M., Wakita H. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 5370.
4. Bogdan A., Kulmala M., Avramenko N. // Phys. Rev. Lett. 1998. **81**, N 5. P. 1042.
5. Hansen E. W., Stocker M., Schmidt R. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 2195.
6. Ishizaki T., Maruyama M., Furukawa Y. et al. // J. Cryst. Growth. 1996. **163**. P. 455.
7. Bellissent-Funel M.C., Lal J., Bosio L. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 4246.
8. Baker J.M., Dore J.C., Behrens P. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 6226.
9. Эйзенберг Л., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975.
10. McDonald J.R. Impedance spectroscopy (emphasizing solid materials and systems). New York, 1988.
11. Faivre C., Bellet D., Dolino G. // Eur. Phys. J. B. 1999. **7**. P. 19.
12. Agmon N. // Isr. J. Chem. 1999. **39**. P. 493.
13. Iverson A. // J. Phys. Chem. 1964. **68**. P. 515.

Поступила в редакцию  
12.07.04