Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 5, с. 311 – 315 © 2020 г. 10 марта

Пропускание электромагнитного излучения видимого диапазона тонким слоем льда 0, конденсированного на диэлектрическую подложку

Г. С. Бордонский[1)], *А. А. Гурулев, А. О. Орлов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН, 672002 Чита, Россия

Поступила в редакцию 26 декабря 2019 г.
После переработки 28 января 2020 г.
Принята к публикации 28 января 2020 г.

Выполнены измерения пропускания электромагнитного излучения видимого диапазона через образцы из прозрачных диэлектриков с тонким слоем льда нанометровой толщины на их поверхности. Лед был получен осаждением паров воды при температуре от −170 до 0 °C. Обнаружено уменьшение интенсивности проходящего излучения на длине волны 0.52 мкм в два раза и более в зависимости от материала подложки и температуры с минимумом вблизи −23 °C. Предполагается, что эффект связан с образованием сегнетоэлектрического льда 0 и возникновением поверхностных плазмонов в высоко проводящем тонком слое на границе лед 0 – диэлектрик.

DOI: 10.31857/S0370274X20050070

Введение. В работе [1] сообщалось об экспериментальном обнаружении новой кристаллической модификации – льда 0, которая (при невысоких давлениях) образуется из переохлажденной воды при температурах ниже −23 °C. Эта модификация первоначально была найдена и исследована при компьютерном моделировании в работах [2–4]. Кристаллическая структура льда 0 является тетрагональной, в элементарной ячейке которого содержится 12 молекул воды. В [1] ее обнаружили при замораживании воды, находящейся в порах силикатных сорбентов, по особенностям электромагнитных свойств льда 0, который является сегнетоэлектриком. Сегнетоэлектрики, контактируя с диэлектриками, образуют в области контакта тонкий, порядка нанометра, слой с высокой электропроводностью [5, 6]. Из-за большой удельной площади поверхности пор сорбента, порядка сотен квадратных метров на грамм сухого вещества, достигается заметное увеличение микроволнового фактора потерь среды. Этот эффект позволил наблюдать существенное повышение коэффициента отражения микроволнового излучения от увлажненного сорбента при температуре ниже −23 °C, гистерезис низкочастотных электрических флуктуаций при циклическом изменении температуры, а также аномалии низкочастотной диэлектрической проницаемости пористых увлажненных сред [1].

В [7] был выполнен эксперимент по изучению вариаций микроволнового поглощения в ветках сосны в условиях естественных суточных изменений температуры окружающего воздуха в зимний период времени. Проведенный эксперимент показал возникновение льда 0 в ветках древесины сосны, если имеет место охлаждение до температур ниже −30 . . . −35 °C.

Возникает вопрос, при каких температурах и в каких спектральных интервалах лед 0 в наибольшей степени проявляет себя при взаимодействии с электромагнитными излучениями.

Эксперимент. Особые свойства льда 0 проявились в микроволновом диапазоне при замораживании воды в поровом пространстве непрозрачных для видимого диапазона сред [1, 7]. Поэтому была поставлена задача исследовать пропускание пленки льда 0, осажденного на прозрачный диэлектрик в области оптических частот. Однако переохладить объемную воду до температур −50 . . . −100 °C, где достаточно эффективно может образовываться лед 0, является весьма сложной задачей. Например, в [8] для получения переохлаждения до температуры −46 °C использовали капли воды микронных размеров при их испарении в вакууме на время порядка миллисекунд. Характеристики такой воды исследовали импульсным рентгеновским лазером фемтосекундной длительности.

В настоящей работе для получения тонкой пленки толщиной порядка единиц нанометра использо-

[1)]e-mail: lgc255@mail.ru

вали специальный прием конденсации водяного пара на холодную подложку из разнообразных диэлектриков: слюды, кристалла хлорида натрия и кварца.

Как ожидалось, основное влияние на отражение и рассеяние излучения играет проводящий слой толщиной 0.1 нм…1 нм на границе льда 0 и диэлектрика. Поэтому необходимо было получить образцы толщиной более 1 нм. Это было достигнуто в холодильной камере, в которой специальным режимом создавали градиент влажности. Схема установки приведена на рис. 1.

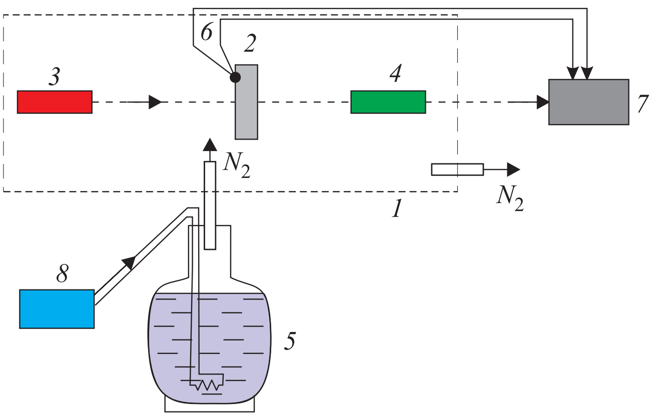

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема установки для изучения пропускания тонкой пленки льда 0; конденсированной на прозрачную диэлектрическую пластину: *1* – холодильная камера; *2* – диэлектрическая подложка с осажденным из газовой фазы льдом 0; *3* – лазер; *4* – фотодетектор с усилителем; *5* – сосуд Дьюара с жидким азотом и резистором-испарителем; *6* – термопара; *7* – система сбора информации; *8* – стабилизированный источник тока для питания испарителя

Способ получения образца в виде тонкой пленки на диэлектрической пластинке заключался в следующем. На первом этапе эксперимента в камеру (*1*) с температурой лабораторного помещения подавали с постоянной скоростью пары азота, которые заполняли объем камеры, охлаждали ее элементы и подложку (*2*). Отработанные пары выходили из камеры, одновременно увлекая во внешнее пространство находящиеся в объеме камеры пары воды. При такой схеме охлаждения в камере отсутствовали водяные пары, и отсутствовала их конденсация на подложке во все время прокачки объема установки газообразным азотом. После достижения подложкой (*2*) требуемой температуры (−150…−180 °C) начинали процесс ее нагревания путем отключения тока через испаритель. Нагревание подложки при этом происходило путем притока теплоты через стенки камеры, которую выполнили из полиэтиленовой пленки. Адсорбированные пары воды и мелкие кристаллики льда при повышении температуры, испаряясь на нагреваемых поверхностях, увеличивали абсолютную влажность на периферийных участках установки. Диффундируя в центральную часть камеры, пары конденсировались на более холодных элементах в центре, в том числе на подложке. В результате удалось получить приток пара и его конденсацию при температурах, при которых может образовываться лед 0 на исследуемой подложке, т.е. в интервале −120…0 °C. Одновременно с изменением температуры образца выполняли измерения проходящей мощности излучения с использованием фотодетектора и усилителя. Для уменьшения низкочастотных флуктуаций приемного элемента использовали синхронное детектирование принимаемого излучения. Точность измерения температуры термопарой, прижимаемой к подложке, около 1 °C.

Результаты измерений. Измерения выполнены с использованием маломощного полупроводникового лазера на длину волны 0.52 мкм. Результаты измерений представлены на рис. 2 для случая подложки

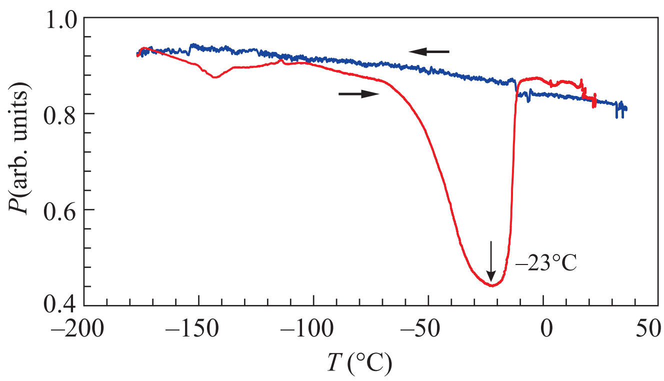

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость проходящей мощности лазерного излучения (P) через слюдяную пластинку с осажденной на ней пленкой льда от ее температуры в цикле охлаждение – нагревание. Мощность регистрируемого излучения приведена в относительных единицах

из плоского кристалла слюды. Ее толщина составляла ~ 0.2 мм. Время охлаждения при равномерной скорости подачи холодного газообразного азота составляло ~ 1 ч.

Время нагревания от −160 до +5 °C (при температуре в лабораторном помещении +20 °C) составляло ~ 1 ч. Стрелками вблизи графиков показано направление процесса изменения температуры во времени.

На рисунках 3, 4 представлены результаты измерений для случая осаждения льда 0 на пластинку из кварцевого стекла и поверхность кристалла хлорида натрия.

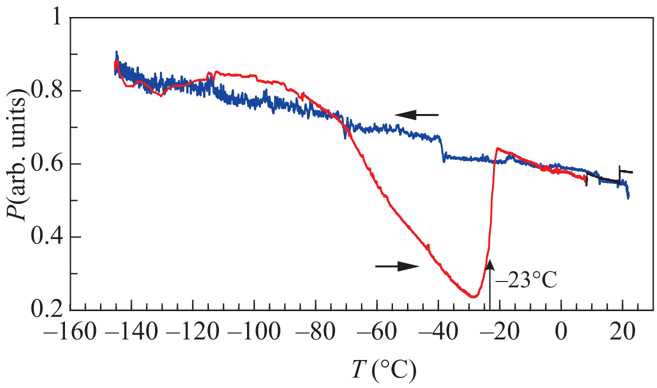

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость проходящей мощности лазерного излучения через пластинку из кварцевого стекла от ее температуры в цикле охлаждение – нагревание

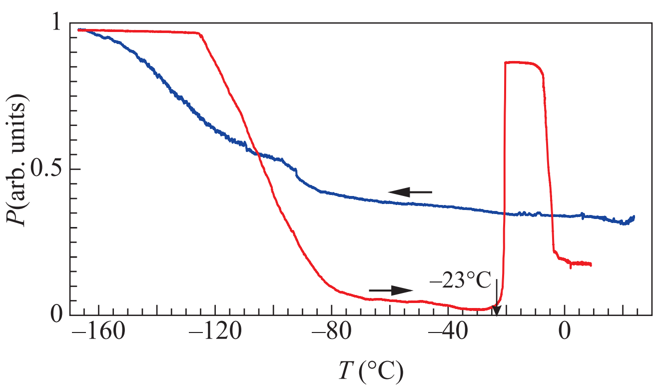

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость проходящей мощности лазерного излучения через монокристалл NaCl от температуры в цикле охлаждение – нагревание

Обсуждение результатов. Выполненные измерения показывают наличие характерного минимума прохождения излучения лазера после начала конденсации льда на подложке из различных диэлектриков, обладающих различной степенью гидрофильности. Коэффициент пропускания в области температур $-40\ldots-23\,^\circ$C понижался до значений $0.1\ldots0.5$. Этот процесс, как и предполагали, наблюдается на ветви нагревания при прекращении притока и оттока газообразного азота, что создает вблизи исследуемого образца накопление и избыточное давление паров воды, отличного от равновесного, из-за разности температуры в центре и более теплой периферии камеры.

Вывод о том, что в процессе конденсации образуется именно лед 0, следует из того наблюдаемого факта, что проходящая мощность достаточно резко возрастает выше температуры $-23\,^\circ$C для всех исследованных образцов. В этой области температуры лед 0 нестабилен и превращается в лед Ih или Ic согласно результатам [2–4].

Была выполнена грубая оценка толщины осажденной пленки льда 0 из наблюдавшегося отсутствия выраженных интерференционных изменений интенсивности прошедшего излучения. В случае тонких пленок на прозрачной подложке из-за разности их коэффициентов преломления в случае толщины пленки приблизительно в четверть длины волны должны возникать явления максимального просветления системы или, наоборот, возрастания коэффициента отражения (в зависимости от значения диэлектрической проницаемости пленки льда и подложки). Для используемой длины волны это значение с учетом влияния укорочения длины волны в среде составляет $\lambda/(4\sqrt{\varepsilon'}) \sim 100$ нм (где λ – длина волны лазера в воздухе, ε' – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости льда ~ 2.5). Поскольку сигналы вблизи $0\,^\circ$C при циклическом процессе охлаждения и нагревания совпадают в пределах одного процента, то можно ожидать, что толщина пленок не менее, чем на порядок меньше четверти волны и оказывается не более 10 нм. Это значение соответствует ожидаемой величине, при которой возникают поверхностные плазмоны [9, 10].

Также искали проводимость, которая возникает в слое на контакте льда 0 и диэлектрика. Для этого на расстоянии ~ 1 см на кварцевую пластинку прикрепляли два электрода из медной проволоки и выполняли измерение электрического сопротивления в процессе осаждения паров воды в условиях, аналогичных измерениям с лазером. В этих измерениях не было обнаружено появление сквозной проводимости. Из полученных результатов был сделан вывод, что осажденные пленки имели островковый характер на слюде и кварцевом стекле.

Имеются некоторые особенности на графиках пропускания для подложки из хлорида натрия – рис. 4. Особенность вблизи $0\,^\circ$C можно связать с появлением слоя жидкости, существенно превышающего толщину ранее осажденного слоя льда из-за процесса растворения подложки. Падение сигнала до значения порядка 0.1 от исходного вблизи $-23\,^\circ$C можно объяснить более равномерным покрытием пленки из льда 0 из-за высокой степени гидрофильности поверхности кристалла, в отличие от случаев слюдяной и кварцевой подложек.

Объяснение наблюдаемого эффекта связывается с возникновением поверхностных плазмонов в трехслойной среде с тонким слоем повышенной проводимости между двумя диэлектриками с шероховатыми поверхностями [9, 10]. Их возникновение, как известно, приводит к поглощению и рассеянию падающих излучений даже от слоев нанометровой толщины.

Однако требуется объяснить появление высоких значений плотности свободных зарядов для достижения плазменной частоты выше частоты, на которой выполнены эксперименты. Как вначале предположили авторы, используя идею работ [5, 6], появление повышенной концентрации зарядов на границе двух диэлектриков, один из которых сегнетоэлектрик, может объяснить наблюдаемый эффект. Но по выполненным оценкам из данных работы [6] возможно возрастание концентрации поверхностных зарядов на 5–6 порядков по сравнению с объемом диэлектрика (для случая контакта трансформаторного масла и титанат-бариевой керамики). Найденное значение плазменной частоты оказывается в микроволновом диапазоне (из-за большой массы заряженных частиц, образованных при диссоциации ионов).

Альтернативным объяснением обнаруженного эффекта может быть поведение островковых пленок металлов, в которых наблюдали фотопроводимость в видимой и инфракрасной областях спектра [11, 12]. В этих структурах, кроме того, была обнаружена гигантская диэлектрическая проницаемость $10^7 \ldots 10^8$, и ряд других эффектов. Фотопроводимость ранее не наблюдали в металлах, интересно то, что диэлектрическая проницаемость имела положительное значение, характерное для диэлектриков, и изменяла знак на отрицательный при наложении электрического поля. Таким образом, островковые пленки изменяют свои свойства от металлических до диэлектрических при внешних воздействиях. При этом оказалось, что значительную роль в поведении островковых пленок играет геометрический фактор. Можно предположить, что в случае пленок льда 0 появление высоких концентраций свободных электронов происходит за счет внутреннего фотоэффекта в сегнетоэлектрическом льде при облучении образцов зондирующим излучением.

Предполагается дальнейшее исследование обнаруженного эффекта в широком интервале длин волн от оптических до микроволнового диапазона для выяснения влияния пространственной организации наноскопических островков, эффектов подложки, а также интенсивности излучения.

Выводы.

1. Используемый способ циклического охлаждения – нагревания камеры при заполнении ее холодными парами азота позволил получить пленки льда 0 нанометровых толщин, выявленных при просвечивании подложек из диэлектрических материалов с осажденным льдом с использованием лазера на длину волны 0.52 мкм.

2. Из зависимостей интенсивности прошедшего излучения следует, что конденсированный лед является льдом 0, так как выше температуры $-23\,^{\circ}$C наблюдали восстановление пропускания интенсивности излучения в соответствии с теоретическими предсказаниями.

3. Коэффициент пропускания интенсивности излучения лазера уменьшается до значений $0.1 \ldots 0.5$ в зависимости от площади покрытия пленками льда поверхности подложки, что определяется степенью их гидрофильности. Этот эффект определяется тем, что на границе сегнетоэлектрического льда 0 с диэлектриком возникает высоко проводящий слой толщиной порядка нанометра. Один из предполагаемых механизмов его образования связывается с внутренним фотоэффектом в наноразмерных островковых пленках сегнетоэлектрического льда. Поглощение и рассеяние в тонком слое связано с возникновением плазмонных колебаний и резонансных явлений.

4. Обнаруженная особенность может проявиться в стратосферных и мезосферных облаках при резких понижениях температуры и осаждении паров воды в виде льда 0 на пылевых диэлектрических частицах. То же может возникать при реакциях образования воды и ее последующего замерзания на поверхности частиц при низких температурах в этих облаках.

1. Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, Письма в ЖЭТФ **105**, 483 (2017).
2. B. Slater and D. Quigley, Nature Mater. **13**, 670 (2014).
3. J. Russo, F. Romano, and Y. Tanaka, Nature Mater. **13**, 733 (2014).
4. D. Quigley, D. Alfe, and B. Slater, J. Chem. Phys. **141**, 161102 (2014).
5. S. M. Korobeynikov, A. P. Drozhzhin, G. G. Furin, V. P. Charalambakos, and D. P. Agoris, *Proc. 2002 IEEE 14th Intern. Conf. Dielectric Liquids* (2002), p. 270.
6. S. M. Korobeynikov, A. V. Melekhov, Yu. G. Soloveitchik, M. E. Royak, D. P. Agoris, and E. Pyrgioti, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 915 (2005).
7. Г. С. Бордонский, А. А. Гурулев, А. О. Орлов, С. В. Цыренжапов, Современные проблемы дистан-

ционного зондирования Земли из космоса **15**, 120 (2018).
8. J. A. Sellberg, C. Huang, T. A. McQueen et al. (Collaboration), Nature **510**, 381 (2014).
9. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*, Мир, М. (1986), 664 с.
10. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2009), 480 с.
11. А. П. Болтаев, Н. А. Пенин, А. О. Погосов, Ф. А. Пудонин, ЖЭТФ **123**, 1067 (2003).
12. A. P. Boltaev and F. A. Pudonin, Bull. Lebedev Phys. Inst. **38**, 185 (2011).