# Акустический метод исследования свойств полярных жидкостей в граничной фазе

И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН,

670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: chingisbarga@gmail.com

#### Аннотация

Показана возможность применения поверхностных акустических волн в качестве инструмента исследования жидкости в граничной фазе. Результаты исследования полимолекулярной адсорбции паров полярных жидкостей могут быть использованы для разработки чувствительных адсорбционных датчиков.

Ключевые слова: поверхностные акустические волны, граничная фаза, жидкости в граничной фазе, адсорбция.

## Acoustic Research Method for Measuring of Properties of Polar Liquids in the Boundary Conditions

## I. G. Simakov, Ch. Zh. Gulgenov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanovoy Str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: chingisbarga@gmail.com

#### Abstract

The paper presents that the surface acoustic wave can be used as a research tool of the liquid boundary phase. The results of the study on multilayer adsorption of polar vapors can be used to develop a sensitive adsorption sensors.

Keywords: surface acoustic wave, boundary phase, liquid in boundary phase, adsorption.

В газовой среде, содержащей пар полярной жидкости, на поверхности твердого тела образуется адсорбционный граничный слой. Граничными слоями называются жидкие прослойки между двумя твердыми фазами, а также, смачивающие и адсорбционные плёнки полярных жидкостей. 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 акустического 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 твёрдого 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  $\lambda$  механические и электрические 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]:

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

где  $\rho_f$  и  $\rho_s$  – 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,  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_f$  – 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 *В* было получено с использованием импедансного метода [4, 7] из условия равенства эффективных диэлектрических проницаемостей слоя жидкости и пьезоэлектрика на межфазной границе. Выражение для *В* 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 независимо 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*-среза) слоя адсорбированной воды (при температуре 20 °C) 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 °C для определения относительного давления пара приемлемо воспользоваться уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

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

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



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

Экспериментально исследовалось взаимодействие ПАВ с водой, адсорбированной на поверхности пьезоэлектрической подложки – звукопровода. Кристалл ниобата лития с оптически полированной рабочей поверхностью YZ-среза, 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 преобразователями (рис. 1 б.). 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  $T_2$ , изменять температуру жидкости, над которой расположена подложка  $T_1$ . В этом случае можно получить изотерму изменения скорости ПАВ  $\Delta V/V(p/p_s)$  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  $\Delta V/V(p/p_s)$  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  $\zeta$ , который при отсутствии жидкого слоя имеет следующий вид:

$$\zeta = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} - \frac{1}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial T} = \alpha_t - \frac{1}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial T}$$
(2)

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 относительному 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.



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

Изменение температуры подложки приводит к изменению времени задержки и толщины адсорбционного слоя. Скорость ПАВ в слоистой структуре зависит от температуры подложки и толщины адсорбционного слоя. Увеличение температуры приводит к уменьшению скорости ПАВ и

толщины адсорбционного слоя. В свою очередь, уменьшение толщины слоя приводит к возрастанию скорости ПАВ в слоистой системе. Таким образом, скорость ПАВ при нагревании звукопровода уменьшается, и одновременно увеличивается в результате уменьшения толщины адсорбционного слоя. При некоторой толщине адсорбционного слоя изменение температурного коэффициента времени задержки самой подложки может быть скомпенсировано изменением скорости ПАВ в слоистой структуре. В результате этих одновременно протекающих процессов температурный коэффициент времени задержки  $\zeta$  при температуре  $T_m$  становится равен нулю.

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

$$h_m = \frac{\lambda \cdot \Delta T \cdot \partial \tau}{\tau \cdot (A+B)\partial T} = \frac{\zeta \cdot \lambda \cdot \Delta T}{(A+B)}$$
(3)

где *А* и *В* могут быть найдены из выражения (1) при температуре *T<sub>m</sub>*.

Значение толщины адсорбционного слоя, при некоторой соответствующей температуре  $T_m$  величине давления пара, может служить в качестве опорной точки, позволяет определить толщину слоя в других точках и прокалибровать изотерму адсорбции. Рисунок 3 иллюстрирует изменение температурного коэффициента времени задержки от степени влажности (кривая *I*). Температурный коэффициент времени задержки  $\zeta$  изменяется в зависимости от давления пара. По мере роста давления пара производная  $d\zeta/d(p/p_s)$  уменьшается и проходит нулевое значение. Здесь же приведена изотерма адсорбции (зависимость  $h(p/p_s)$ , кривая 2).



Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента времени задержки (1) и толщины адсорбционного слоя (2) от относительного давления пара

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, примечательным и полезным свойством рассматриваемой слоистой системы явля-

ется наличие нулевого температурного коэффициента времени задержки в системе «адсорбированная вода – ниобат лития», поскольку позволяет точно определить толщину наноразмерного граничного слоя адсорбированной воды, получить изотерму адсорбции пара и исследовать теплофизические параметры воды в граничной фазе. Показано, что поверхностные акустические волны могут быть использованы для исследования полимолекулярной адсорбции паров полярных жидкостей, граничных слоев этих жидкостей и их физических свойств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 16-32-00599 мол\_а.

#### Литература

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.

8. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Регистрация изменения амплитуды и скорости рэлеевских волн на поверхности пьезоэлектрика // Вестник Бурятского государственного университета. Выпуск 3. Химия. Физика. 2011. С. 216–220.

УДК 546.33.34.546.65 doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-31-32

## Строение и спектроскопические свойства молибдата β'-Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

# О. Д. Чимитова<sup>1</sup>, В. В. Атучин<sup>2,3,4</sup>, Б. Г. Базаров<sup>1,5</sup>, А. С. Александровский<sup>6</sup>, А. С. Крылов<sup>6</sup>, М. С. Молокеев<sup>6</sup>, Ж. Кся<sup>7</sup>, Ж. Г. Базарова<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск,

пр. ак. Лаврентьева, 13, e-mail: atuchin@isp.nsc.ru

<sup>3</sup>Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36
 <sup>4</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
 <sup>5</sup>Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
 <sup>6</sup>Институт физики СО РАН, 660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, строение 38

<sup>7</sup>Пекинский университет науки и технологии, 100083, Китай, г. Пекин

Аннотация Орторомбический молибдат тербия, β'-Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> был получен твердофазным синтезом при T = 750-1270 K в течение 290 h. Кристаллическая структура β'-Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> уточнена методом Ритвельда в пр.гр. Pba2 с параметрами ячейки а = 10.35387(6), b = 10.38413(6) and c = 10.65695(7) Å (R<sub>B</sub> = 1.83%). Сняты спектры комбинационного рассеивания β'-Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.Спектры люминесценции измерены при 355 нм, наблюдается интенсивная полоса при 540-550нм. Ключевые слова: молибдат тербия, состав, твердофазный синтез, спектр, люминесценция.

### Composition and Spectroscopic Properties of $\beta'$ -Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Molybdate

O. D. Chimitova<sup>1</sup>, V. V. Atuchin<sup>2,3,4</sup>, B. G. Bazarov<sup>1,5</sup>, A. S. Aleksandrovsky<sup>6</sup>, A. S. Krylov<sup>6</sup>,

M. S. Molokeev<sup>6</sup>, Zhiguo Xia<sup>7</sup>, Zh. G. Bazarova<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS,

Sakhyanova Str., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia

<sup>2</sup>Laboratory of Optical Materials and Structures, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, pr. ac. Lavrentiev, 13,

Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: atuchin@isp.nsc.ru

<sup>3</sup>Functional Electronics Laboratory, Tomsk State University, pr. Lenin, 36, Tomsk 634050, Russia

<sup>4</sup>Laboratory of Semiconductor and Dielectric Materials, Pirogov Str. 2, Novosibirsk State University,

<sup>5</sup>Chemical Faculty, Buryat State University, Smolin Str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia

<sup>6</sup>Laboratory of Crystal Physics, Institute of Physics, SB RAS,

Academgorodok Str., 50, 38 building, Krasnoyarsk 660036, Russia

<sup>7</sup>School of Materials Sciences and Engineering, University of Science and Technology Beijing,

No.30 Xueyuan Road, Beijing, 100083, China

**Abstract** Orthorhombic terbium molybdate,  $\beta'$ -Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, has been fabricated by solid state synthesis at T = 750-1270 K for t = 290 h. The crystal structure of  $\beta'$ -Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> has been refined by Rietveld method in space group Pba2 with cell parameters of a = 10.35387(6), b = 10.38413(6) and c = 10.65695(7) Å (R<sub>B</sub> = 1.83%). About 40 narrow Raman lines have been observed in Raman spectrum recorded for the  $\beta'$ -Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powder sample. The luminescence spectrum of  $\beta'$ -Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> has been measured under excitation at 355 nm, and the intense photoluminiscence band at 540-550 nm has been found.

Keywords: terbium molybdate, composition, solid state synthesis, spectrum, luminescence.