

УДК 533.5 + 544.72

И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов, С. Б. Базарова

Сибирское отделение Российской академии наук (ИФМ СО РАН)

Применение поверхностных акустических волн для исследования атомно-молекулярных процессов в вакуумных системах

Рассмотрены особенности взаимодействия поверхностных акустических волн с разреженной газовой средой. Показано, что затухание поверхностных волн зависит от частоты, давления и молекулярной массы газа. Для регистрации малых изменений затухания и скорости поверхностных волн, обусловленных газовой нагрузкой, использовался интерференционный метод. Проанализирована взаимосвязь акустоэлектронных и атомно-молекулярных явлений, сопровождающих процессы адсорбции и десорбции атомов и молекул на поверхности твердого тела. Обсуждаются два типа сорбционных процессов: адсорбция и десорбция газа на твердой поверхности; адсорбция и десорбция пара. В первом процессе температура адсорбента выше температуры кипения соответствующей жидкости, во втором температура адсорбента соответствует области сосуществования пара и жидкости. Для экспериментального исследования каждого атомно-молекулярного процесса были разработаны оригинальные измерительные ячейки. Отмечены особенности использования вакуумной техники для всех исследуемых атомно-молекулярных процессов.

Адсорбция, десорбция, поверхностные акустические волны, полярные жидкости, атомно-молекулярные процессы, газовая среда, вакуум

Тепловые, упругие и атомно-молекулярные процессы в зоне локализации поверхностной энергии твердого тела тесно взаимосвязаны. Изменение концентрации атомов или молекул на поверхности твердого тела, граничащей с газовой фазой, обусловлено процессами адсорбции и десорбции. Из физических соображений ясно, что акустоэлектронные явления и атомно-молекулярные процессы на поверхности твердого тела тесно взаимосвязаны. По сравнению с существующими методами исследования, основанными на применении атомарно-чистой поверхности и сверхвысокого вакуума [1], использование поверхностных акустических волн (ПАВ) открывает новые возможности для изучения адсорбционно-десорбционных и других атомно-молекулярных процессов на поверхности твердого тела. При разработке сенсоров с различными сорбирующими покрытиями могут быть использованы результаты акустических исследований адсорбции пара или молекул газа в низком вакууме или в газовой среде [2].

Молекулы поверхности твердого тела имеют много степеней свободы, поэтому результат адсорбционного взаимодействия вне зависимости от его уровня не нарушает их теплового распределения. Образованию связи адсорбированного атома (адатома) с атомом поверхности предшествуют процессы обмена энергии, которые протекают относительно медленно [3]. Наиболее эффективен в релаксации тепловых колебаний адсорбированных атомов или молекул фононный механизм, который включает обмен энергии высокочастотных колебаний на энергию низкочастотных. Если частота колебаний адсорбированного атома попадает в диапазон колебаний атомов поверхности твердого тела, то с наибольшей вероятностью осуществляется простейший однофононный механизм релаксации. Диапазон скоростей однофононных процессов релаксации обычно составляет $10^{12} \dots 10^{13} \text{ с}^{-1}$. По мере понижения адсорбционного потенциала передача энергии протекает последовательно как двухфо-

нонный, трехфононный и четырехфононный процессы релаксации. При многофононной релаксации характерное время обмена энергии на 4–5 порядков больше, чем в случае однофононного процесса. Следовательно, переходы с более высокого уровня адсорбционного потенциала происходят с большей вероятностью и по мере спуска на дно адсорбционного потенциала скорость переходов быстро уменьшается.

При исследовании атомно-молекулярных процессов в вакуумных системах ПАВ служит удобным инструментом для изучения характеристик газов и взаимодействия газовых молекул с поверхностью твердого тела. Распространение поверхностных акустических волн вдоль границы между твердым телом и разреженной газовой средой сопровождается как затуханием вдоль направления распространения, так и изменением фазовой скорости по сравнению со скоростью рэлеевской волны в вакууме. В микроволновой области частот затухание вытекающих волн при распространении в газовой среде может приводить к значительному увеличению вносимых потерь, а анализ изменения параметров ПАВ позволяет исследовать характеристики нагружающей газовой среды.

Взаимодействие поверхностных акустических волн с газовой средой. Когда поверхность твердого тела нагружена жидкостью или газом, волны рэлеевского типа преобразуются в волны утечки, или вытекающие поверхностные волны [4]. Волны утечки – это упругие возмущения, распространяющиеся вдоль границы твердого тела и непрерывно переизлучающие энергию из твердого тела в жидкую или газовую среду. Обычно скорость звука в нагружающей среде и ее плотность меньше скорости ПАВ и плотности твердого тела. Это позволяет рассматривать влияние нагружающей среды как малое возмущение.

Если поверхность звукопровода нагружает газовая среда, параметры вытекающих волн можно установить исходя из приближенной теории. Согласно [5] затухание α , дБ/см, обусловленное газовой нагрузкой, определяется выражением

$$\alpha \approx 8.686 \left[fp / (\rho_S v^2) \right] \sqrt{\gamma M / RT}, \quad (1)$$

где M и p – молекулярная масса и давление газа; T и R – температура и универсальная газовая постоянная; f и v – частота и скорость ПАВ; $\gamma = C_p / C_V$ – отношение изобарной и изохорной теплоемкостей газа; ρ_S – плотность твердого тела.

Для определения затухания поверхностных волн в зависимости от давления газа использовался метод регистрации малых изменений затухания и скорости, основанный на интерференции ПАВ [3]. Сигнал высокой частоты с выхода генератора проходит линию задержки ПАВ и подается на вход усилителя. Наряду с этим с генератора высокой частоты на вход усилителя поступает ослабленный сигнал после аттенюатора. Прямой сигнал U_1 уменьшаем аттенюатором до значения задержанного сигнала U_2 , т. е. уравниваем. Прямой и противофазный задержанный сигналы интерферируют.

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки для измерения затухания ПАВ, обусловленного газовой средой. Сигнал с малой амплитудой, полученный в результате противофазной интерференции прямого и задержанного сигналов, усиливается и подается на вход регистрирующего устройства (например, осциллографа) с большим коэффициентом усиления. Суммарный сигнал ΔU , полученный в результате противофазной интерференции, зависит как от отношения фаз, так и от амплитуд прямого и задержанного сигналов. Равенство амплитуд обеспечивается корректировкой аттенюатора, а противофазное равновесие – подстройкой частоты ВЧ-генератора. Частота генератора подстраивается таким образом, чтобы на осциллографе регистрировался сигнал с минимальной амплитудой.

Влияние газовой среды на состояние поверхности подложки и ее приповерхностной области выражается в изменении условий распространения ПАВ. Следовательно, изменяются как скорость, так и амплитуда ПАВ, что приводит к сдвигу частоты интерференционного минимума на величину Δf . Относительное изменение скорости ПАВ можно определить из простого равенства $\Delta v / v = \Delta f / f$. Изменение затухания ПАВ можно определить аттенюатором. При малом значении изменения затухания ($\Delta U \ll U_0$) величина α , дБ/см, определяется по формуле [3]

$$\alpha = \left(\frac{20}{\ell} \right) \lg \left(1 - \frac{\Delta U}{U_0} \right),$$

где U_0 – полуамплитуда результирующего сигнала, определяемая из условия $2U_0 = U_1 + U_2$; ℓ – расстояние между центрами излучающих преобразователей.

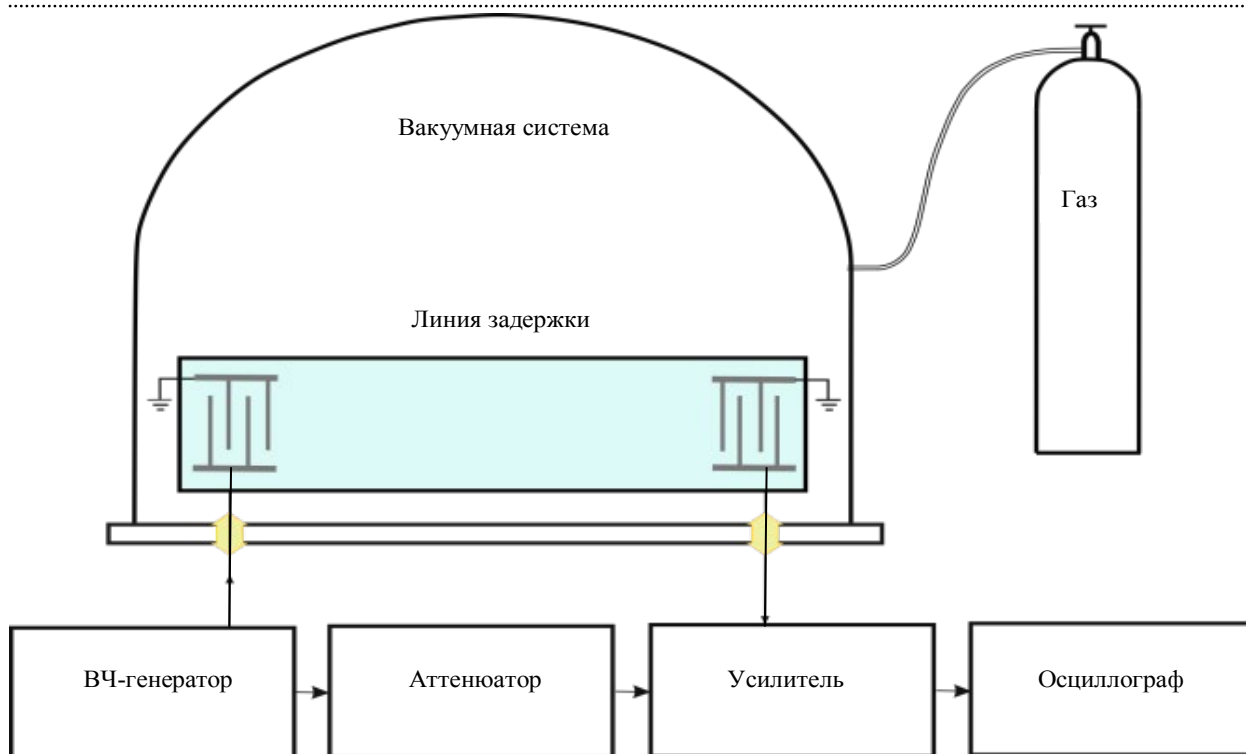


Рис. 1

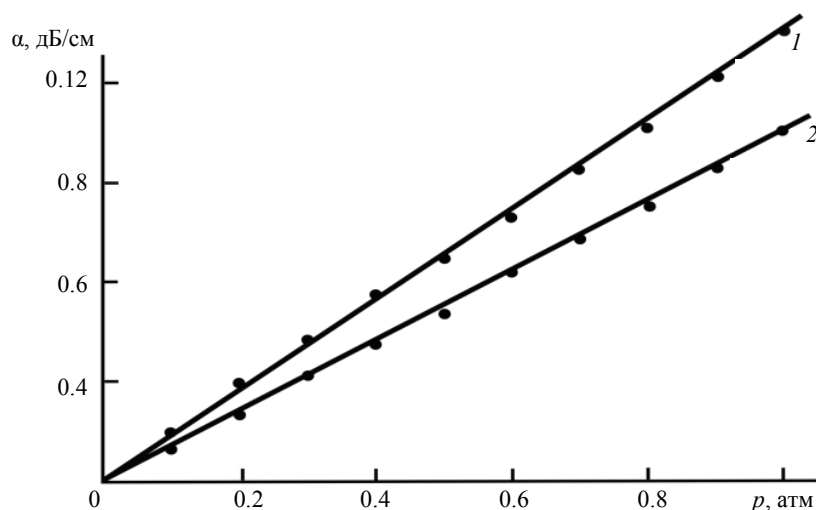


Рис. 2

В качестве пьезоэлектрических подложек использовались ниобат лития YZ -среза размером $5 \times 0.7 \times 0.1$ см и кристаллический кварц XU -среза размером $10 \times 2 \times 0.2$ см. На полированную поверхность кварца или ниобата лития с помощью термического испарения наносилась пленка алюминия толщиной 80 нм и методом механической гравировки изготавливались два встречно-штыревых ПАВ-преобразователя. Число пар электродов во встречно-штыревом преобразователе – 30 на кварцевой подложке и 10 на ниобате лития. Апертура преобразователей изменялась в пределах 50...100 длин ПАВ, а расстояние между

центрами излучающего и приемного преобразователей $\sim 3...5$ см.

Результаты измерения зависимости затухания ПАВ от давления газов: 1 – аргона и 2 – воздуха, приведены на рис. 2. Экспериментально была подтверждена линейная зависимость затухания ПАВ от частоты и давления газов. Наклон зависимости $\alpha(f)$ при распространении ПАВ в среде аргона (при давлении 1 атм и температуре 298 К) составляет $6.8 \cdot 10^{-4}$ дБ/(МГц·см). В качестве подложки применялся кварц XU -среза ($f = 200$ МГц, $T = 293$ К). Наклон кривых зависит от молекулярной массы газа. Полученные данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами [5].

Адсорбция и десорбция газа на твердой поверхности. На поверхности твердого тела, даже очищенной в тлеющем разряде и помещенной в сверхвысокий вакуум, происходит адсорбция остаточных газов. Поверхностные акустические волны вследствие высокой плотности энергии могут достаточно эффективно стимулировать десорбцию газов с поверхности звукопровода [6]. В эксперименте звукопровод помещался в вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Воспроизводимые результаты для широкого набора газов были получены при распространении ПАВ малой интенсивности в импульсном режиме.

Исследовалась зависимость десорбции от мощности ПАВ. Были изучены два случая увеличения мощности ПАВ: 1) за счет возрастания длительности импульса при неизменной частоте следования, 2) в результате увеличения амплитуды сигнала. В первом случае наблюдалась линейная зависимость скорости десорбции газа от акустической мощности. Во втором случае скорость десорбции газа возрастала по степенному закону. Экспериментальные результаты [6] могут быть интерпретированы в рамках теории акустодесорбции, развитой в [7].

В общем случае адсорбция газа на твердой поверхности может быть представлена через поверхностные избытки Гиббса Γ_i $(d\sigma)_T = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$, где σ – поверхностное натяжение на границе раздела, μ – химический потенциал [8]. Γ_i определяется числом молекул, перешедших в поверхностную фазу.

Рассмотрим распространение ПАВ по плоской поверхности звукопровода – полубесконечно-го твердого тела. Выделим в звукопроводе объем V с площадью поверхности S . Поверхностный избыток какой-либо физической величины можно определить как разность между значением этой величины при наличии поверхности и ее значением в отсутствии поверхности. При адсорбции важен избыток концентрации молекул $\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{S}$, определяемый соответствующим поверхностным избытком числа молекул N_i^σ . Если твердый адсорбент инертен по отношению к молекулам адсорбата, то слой адсорбата можно рассматривать как аналог идеального газа.

Для характеристики заданной термодинамической системы «адсорбат – адсорбент» дополнительно к температуре T и поверхностной концентрации Γ_i необходимо добавить третью основную переменную – поверхностное давление. В качестве последней выберем разность между поверхностным натяжением σ_0 чистого компонента (адсорбента) и поверхностным натяжением двухкомпонентной системы σ [3]. Для двухкомпонентной системы поверхностное натяжение – скорость уменьшения свободной энергии Гельмгольца F при увеличении площади поверхности $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{T, V, N_i^\sigma}$. Поверхностное давление на

границе «газ – твердое тело» для заданного давления газа p можно определить из данных по адсорбции, воспользовавшись уравнением Гиббса [3]

$$\sigma_0 - \sigma = -k_B T \int_{p=0}^p \Gamma_i (d \ln p), \quad (2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого компонента; k_B – постоянная Больцмана.

Рассмотрим воздействие адсорбированных молекул на параметры поверхностных акустических волн. При адсорбции происходит уменьшение свободной поверхностной энергии термодинамической системы «адсорбент–адсорбат». Это приводит к изменению упругих параметров приповерхностной решетки. Соответственно, скорость поверхностных волн v уменьшается. Используя известное универсальное соотношение для изменения частоты консервативной колебательной системы [3] и учитывая, что $v = \omega(k)/k$, получим

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{\Delta v}{v},$$

где ΔE – изменение при адсорбции полной механической энергии в выделенном объеме V ; E_0 – невозмущенное (без адсорбции) значение энергии, k – волновое число.

В выделенном объеме V звукопровода при абсолютной температуре, близкой к нулю, считаем, что разница между внутренней и свободной энергиями незначительна. В этом случае изменение полной механической энергии при адсорбции можно отождествить с изменением поверхностного натяжения $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$, следовательно $\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma}$. С учетом (2) запишем

$$\frac{\Delta v}{v} = \left(\frac{k_B T}{\sigma} \right) \int_{p=0}^p \Gamma_i (d \ln p). \quad (3)$$

Численные оценки предполагаемого изменения скорости ПАВ вследствие адсорбции дают величину $\Delta v/v \sim 10^{-6}$, что может быть измерено с точностью порядка 0.5 % [3].

Полимолекулярная адсорбция паров полярных жидкостей. Адсорбция паров полярных жидкостей на твердой поверхности приводит к формированию граничного слоя. Физические свойства полярного вещества в объемной жидкой фазе и граничном состоянии существенно отличаются. Эти модифицированные свойства граничной жидкости следует рассматривать как приобретенные под действием силового поля твердой поверхности [9].

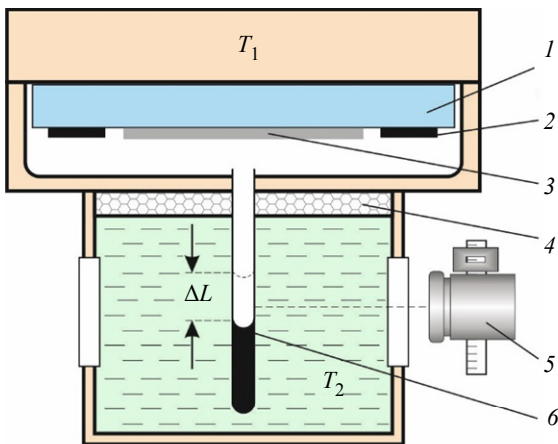


Рис. 3

Для исследования адсорбции паров жидкостей была разработана измерительная ячейка с двумя герметичными секциями. Схема измерительной ячейки для исследования адсорбции па-

ров жидкостей представлена на рис. 3. На крышке верхней секции закреплялась пьезоэлектрическая подложка 1, на которой (как на рис. 1) были сформированы ПАВ-преобразователи 2 и алюминиевая пленка 3 прямоугольной формы с площадью адсорбирующей поверхности $a \times b$. Адсорбирующая поверхность представляла собой оксидный слой алюминия на металлической пленке. Запаянный с одной стороны стеклянный капилляр с внутренним диаметром d , частично заполненный парообразующей жидкостью 6, помещался в нижнюю секцию ячейки через отверстие в теплоизолирующей тефлоновой прокладке 4. Изменение высоты столбика жидкости в капилляре ΔL при адсорбции паров фиксировали катетометром 5. Предполагалась идентичность плотностей объемной и адсорбированной жидкостей. В этом случае адсорбция может быть выражена через изменение усредненной толщины адсорбционного слоя $h = \pi d^2 \Delta L / (4ab)$.

Слой адсорбированной на твердой поверхности жидкости образуется как следствие динамического равновесия процессов адсорбции и десорбции молекул жидкости. Толщина слоя зависит от температуры и давления пара в зоне адсорбции. Параметры адсорбционного процесса можно регулировать, изменяя температуру парообразующей жидкости или температуру поверхности адсорбента. Относительное давление пара p/p_s (отношение давления пара p к давлению насыщенного пара p_s) в зоне адсорбции можно рассчитать с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса: $\ln \left(\frac{p}{p_s} \right) = \left(\frac{Q_L}{R} \right) (T_1^{-1} - T_2^{-1})$, где Q_L – скрытая теплота испарения жидкости. Изменяя

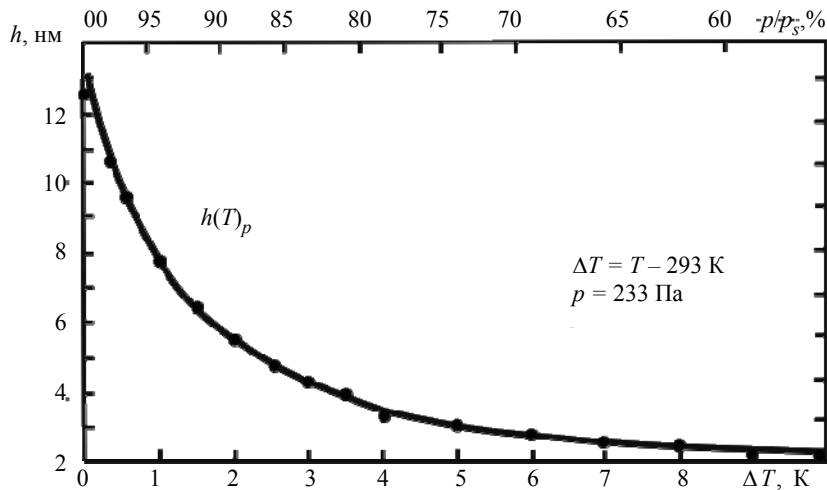


Рис. 4

температуру парообразующей жидкости T_2 и поддерживая постоянной температуру адсорбционного слоя T_1 , можно получить изотерму адсорбции $h(p/p_s)_T$. Применение поверхностных акустических волн в качестве зондирующих импульсов позволяет изучать комплекс физических свойств адсорбированной жидкости [3].

При заданной температуре парообразующей жидкости давление пара неизменно, $p = \text{const}$. Изменяя температуру адсорбента ($T_1 \geq T_2$), можно исследовать изобару адсорбции. Изобара адсорбции паров воды на поверхности оксидного слоя алюминиевой пленки $h(T)_p$ представлена на рис. 4. Чтобы исключить влияние диффузионных процессов, на время установления термодинамического равновесия в зоне адсорбции из верхней секции предварительно откачивался воздух форвакуумным насосом.

Таким образом, при взаимодействии ПАВ с газовой средой наблюдается зависимость затухания этих волн от частоты, давления и молекуляр-

ной массы газа. Высокая чувствительность к изменению давления газа позволяет использовать измерительную систему в качестве микрофона. Этот микрофон может преобразовать в электрический сигнал акустические колебания в широком диапазоне частот от инфразвука до ультразвука. Показано, что адсорбция газа на твердой поверхности сопровождается уменьшением скорости ПАВ. Получено уравнение, соответствующее этому уменьшению. Это уравнение дает возможность оценить поверхностное натяжение твердого тела на основе экспериментальных измерений изотермы адсорбции и уменьшения скорости ПАВ. Важно отметить, что при акустическом исследовании молекулярных процессов в разреженной газовой среде большое значение приобретает использование вакуумных устройств в экспериментальных установках. Способность волн Рэлея стимулировать десорбцию газов с твердой поверхности может быть интересна для дегазации плоских образцов в вакууме, когда недопустим их прогрев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surface science – An introduction / K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama // Berlin: Springer-Verlag, 2010.

2. Anisimkin V. I., Kuznetsova A. S. An acoustothermic hydrogen sensor // J. of Communications Technology and Electronics. 2017. Vol. 62, № 12. P. 1431–1433.

3. Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. Акустоэлектрические методы исследования жидкостей в граничной фазе. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2019.

4. Викторов И. А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М.: Наука, 1981.

5. Slobodnik A. J. Attenuation of microwave acoustic surface wave due to gas loading // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43, № 26. P. 2565–2568.

6. Krischer C., Lichtman D. Observation of desorption from quartz induced by surface acoustic wave // Phys. Lett. 1973. Vol. 44 A, № 2. P. 99–100.

7. Давыдов С. Ю., Марголин В. И. К теории акустодесорбции // Поверхность. 1983. № 8. С. 5–9.

8. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.

9. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.

I. G. Simakov, Ch. Zh. Gulgenov, S. B. Bazarova
Russian Academy of Sciences (IPMS SB RAS)

APPLICATION OF SURFACE ACOUSTIC WAVES TO STUDY ATOMIC-MOLECULAR PROCESSES IN VACUUM SYSTEMS

The features of the interaction of surface acoustic waves with a rarefied gas medium are considered. It is shown that the attenuation of surface waves depends on the frequency, pressure, and molecular weight of the gas. The interference method was used to register small changes in the attenuation and velocity of surface waves caused by the gas load. The relationship between acoustoelectronic and atomic-molecular phenomena accompanying the processes of adsorption and desorption of atoms and molecules on the surface of a solid is analyzed. Two types of sorption processes are discussed: adsorption and desorption of gas on a solid surface; adsorption and desorption of vapor. In the first process, the temperature of the adsorbent is higher than the boiling point of the corresponding liquid. In the second, the temperature of the adsorbent corresponds to the region of coexistence of vapor and liquid. Original measuring cells were developed for the experimental study of each atomic-molecular process. The features of the use of vacuum technology for all investigated atomic-molecular processes are noted.

Adsorption, desorption, surface acoustic waves, polar liquids, atomic-molecular processes, gaseous medium, vacuum