

СТРУКТУРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «МЕТАЛЛ-ВОДА»

Скавыш Ю.О., Лецинская А.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Петрович В.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

В работе представлены результаты исследования релаксационных процессов в деионизованной воде, подверженной влиянию электрического поля на границе раздела металл-раствор. Определена энергия активации воды, структурированной электрическим полем двойного электрического слоя.

При производстве полупроводниковых приборов и ИМС широко используются различные технологические операции, связанные с использованием деионизованной воды. В частности, промывка в воде является одной из ключевых технологических операций, связывающих предыдущие и последующие обработки, например, кремниевых пластин. Высокая «отмывающая» способность воды, а также высокая ее способность как растворителя, являются следствием двух аспектов:

- дипольный характер молекулярного строения воды;
- высокая ее диэлектрическая проницаемость.

Вместе с тем, следует иметь ввиду следующее обстоятельство [1]. На границе раздела металл-раствор или полупроводник-раствор формируется двойной электрический слой. Этот слой со стороны раствора часто называют слоем Гуи-Гельмгольца (ДЭС). Этот слой характерен тем, что в нем существуют значительные электрические поля с напряженностью многие сотни и тысячи вольт/см. Электрическое поле ДЭС неизбежно влияет на ориентацию молекул воды, имеющих дипольную структуру. Это же поле способствует не только ориентации молекул воды друг относительно друга, но и их адсорбции на границе раздела.

Направление электрического поля, во-первых, и его величина, во-вторых, определяется величиной и знаком гальвани-потенциала, возникающего на границе раздела электрод-раствор. В свою очередь, направление электрического поля и его величина зависят от разницы значений энергии Ферми в электроде, RedOx-энергии в растворе и от используемой пары: материал электрода, состав раствора.

Например, если электрическое поле ДЭС направлено вглубь раствора, то в ДЭС, в том числе, непосредственно, на границе раздела электрод-раствор, молекула воды, как диполи, будут ориентированы преимущественно так, что атомы кислорода будут ближе находится к границе раздела, нежели атомы водорода. При этом в ДЭС молекулы воды, по вполне естественным причинам, теряют часть своих степеней свободы (как поступательных, так и вращательных). Иными словами, молекулы воды в ДЭС становятся жестче связаны, чем молекулы воды, находящиеся за пределами ДЭС.

Указанные особенности изменения структуры воды за счет влияния электрического поля ДЭС неизбежно должны приводить к изменению, прежде всего, вязкости воды, а также величины ее диэлектрической проницаемости, электропроводности и иных физических и физико-химических свойств.

При выполнении экспериментальной части использовалась деионизованная вода, произведенная на ОАО «Интеграл», г. Минск. Исследования производились при нормальных условиях измерительным прибором регистратор иммитанса Е7-25 (производство ОАО «МНИПИ» г. Минска) на диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц. Основным иммитансным параметром, несущим максимальное количество информации о свойствах изучаемых объектов, является тангенс угла потерь, $\text{tg}\delta$ [2]. Возможно использование для объяснения получаемых результатов иных иммитансных параметров: добротности, угла сдвига фаз (φ), параметров параллельной и последовательной эквивалентных RC-цепей. Эти параметры несут дополнительную информацию, но в данной работе не приведены.

Для обеспечения формирования ДЭС и его электрического поля мы использовали датчики конденсаторного типа. Особенностью этих датчиков является то, что на их металлической части отсутствует слой изоляционного покрытия. Благодаря этому и формируется ДЭС. В качестве металла электродов датчика мы использовали медь, никель, цинк, нержавеющую сталь, платину. В материалах данной работы мы представили результаты регистрации $\text{tg}\delta$ только для датчика, изготовленного из платины. Эти данные, по нашему мнению, представляют предмет отдельного рассмотрения.

Использовались датчики двух конструкций:

1. Расположенные параллельно друг другу металлические пластины как одинаковой, так и разной площади. Расстояние между пластинами могло регулироваться путем установки между ними дистанционных диэлектрических шайб и могло изменяться в пределах 0,1-10 мм.
2. Спиралевидный наружный электрод, внутрь которого был вставлен штыревой электрод.

В работе [2] было показано, что численные значения $\text{tg}\delta$ не зависят ни от конструкции, ни от геометрических размеров датчика, а являются только функцией материала, из которого изготовлены электроды.

На рисунке 1 представлена зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты f при использовании датчика, изготовленного из платины. Зависимость носит ярко выраженный экстремальный характер, при этом на частоте около 700 Гц значение $\text{tg}\delta$ достигают 35 единиц. Как при увеличении, так и при уменьшении частоты значение $\text{tg}\delta$ уменьшаются. При увеличении частоты до 10^5 Гц и более численными значениями $\text{tg}\delta$, по сравнению с 35 единицами, очевидно, можно пренебречь. При понижении частоты также наблюдается уменьшение $\text{tg}\delta$, однако, использованный нами измеритель иммитанса E7-25 не позволяет «опуститься» по частоте ниже 25 Гц и «заглянуть» в эту область частот не удается. Однако это и не важно в данной работе.

Для выяснения причины очень больших значений $\text{tg}\delta$ по сравнению со значениями $\text{tg}\delta$ [2] (значение $\text{tg}\delta$ для воды примерно в 40 раз больше, чем для спиртов) было сделано следующее: осуществлена регистрация $\text{tg}\delta$ при двух значениях измерительного синусоидального напряжения: 40 мВ и 700 мВ. Это напряжение приложено между двумя электродами датчика.

Мы предполагали, что значительное значение $\text{tg}\delta$ по сравнению со спиртами в вышеупомянутой работе связаны с потерями энергии. Эти потери предположительно должны были быть обусловлены фарадеевскими процессами на границе раздела «металл-раствор»: окисление и восстановление воды из молекулярной формы (H_2O) и ее продуктов самодиссоциации (H^+ и OH^-).

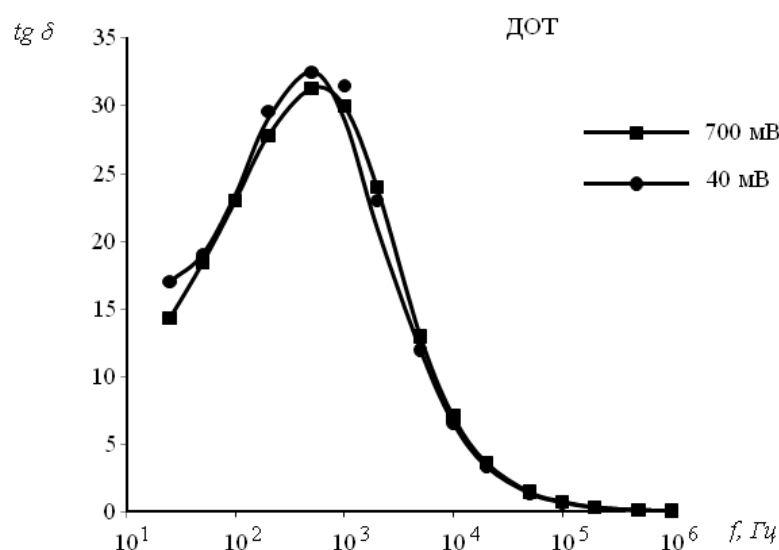


Рисунок 1 – зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты для воды при различных уровнях измерительного сигнала

Как видно из рисунка 1, величина измерительного напряжения, меняющегося почти в 20 раз, практически не оказывают влияния на зависимости $\text{tg}\delta$ от частоты: зависимости практически совпадают друг с другом, следовательно, ожидаемая роль фарадеевских процессов потерь энергии (на электролиз воды) в нашем эксперименте не выявляется.

По нашему мнению, значительное увеличение численных значений $\text{tg}\delta$ обусловлено увеличением вязкости воды в приэлектродном пространстве (ДЭС), уменьшением диэлектрической проницаемости воды в этом же электрическом слое (тем самым уменьшение реактивной энергии в датчике увеличением сопротивления водной прослойки в ДЭС).

Мы понимаем, что сделанное предположение требует проведения дополнительных и весьма прецизионных измерений, ведь речь идет о свойствах слоев воды толщиной в десятые, сотые, тысячные доли мм. Именно с размерами такого порядка сталкиваются разработчики микро- и нанoeлектронных изделий.

Таким образом, представленные выше результаты и сравнение их с результатами, например, [2], однозначно свидетельствуют о том, что ДЭС существенно изменяет энергию активации релаксационного процесса воды, находящейся в нем, по сравнению со «свободной» водой значительно изменяет многие ее электрофизические и химические свойства. В соответствии с результатами, опубликованными в [2], частоте 700 Гц на рисунке 1 соответствует энергия активации 0,54 эВ. Это значение энергии больше, чем аналогичная энергия активации для неструктурированной электрическим полем ДЭС воды (0,46 эВ).

Список использованных источников:

Цивадзе А.Ю. (ред.) Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. Монография. - Москва, ЛКИ, 2008. - 544 с.

S. A. Volchek, V. A. Petrovich, S. V. Granko, V. Yu. Serenkov and V.A. Yakovtseva Bond Energy in Nanostructured Water — World scientific publishing company, 2019