

На правах рукописи

Королев Федор Анатольевич

**ИМПЕДАНС НАНОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ  
АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА С АДСОРБИРОВАННОЙ  
ВОДОЙ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВОДА – ЛЕД**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники  
физического факультета Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор Козлов Сергей Николаевич

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Казанский Андрей Георгиевич  
  
доктор физико-математических наук  
профессор Волков Александр Александрович

**Ведущая организация:** Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова РАН

Защита состоится «23» апреля 2008 года в 15:30 на заседании  
диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном  
университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, Москва,  
Ленинские горы, МГУ, Физический факультет, ауд. \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «\_\_\_» марта 2008 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.002.01  
кандидат физико-математических наук

Т.В. Лаптинская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Вода в ограниченных пространственных областях привлекает в последние годы все возрастающее внимание исследователей. Во многих практически важных ситуациях вода оказывается заключенной в малые объемы, например, в пористых материалах, в биологических объектах (в клетках, макромолекулах), мембранах топливных элементов. Установлено, что структура и динамика воды в ограниченном пространстве претерпевают существенные изменения по сравнению с «объемной» водой, что проявляется, в частности, в процессах электрического транспорта. Системы с протонным транспортом привлекают внимание из-за аномально высокой подвижности протонов, сопоставимой с подвижностью электронов в твердых телах. Это позволяет легко выявлять протонную проводимость низкоразмерных фрагментов воды на фоне электронной проводимости твердотельной матрицы, особенно в пористых оксидных полупроводниках с низкой электронной подвижностью. Причиной высокой подвижности протонов в воде является то, что для передачи протона от одной молекулы воды к другой в жидкой воде затрачивается лишь небольшая энергия ( $\sim 0,1$  эВ) на обрыв водородных связей во второй гидратной оболочке комплекса  $H_3O^+$ .

Адсорбция воды вызывает существенные изменения электрофизических свойств пористых матриц. Так, при изменении относительной влажности от 10 до 100% сопротивление пористых слоев оксидов алюминия (por- $Al_2O_3$ ) и титана (por- $TiO_2$ ) уменьшается на 2 – 3 порядка, за счет роста ионной проводимости, а емкость увеличивается благодаря высокому значению диэлектрической проницаемости воды. Этот факт позволяет применять данные материалы в качестве базовых для создания высокочувствительных сенсоров влажности. Имеются и другие перспективы практического использования устройств, включающих в качестве активных элементов молекулы воды. Некоторые из таких устройств уже реализованы – например, протонные мембраны топливных элементов, полимерные электролиты, важную роль протонный транспорт

играет в биоэнергетике. Поэтому исследование электрофизических свойств систем нанопористая твердотельная матрица – адсорбированная вода является весьма актуальной задачей.

Помимо практических применений, нанопористые твердотельные матрицы являются удобными модельными объектами для изучения фундаментальных свойств веществ в диспергированном состоянии, в частности процессов плавления и кристаллизации низкоразмерных фрагментов воды. Понижение температур плавления и кристаллизации низкоразмерных фрагментов воды является хорошо известным явлением, которое широко изучалось методами калориметрии, ядерного магнитного резонанса, нейтронной и рентгеновской дифракции и др. Вместе с тем, в литературе имеются лишь фрагментарные данные об электрическом транспорте системы пористая матрица – адсорбированная вода в области температур вблизи фазового перехода вода – лед, когда условия переноса протонов по системе водородно-связанных молекул воды сильно изменяются.

Исследование электрических свойств системы пористый металлический оксид – адсорбированная вода на переменном токе может дать более полное представление об электрофизических свойствах таких систем, в частности, позволит выяснить роль протонного переноса в общем электрическом транспорте этой сложной системы. Также может быть предложен новый простой, неразрушающий метод регистрации фазового перехода вода – лед, основанный на изучении импеданса системы пористый оксид – вода. Существенно, что такие измерения могут быть проведены на микроразмерных участках пористых пленок.

**Цель работы** – исследование особенностей зарядового транспорта в пористом оксиде алюминия и пористом диоксиде титана с адсорбированной водой в области температур вблизи фазового перехода вода – лед, а также разработка способов регистрации фазового перехода вода – лед в низкоразмерных фрагментах воды, заключенных в нанопоры окисных полупроводников методом импедансной спектроскопии.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать изменения импеданса пористого оксида алюминия и пористого диоксида титана в процессах адсорбции и десорбции паров воды.
2. Определить электрическую эквивалентную схему, описывающую электрический транспорт структур  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{por-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в исследованном диапазоне температур и частот. Выделить элементы в эквивалентной схеме, ответственные за электрическое поведение «объема» пористых слоев с адсорбированными молекулами воды и контактов.
3. Провести исследование влияния типа пористой матрицы и размеров пор на процессы транспорта протонов по воде, заключенной в поры твердотельной матрицы.
4. Провести комплексный анализ изменения механизмов электропереноса в пористых оксидах алюминия и титана с адсорбированной водой в диапазоне температур вблизи фазового перехода вода – лед.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые проведен комплексный анализ изменения параметров протонного транспорта по адсорбированной в нанопористых оксидах алюминия и титана воде в области температур вблизи фазового перехода вода – лед.
2. Впервые зафиксировано резкое изменение действительной и мнимой составляющих импеданса системы  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  при температурах вблизи фазового перехода вода – лед.
3. Обнаружено значительное изменение энергии активации протонного транспорта по воде, заключенной в нанопористую матрицу, при фазовом переходе вода – лед.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Впервые проведенный комплексный анализ параметров, ответственных за протонный транспорт по адсорбированной в нанопористых матрицах воде в области температур вблизи фазового перехода вода – лед.

2. Новые данные об изменении импеданса воды, заключенной в микрокапилляры пористого оксида алюминия и пористого диоксида титана при фазовом переходе вода – лед.
3. Новые данные по изменению энергии активации протонного транспорта по воде, заключенной в нанопористые оксид алюминия и диоксид титана, при фазовом переходе вода – лед.

### **Апробация работы**

Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в работах [1-10] и докладывались на следующих конференциях:

X Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2003», Москва, 2003;

4-th International Conference «Porous semiconductors – science and technology», Cullera-Valencia, Spain, 2004;

Научные конференции «Ломоносовские чтения – 2004» и «Ломоносовские чтения – 2007», Москва, 2004, 2007;

X Международная конференция «Физика диэлектриков (диэлектрики – 2004)», Санкт-Петербург, 2004;

15-th IEEE International Conference on Dielectric Liquids «IEEE ICDL – 2005», Coimbra, Portugal, 2005;

3-rd International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics «MSCMP – 2006», Chisinau, Moldova, 2006.

**Практическая ценность работы** состоит в новом предложенном методе регистрации фазового перехода вода – лед по данным импедансной спектроскопии воды, заключенной в нанопористую твердотельную матрицу. Преимущество метода состоит в его технической простоте и в том, что он не предъявляет специальных требований к размерам и конфигурации исследуемых образцов. Помимо этого, информация о влиянии паров воды на электрофизические характеристики пористых оксидов алюминия и титана может оказаться полезной для создания сенсоров влажности на основе этих материалов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 197 наименований. Общий объем работы составляет 136 страниц машинописного текста, включая 63 рисунка и 5 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, показана научная новизна полученных результатов и их практическая ценность, изложены основные защищаемые положения диссертации.

**Первая глава** является обзором литературы по теме диссертационной работы. В обзоре обсуждаются механизмы протонного транспорта в воде и во льду (§ 1.1). Рассмотрены процессы взаимодействия молекул воды с поверхностью оксидов металлов (§ 1.2). Дано описание способов получения и структурных свойств пористого оксида алюминия и пористого диоксида титана (§§ 1.3, 1.4). Приведена информация о влиянии адсорбции воды на электрофизические свойства пористых структур, сенсорных свойствах пористых оксидов алюминия и титана (§ 1.5). Описаны процессы плавления и кристаллизации низкоразмерных фрагментов воды, заключенных в нанопористые твердотельные матрицы (§ 1.6). Изложены теоретические основы метода импедансной спектроскопии, рассмотрены примеры импеданса наиболее актуальных электрических цепей (§ 1.7).

**Вторая глава** посвящена методике эксперимента. Приведены способы получения используемых образцов и их параметры (§§ 2.1, 2.2). Показано устройство адсорбционно-вакуумной системы и экспериментальных ячеек для постановки образцов (§ 2.3). Изложена методика измерения импеданса, приведены технические характеристики импеданс-анализатора (§2.4). Описан метод определения численных значений параметров эквивалентных схем при помощи компьютерного моделирования (§ 2.5).

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты, полученные в работе, и их обсуждение.

Для исследования изменения протонного транспорта при фазовом переходе вода – лед в микрокапиллярах твердотельной матрицы, в первую очередь необходимо изучить влияние адсорбции паров воды на электрофизические характеристики исследуемых структур.

На рис. 1 представлены зависимости действительной части адмиттанса, характеризующей проводимость исследуемых систем, от частоты для пленок оксида алюминия с диаметрами пор ( $d_p$ ) 20-25 нм (рис. 1а) и 100 нм (рис. 1б) до и после напуска насыщенных паров воды. Данные были получены при комнатной температуре.

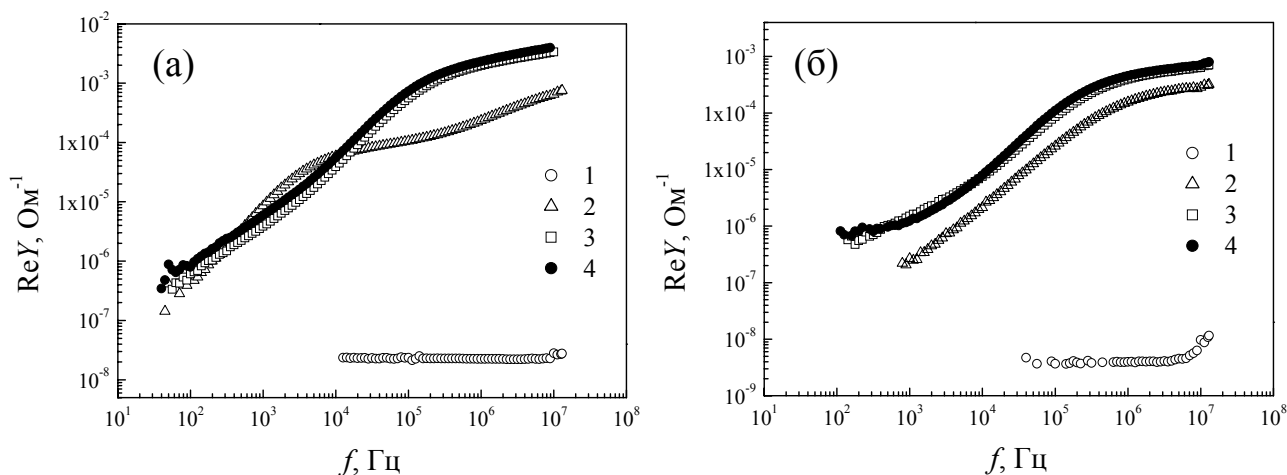


Рис. 1. Зависимость действительной части адмиттанса от частоты для образцов пор- $Al_2O_3$ . (а):  $d_p=20-25$  нм; 1 – в вакууме ( $p \sim 10^{-3}$  мм.рт.ст.); 2,3,4 – через 15 минут 3 часа и 4 часа после напуска паров воды ( $p/p_s = 1$ ), соответственно; (б):  $d_p=100$  нм; 1 – в вакууме; 2,3,4 – через 7 минут, 70 минут и 2 часа после напуска паров воды, соответственно.

Как следует из рис. 1, напуск насыщенных паров воды приводит к увеличению проводимости образцов на несколько порядков, причем изменения происходят во всем исследованном диапазоне частот. Это свидетельствует об определяющей роли адсорбированной воды в электропереносе по системе твердотельная матрица – вода в широком частотном интервале. В вакууме проводимость определяется электронной проводимостью по оксиду алюминия. Увеличение проводимости систем после адсорбции воды в пористом оксиде



целиком обусловлено появлением протонной проводимости по системе молекул воды, связанных между собой водородными связями.

Из приведенных данных видно, что основные изменения электрофизических параметров происходят достаточно быстро, в течение нескольких минут, и дальнейшее выдерживание в насыщенных парах воды не вызывает столь существенных изменений. В порах при длительном выдерживании образцов в насыщенных парах воды формируется сплошная полимолекулярная пленка адсорбированной воды. Заметим, что в процессе анодного окисления и последующего выдерживания в парах воды на поверхности пор оксида алюминия образуется большое количество гидроксильных групп, поэтому поверхность пористого оксида алюминия является гидрофильной. Этим объясняется столь быстрый характер адсорбции воды и быстрое проникновение ее вглубь пор, где происходит формирование полимолекулярной пленки физически сорбированной воды, по которой и осуществляется эффективный электрический транспорт. В первом слое физически сорбированных молекул воды, сформированном на хемосорбированном гидроксильном покрытии, молекулы воды связаны двойной водородной связью с поверхностными гидроксильными группами, поэтому молекулы воды в нем не могут свободно двигаться. В последующих физически сорбированных слоях молекулы воды формируют аморфную сетку из водородно-связанных молекул воды. Электрический транспорт в заполненных водой порах осуществляется путем передачи протона от одной молекулы воды к другой по механизму Гротгуса.

Сравнивая кинетики изменения проводимости структур при адсорбции паров воды для различных пленок пористого оксида алюминия, можно сделать вывод, что для образцов с большими диаметрами пор проникновение воды в поры происходит заметно быстрее, поскольку молекулам воды в такие поры легче проникать.

Для понимания электрофизических процессов, происходящих в пористых слоях оксида алюминия и диоксида титана с адсорбированными молекулами

воды, необходимо было определить электрическую эквивалентную схему, которая наиболее точно описывает поведение исследуемых систем. Эквивалентные схемы определялись, исходя из вида полученных в ходе экспериментов зависимостей мнимой части импеданса от действительной.

На рис. 2 показаны зависимости мнимой части импеданса от действительной для образца пористого оксида алюминия с диаметром пор 40 нм. В вакууме зависимость  $-\text{Im}Z(\text{Re}Z)$  представляет собой практически прямые линии, выходящие из начала координат и составляющие угол около  $90^\circ$  с действительной осью. Такой вид зависимостей характерен для цепи параллельно соединенных конденсатора и резистора, причем сопротивление резистора имеет весьма большое значение, а наблюдаемые зависимости являются частью полуокружностей большого радиуса.

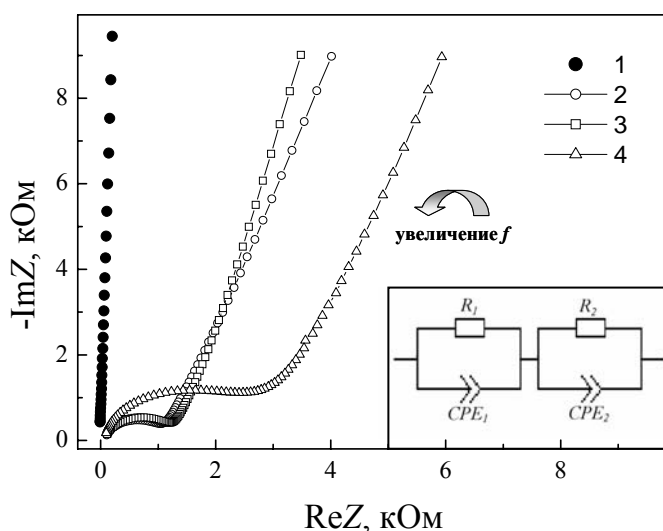


Рис. 2. Зависимости мнимой части импеданса от действительной для образца  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  ( $d_p=40$  нм) в вакууме ( $p \sim 10^{-3}$  мм.рт.ст.) при комнатной температуре (1) и при температурах  $7,8^\circ\text{C}$  (2),  $0,1^\circ\text{C}$  (3) и  $-10,7^\circ\text{C}$  (4) после выдерживания в насыщенных парах воды. На вставке показана эквивалентная схема исследуемых структур.

После выдерживания образцов в насыщенных парах воды вид зависимостей мнимой части импеданса от действительной сильно менялся. Фрагменты больших полуокружностей, которые регистрировались при

измерениях в вакууме, резко «сжимаются» при адсорбции паров воды, образуя деформированные арки в области высоких частот. Кроме того, на зависимостях мнимой части импеданса от действительной появляются низкочастотные «хвосты». Наблюдавшиеся экспериментальные зависимости для всех образцов пористого оксида алюминия и пористого диоксида титана с конденсированной водой во всем исследованном диапазоне температур хорошо описывались эквивалентной схемой, представленной на вставке к рис. 2. Схема состоит из двух последовательно соединенных параллельных цепочек сопротивления  $R$  и элемента постоянной фазы  $CPE$ .

Деформированные полуокружности в области высоких частот образует первая параллельная цепочка  $R_1 - CPE_1$ , которая определяет электрические свойства «объема» пористых слоев с адсорбированными молекулами воды. Сопротивление  $R_1$  отражает процесс зарядового транспорта по слою адсорбированной воды, а  $CPE_1$  – емкостной вклад воды. Низкочастотные «хвосты», описываемые в эквивалентной схеме второй цепочкой, характеризует электрические свойства приконтактных областей исследованных структур. Наличие низкочастотных «хвостов» является следствием образования пространственного заряда вблизи электродов из-за миграции протонов по слою адсорбированной воды к электродам. Поскольку релаксация процесса ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах. Использование в эквивалентной схеме элементов постоянной фазы  $CPE$  вместо конденсаторов необходимо для достижения наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями. Физической причиной введения элемента  $CPE$  является гетерогенность исследуемой структуры. Такая гетерогенность может быть связана, в частности, с неоднородностью адсорбционного покрытия поверхности оксида.

При понижении температуры образцов полуокружности в области высоких частот «расширяются», что свидетельствует об уменьшении протонной проводимости по адсорбированной в нанопорах воде.

Для исследования изменения характеристик электрического транспорта в ходе плавления и кристаллизации низкоразмерных фрагментов воды необходимо было получить значения параметров протонного транспорта (проводимости, параметров элемента постоянной фазы) в области температур вблизи фазового перехода вода – лед. Это было сделано подгонкой экспериментальных зависимостей мнимой части импеданса исследуемых структур от действительной, используя установленную эквивалентную схему.

На рис. 3 показаны температурные активационные зависимости проводимости  $G = R_1^{-1}$ , которые характеризуют процесс протонного транспорта по слою адсорбированной в порах образцов оксида алюминия воды.

Как видно из этих рисунков, для всех образцов наблюдаются заметные изменения наклона зависимостей проводимости от обратной температуры, которые естественно связать с фазовым переходом (переход вода – лед) сконденсированной в нанопорах оксида алюминия воды. Отметим, что температура фазового перехода вода – лед в порах диаметром 100 нм практически такая же, как для «объемной» воды, около 0 °С. Для образцов с диаметром пор 20 – 25 нм и 40 нм скачок энергии активации протонного транспорта сдвинут на 2 – 4 °С в низкотемпературную область. Для оксида алюминия с порами 10 нм температура фазового перехода оказывается существенно пониженной (около -15 °С). Расчет понижения температуры плавления низкоразмерных фрагментов воды по модифицированной формуле Гиббса–Томсона приводит к значениям температур, близким с экспериментальными. В модифицированной формуле Гиббса–Томсона радиус поры  $r$  заменяется эффективным радиусом  $(r - r_0)$ , где  $r_0$  является толщиной незамерзающего поверхностного слоя воды, прилегающего к стенкам пор ( $r_0 \approx 0,4$  нм):

$$\Delta T_m = \frac{2T_0 v_l \gamma_{sl}}{\Delta H (r - r_0)}, \quad (1)$$

где  $T_0$  – температура плавления «объемной воды»,  $v_l$  – молярный объем воды,  $\gamma_{sl}$  – поверхностная энергия границы вода/лед,  $\Delta H$  – энтальпия плавления.

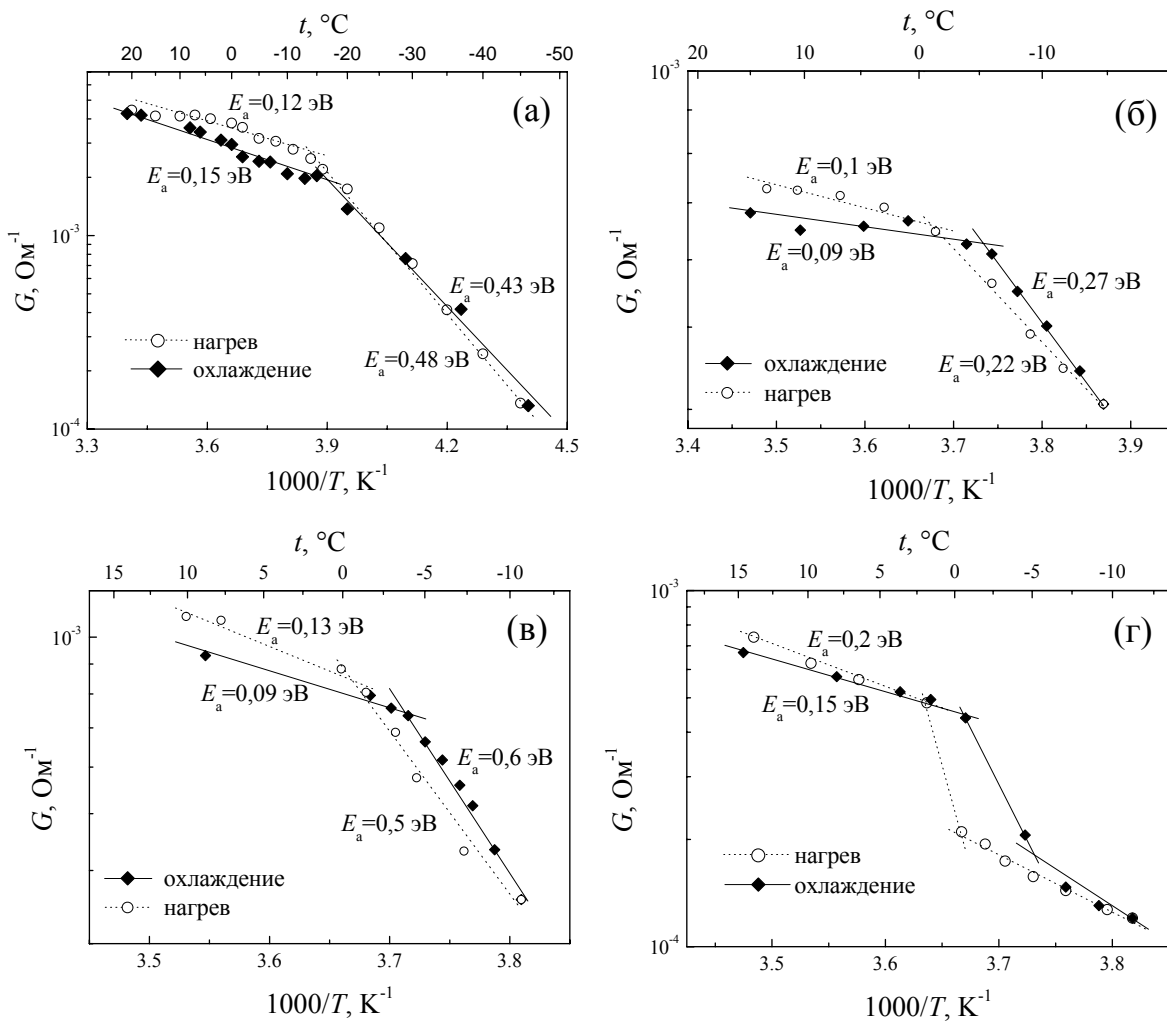


Рис. 3. Зависимость протонной проводимости по адсорбированной в нанопорах оксида алюминия воде от обратной температуры. Диаметр пор твердотельной матрицы: 10 нм (а), 20-25 нм (б), 40 нм (в) и 100 нм (г).

При температурах выше температуры фазового перехода величины энергии активации для различных образцов  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  приблизительно одинаковы ( $E_a = 0,1 - 0,15$  эВ), что близко к значению энергии активации подвижности протонов в жидкой воде и энергии одной водородной связи. Увеличение энергии активации проводимости системы  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  в области температур ниже температуры фазового перехода связано со спецификой транспорта протонов по системе связанных между собой водородными связями молекул воды. Для передачи протона от одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  к другой требуется, помимо обрыва водородных связей во второй гидратной оболочке комплекса  $\text{H}_3\text{O}^+$ , также изменение пространственной

ориентации «принимающей» протон молекулы  $H_2O$ . В жесткой структурной сетке льда соответствующий поворот молекулы воды затруднен и требует дополнительной энергии.

Поскольку составной частью процесса транспорта протонов является дипольная релаксация молекул воды, возрастание энергии активации протонного транспорта после замерзания воды в порах свидетельствует о существенном увеличении характерного времени дипольной релаксации во льду.

Для образца пористого оксида алюминия с диаметром пор 100 нм (рис. 3г) наблюдается скачкообразное изменение проводимости, и после замерзания воды в порах энергия активации протонного транспорта оказывается ниже, чем для образцов с меньшими диаметрами пор. В крупных порах может образовываться большое количество кластеров льда, и процесс переноса заряда может осуществляться путем поверхностной проводимости по границам этих гранул. Скачкообразный характер изменения проводимости может также свидетельствовать об однородности процессов плавления и кристаллизации в больших порах.

Следует отметить, что вблизи температуры фазового перехода вода – лед существенные изменения претерпевают также параметры элемента постоянной фазы. На рис. 4 показаны температурные зависимости параметра  $n$ , относящегося к первому элементу постоянной фазы и характеризующего степень неоднородности протонного транспорта в системе  $por-Al_2O_3-H_2O$ . Из них видно, что по мере приближения к температуре фазового перехода величина параметра  $n$  уменьшается, и при температуре фазового перехода вода – лед  $n$  достигает минимального значения. Это свидетельствует о том, что вблизи фазового перехода вода – лед исследуемые системы становятся наиболее неоднородными. Причиной этого является резкое уширение распределения молекул воды по временам дипольной релаксации из-за одновременного сосуществования микрокристаллических зародышей льда и жидкой фазы.

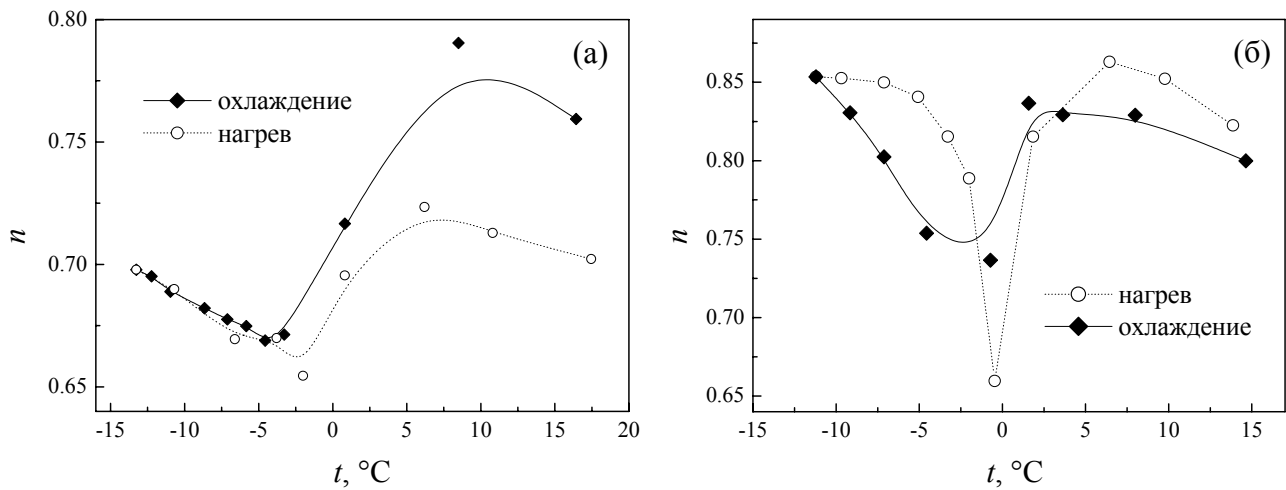


Рис. 4. Зависимость параметра  $n$  элемента постоянной фазы от температуры для структур  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  с диаметрами пор 20 – 25 нм (а) и 100 нм (б).

После завершения фазового перехода степень однородности систем увеличивается и  $n$  стремится к постоянному значению в районе 0,8 – 0,9, что наиболее ярко проявляется на образце пористого оксида алюминия с диаметром пор 100 нм. Видно также, что процесс плавления льда при нагреве происходит в более узком температурном диапазоне, чем кристаллизации воды при охлаждении, что связано с конечным временем формирования микрокристаллических зародышей льда. Для образцов с меньшими диаметрами пор зависимости параметра  $n$  от температуры более плавные из-за большего влияния гетерогенной поверхности стенок пор твердотельной матрицы.

Полученные результаты по изменениям параметров протонного транспорта систем  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  в области температур вблизи фазового перехода вода – лед можно обобщить следующей моделью. Как отмечалось выше, при фазовом переходе вода – лед происходит расширение распределения молекул воды по временам дипольной релаксации. Поскольку, в начале фазового перехода при кристаллизации требуется образование зародышей льда, а плавление происходит постепенно, начиная с поверхности, в эти периоды времени вода в порах присутствует в двух фазах – жидкой и твердой. Так как для передачи протона от одной молекулы воды к другой требуется поворот молекулы воды, принимающей протон, то одновременное наличие в порах льда

и воды приводит к разбросу времен релаксации, что и выражается в уменьшении параметра  $n$  при фазовом переходе вода – лед.

Распределение времен релаксации системы, состоящей из последовательно соединенных резистора и элемента постоянной фазы, задается следующим логнормальным распределением:

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin[(1-n)\pi]}{\cosh[n \ln(\tau/\tau_0)] - \cos[(1-n)\pi]}, \quad (2)$$

где  $\tau_0$  – время релаксации, соответствующее максимуму функции распределения. Такое распределение времен релаксации может быть описано моделью Фойгта, показанной на рис. 5. Модель представляет собой набор нескольких параллельных  $R - C$  цепочек, соединенных последовательно.

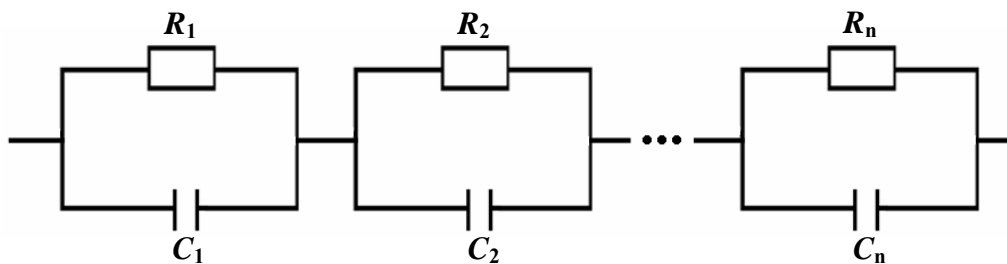


Рис. 5. Модель Фойгта для описания распределения времен релаксации.

Для описания распределения времен дипольной релаксации молекул воды, заключенных в пористую матрицу оксида алюминия, использовалась схема с девятью  $R - C$  цепочками. Каждая параллельная цепочка характеризует некоторый кластер молекул воды в порах. Такая эквивалентная схема хорошо описывала экспериментальные данные по импедансу в высокочастотной области спектра, характеризующей протонный транспорт по воде, сконденсированной в пористом оксиде алюминия. Результаты расчетов по формуле (2), а также моделирования с использованием модели Фойгта представлены на рис. 6. Из них видно, что при температуре фазового перехода вода – лед распределения времен дипольной релаксации действительно оказываются наиболее широкими.



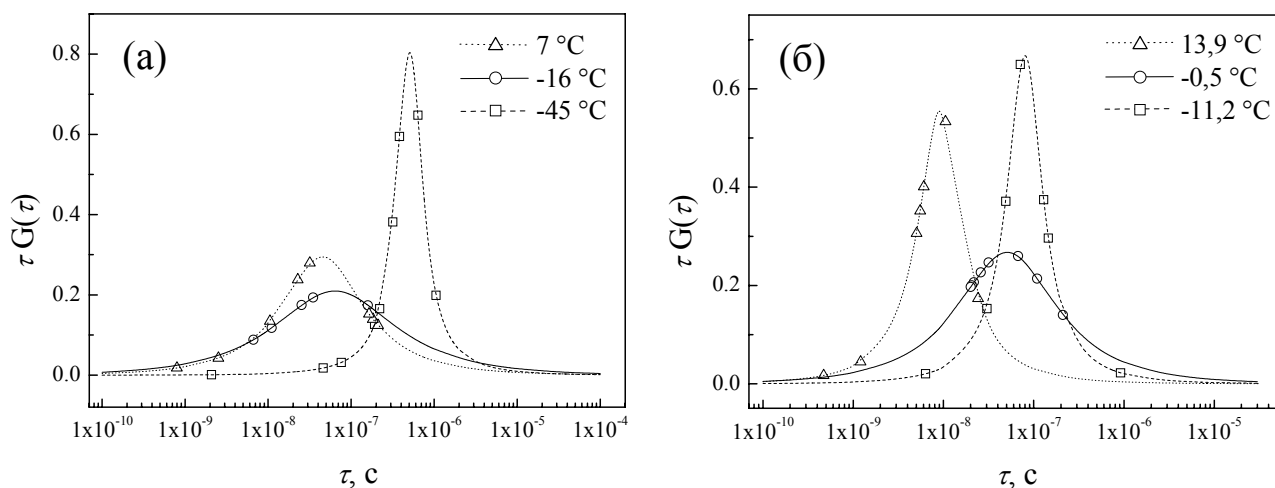


Рис 6. Распределения времен релаксации для структур  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  с диаметрами пор 10 нм (а) и 100 нм (б). Точками на графиках показаны времена релаксации, определенные из модели Фойгта.

Анализ температурной зависимости проводимости пористого оксида титана (см. рис. 7) не выявил особенностей, связанных с фазовым переходом вода – лед: энергия активации протонного транспорта остается постоянной во всем исследованном температурном диапазоне и составляет примерно 1 эВ. По-видимому, пористый  $\text{TiO}_2$  из-за большой величины диэлектрической проницаемости оказывает сильное «структурирующее» воздействие на диспергированную в нанопорах воду, что приводит к формированию менее «подвижной» сетки водородно-связанных молекул воды в порах.

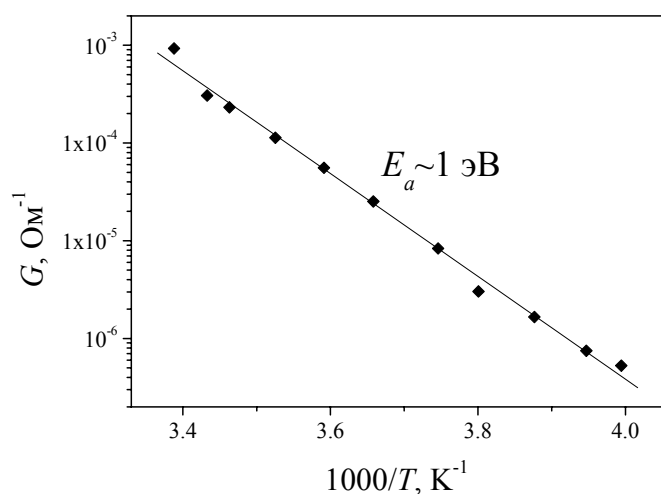


Рис. 7. Зависимость протонной проводимости по адсорбированной в нанопорах диоксида титана воде от обратной температуры. Диаметр пор твердотельной матрицы  $d_p = 16 \text{ нм}$ .

Заметим, что возможность существования сплошной ориентированной сетки водородно-связанных молекул воды на поверхности твердого тела («2D-льда») при достаточно высоких температурах (вплоть до 300 К) была доказана методами молекулярной динамики. Экспериментально строго ориентированные слои адсорбированной воды («поверхностный лед») наблюдались при комнатной температуре на поверхности слюды (мусковита) методом силовой туннельной микроскопии.

В заключительной части диссертации отдельным пунктом вынесены основные результаты и выводы работы.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Проведены комплексные исследования импеданса пористых оксидов алюминия и титана с адсорбированной в нанопорах водой в области температур вблизи фазового перехода вода – лед.
2. Установлена эквивалентная электрическая схема, описывающая электрический транспорт в системах  $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{por-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и выявлены элементы схемы, ответственные за протонную составляющую проводимости.
3. Обнаружены особенности на зависимостях от температуры параметров, характеризующих зарядовый транспорт в исследуемых структурах в области температур вблизи фазового перехода вода-лед. Установлено, что фазовый переход в образцах пористого оксида алюминия с адсорбированными молекулами воды проявляется в изменении всех параметров протонного транспорта.
4. Выявлено влияние размеров пор и типа оксида на процессы транспорта протонов по воде, заключенной в поры твердотельной матрицы. В образцах пористого оксида алюминия с меньшими диаметрами пор фазовый переход происходит при более низких температурах, а параметры элемента постоянной фазы меняются в более широком диапазоне температур. Для образца пористого диоксида титана

обнаружено сильное «структурирующее» воздействие твердотельной матрицы на адсорбированную в нанопорах воду.

5. Установлено, что энергия активации протонного транспорта по воде, заключенной в поры оксида алюминия, в области низких температур превышает в 3-4 раза энергию активации протонного транспорта при высоких температурах, что связывается с изменением дипольной релаксации молекул воды при её замерзании в порах.
6. Показано, что в области температур вблизи фазового перехода вода –лед происходит значительное уширение распределения молекул воды по временам дипольной релаксации. Предположено, что это связано с формированием большого количества микрокристаллических зародышей льда на начальном этапе процесса замерзания воды, заключенной в поры.
7. Предложен новый метод регистрации фазового перехода в микрокластерах воды, заключенных в микропористую твердотельную матрицу, основанный на исследовании импеданса систем «пористый адсорбент – вода».
8. Показано, что системы пористый оксид – вода в принципе могут использоваться для изменения сдвига фазы между напряжением и током. Кроме того, предложен способ формирования на базе пористого материала «протонного гетероперехода», в котором энергия активации протонного транспорта претерпевает скачек в области сопряжения пор различных диаметров.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. F.A. Korolev, L. Nosova, V.G. Kytin, and S.N. Kozlov “Electrical properties of porous oxides with adsorbed water” // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2005, v. 202, № 6, pp. 1096-1101.
2. Ф.А. Королев, В.Г. Кытин, С.Н. Козлов “Импеданс системы пористый оксид алюминия – вода в окрестности фазового перехода вода – лед” // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, 2005, № 4, с. 58-60.
3. Ф.А. Королев, С.Н. Козлов, А.С. Прохоров “Особенности протонного транспорта в пористом оксиде алюминия с адсорбированной водой” // *Краткие сообщения по физике ФИАН*, 2007, т.34, № 8, с. 44-49.
4. Ф.А. Королев “Импедансная спектроскопия нанопористого оксида титана с адсорбированной водой” // *Сборник тезисов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2003”*, секция “Физика”, Москва, Россия, 16 апреля, 2003, с. 263-264.
5. F.A. Korolev, L. Nosova, A. Belladi, V.G. Kytin, T. Dittrich, and S.N. Kozlov “Impedance spectroscopy of nanoporous  $Al_2O_3$  with adsorbed water” // *Extended abstracts of the 4-th international conference “Porous semiconductors – science and technology”*, Cullera-Valencia, Spain, March 14-19, 2004, pp. 432-433.
6. Ф.А. Королев, В.Г. Кытин, С.Н. Козлов “Импеданс системы «пористый оксид алюминия – вода» в области температур вблизи фазового перехода вода лед” // *Сборник расширенных тезисов докладов научной конференции “Ломоносовские чтения – 2004”*, секция физики, Москва, Россия, 19-27 апреля, 2004, с. 63-66.
7. Ф.А. Королев, В.Г. Кытин, С.Н. Козлов “Импедансная спектроскопия пористых диэлектрических пленок с адсорбированной водой” // *Материалы X международной конференции “Физика диэлектриков (диэлектрики – 2004)”*, Санкт-Петербург, Россия, 23-27 мая, 2004, с. 408-410.

8. F.A. Korolev, V.G. Kytin, and S.N. Kozlov “Impedance spectroscopy of water confined in porous dielectric matrixes” // Materials of the 15<sup>th</sup> IEEE International conference on dielectric liquids “IEEE ICDL-2005”, Coimbra, Portugal, June 26 – July 1, 2005.
9. F.A. Korolev, S.N. Kozlov. “Impedance features of porous alumina with adsorbed water” // Abstracts of the 3<sup>rd</sup> international conference on materials science and condensed matter physics “MSCMP-2006”, Chisinau, Moldova, October 3-6, 2006, p. 82.
10. Ф.А. Королев, С.Н. Козлов “Особенности импеданса пористого оксида алюминия с адсорбированной водой” // Сборник тезисов докладов научной конференции “Ломоносовские чтения – 2007”, секция физики, 16-25 апреля, 2007, с. 46-49.