

## **О возможном влиянии когерентного поля сорбированной воды на свойства твердых тел: эффекты Шоттки и Ребиндера**

С.Н. Новиков, А.И. Ермолаева, С.П. Тимошенко

*Московский институт электронной техники (Технический университет)  
Россия, 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 5, [spt@chem.miee.ru](mailto:spt@chem.miee.ru)*

(Получена 22 октября 2010; опубликована 15 января 2011)

На основании экспериментальных результатов по изменению работы выхода электрона, а также термографического анализа показано, что известный сорбционный эффект Шоттки на образцах монокристаллического кремния может быть объяснен энергией, выделяющейся при переходе метастабильной (когерентной) фазы сорбированной воды в основное состояние. Аналогичный механизм предложен для объяснения резкого снижения механической прочности на разрыв хрупких тел в присутствии паров воды (эффект Ребиндера). Об этом свидетельствуют экспериментальные результаты испытаний на прочность алюмоборосиликатного волокна при различных значениях упругости водяного пара, а также весовые изотермы адсорбции воды на стекловолкне.

Огромное количество теоретических и экспериментальных работ посвящено изучению структуры воды – самого важного и распространенного вещества на Земле. Однако, нельзя не отметить особое значение теоретических исследований 90-х годов, открывших новые горизонты в изучении этого вопроса. Речь идет о работах миланской школы, создавшей теорию «когерентной фазы воды» [1]. В прошедшие с тех пор почти два десятка лет, по-видимому, происходило осмысление новой структурной модели воды, хотя нельзя сказать, что эти революционные идеи уже «овладели научными массами». Тем не менее, все чаще появляются исследования, где используются новые представления о структуре воды. В частности, появилось значительное число работ, направленных на экспериментальное изучение надмолекулярных образований в воде [2,3]. Однако, этого нельзя сказать об исследованиях в области сорбции воды на поверхности твердых тел. Однако, поведение воды в этих процессах настолько специфично, что обычно этот вопрос рассматривается в отдельной главе монографии по адсорбции [4]. Особенностью сорбции молекул  $H_2O$  является «очень малый вклад дисперсионного взаимодействия по сравнению с вкладом полярных взаимодействий». Следствием высокой полярности молекул воды является способность к возникновению водородных связей (Н-связей) и образованию надмолекулярных структур (кластеров). Разумеется, при сорбции воды твердыми телами подобные кластеры должны быть на их поверхности [5].

Согласно квантово-электродинамической (QED) теории когерентной жидкой воды, последняя представляет собой конденсированную среду, состоящую из двух фаз: основной (некогерентной) и метастабильной (когерентной) [1]. При этом молекулы основной фазы находятся в «газообразном состоянии» и имеют более плотную упаковку. Они располагаются вокруг (и между) больших кластеров ( $\sim 750 \text{ \AA}$ ) метастабильной фазы, в которой молекулы взаимодействуют когерентно с большим классическим электромагнитным полем. Когерентная фаза построена как коллектив распределенных доменов, которые при данной температуре сохраняются, противодействуя разрушительному действию термических флуктуаций. В когерентной фазе имеет место переход из возбужденного состояния в основное при 12,06 эВ. Объем, занимаемый каждым возбужденным кластером, оказывается значительно большим, чем объем в некогерентной фазе, при этом плотность когерентной фазы может быть меньше плотности

льда. Фазовый переход между когерентной и основной фазой должен сопровождаться выделением энергии, возможно, в виде сверхизлучения Дике.

Столь радикальная точка зрения на структуру воды (достаточно строго обоснованная в работе [1]) позволяет по-новому рассмотреть механизмы некоторых эффектов, связанных с сорбцией воды на твердых телах. В настоящей работе делается попытка использовать новую точку зрения на структуру воды для объяснения механизма двух «классических» эффектов, связанных с именами Шоттки и Ребиндера, в которых ярко проявляется уникальное влияние сорбированной воды на макроскопические свойства твердых тел. В качестве основного способа исследования поверхности в настоящей работе был применен известный метод измерения работы выхода электрона [6], а также дифференциальный термоанализ (DTA).

## Результаты экспериментов и их обсуждение

### 1. Эффект Шоттки

Работа выхода электрона  $\varphi$  представляет разность между электрохимическим потенциалом  $\bar{\mu}$  электронов в объеме твердого тела и электростатическим потенциалом  $\Phi_0$  электронов в вакууме:

$$e\varphi = -\Phi_0 - \bar{\mu}$$

Откуда с точностью до заряда электрона

$$\varphi = -\Phi_0 - \bar{\mu}, \text{ где } \bar{\mu} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_e} \right)_{T,P},$$

изменение внутренней энергии системы  $G$  при постоянной температуре или давлении.

В присутствии внешнего ускоряющего поля РВЭ меньше, чем при нулевом поле. Это уменьшение  $\varphi$  известно, как эффект Шоттки. При сорбции на поверхности твердого тела молекул, обладающих значительным дипольным моментом  $\alpha$  появляется внешнее поле.

Эффект Шоттки, имеющий сорбционное происхождение, детально исследован в литературе в связи с его многочисленными практическими применениями [7]. Однако, попытки описания механизма сорбционного эффекта Шоттки в случае воды немногочисленны [8] и имеют сугубо формальный характер.

Нами были получены данные по изменению РВЭ, при сорбции воды на металлах и монокристаллическом кремнии при различных внешних воздействиях на образцы (термообработка, гидратация,  $\gamma$ -облучение). На основании этих исследований был предложен вероятный физический механизм изменения  $\varphi$  при сорбции воды на Si(100) [9], который, вкратце, заключается в следующем.

В соответствии с QED-теорией когерентной воды [1], кластеры, сорбированные на поверхности твердого тела, имеют, также как и жидкая вода, две фазы, одна из которых (когерентная) нестабильна и может переходить в основную более плотную фазу (некогерентную), выделяя некоторую энергию. Таким образом, при сорбции воды на поверхности твердого тела, последняя может получить дополнительное количество энергии, достаточное для снижения работы выхода электрона. Источником этой энергии является когерентная вода, находящаяся на поверхности. При подведении энергии (например, при повышении температуры твердого тела) происходит распад когерентных кластеров и переход сорбированной воды в основную некогерентную фазу, при этом РВЭ растет  $\varphi \rightarrow \varphi_{Si}$ .

Описанный выше гипотетический механизм эффекта Шоттки подтверждается приведенными на *рис.1* экспериментальными зависимостями  $\varphi$  от температуры

термообработки (ТО) для серии образцов Si(100), отличающихся степенью окисления поверхности (толщиной оксида  $h$ ).

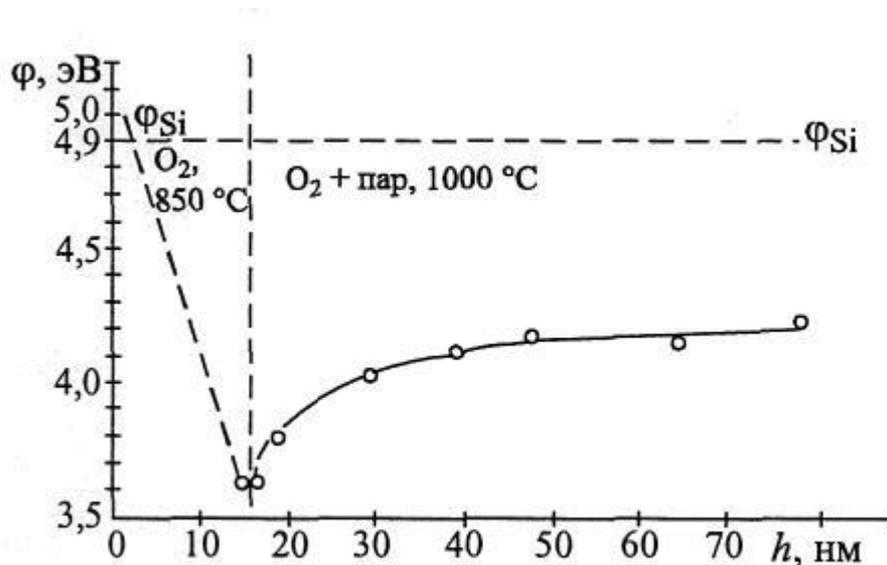


Рис. 1. Зависимость работы выхода электрона от толщины оксидных пленок на кремнии.

Из этого рисунка следует, что РВЭ исходных образцов Si, хранящихся в атмосферных условиях, обычно ниже справочного значения  $\phi_{Si}=4.9$  эВ [10]. Таким образом, зависимости  $\phi=f(t)$  представляют собой типичную картину сорбционного эффекта Шоттки на образцах Si(100). Как следует из *рис.1*, абсолютное снижение  $\phi$  существенно зависит от толщины оксидной пленки  $h$ . Вопрос о влиянии условий окисления на РВЭ Si(100) был рассмотрен авторами в [11]. При объяснении полученных результатов предполагалось, что тонкие термические пленки имеют большее количество первичных адсорбционных центров (ПАЦ), которые, сорбируя большее количество молекул  $H_2O$ , вызывают наблюдаемое снижение  $\phi$ . Однако, более обоснованным представляется другое объяснение.

Как известно, изменение РВЭ за счет сорбции молекул описывается формулой Гельмгольца [12]

$$\Delta\phi = 4\pi\epsilon N\cos\alpha, \quad (1)$$

где  $N$  – число частиц, сорбция которых обусловила изменение РВЭ,  $\epsilon$  – дипольный момент сорбированных частиц (в случае молекулярной  $H_2O$  при обычной температуре  $\epsilon=1.83\cdot 10^{-18}$  CGSE);  $\alpha$  – угол наклона плоскости сорбированных диполей к поверхности, обычно принимаемый  $\cong 60^\circ$  [7].

Как следует из (1), изменение  $\Delta\phi$  может происходить не только за счет числа сорбирующихся частиц  $N$ , а также вследствие изменений их дипольного момента.

Представляется, что такое предположение является обоснованным, поскольку на поверхности имеют место надмолекулярные образования (кластеры), эффективный дипольный момент которых ( $\epsilon^*$ ) может существенно отличаться от дипольного момента изолированной молекулы  $H_2O$   $\epsilon$ . Следовательно, при одинаковом количестве ПАЦ на пленках разной толщины их способность поляризовать кластерные надмолекулярные соединения может быть различной, при этом  $\epsilon^*$  может превышать  $\epsilon$ .

Возможность образования кластеров воды, имеющих за счет поляризации повышенные значения эффективных дипольных моментов обсуждалось в [13]. Авторы показали, что величина  $\epsilon^*$  может превышать  $\epsilon$  в 2-3 раза.

Представляет интерес провести оценку величин  $\alpha^*$  по формуле (1) для приведенных на *рис.1* результатов  $\Delta\phi=4.9\text{-}\phi$ . При этом предполагалось, что число ПАЦ одинаково как для естественных пленок, так и для термических ( $N=\text{const}$ ). Результаты такой оценки приведены в *таблице 1*.

*Таблица 1.* Расчет эффективного дипольного момента (по (1)) кластеров  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности Si(100).

| NN<br>п/п | Толщина<br>оксидной пленки,<br>h нм | $\Delta\phi$ , эВ | $\alpha^* \cdot 10^{-18}$ ед.<br>CGSE | $\alpha^* / \alpha$ | Примечания         |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|
| 1         | 1.0                                 | 0.3               | 1.83                                  | 1.0                 | Естественный оксид |
| 2         | 10.0                                | 1.2               | 7.32                                  | 4.0                 | Термический оксид  |
| 3         | 12.0                                | 1.1               | 6.70                                  | 3.7                 | —    —             |
| 4         | 18.0                                | 1.1               | 6.70                                  | 3.7                 | —    —             |
| 5         | 23                                  | 0.9               | 5.49                                  | 3.0                 | —    —             |
| 6         | 49                                  | 0.8               | 4.90                                  | 2.7                 | —    —             |
| 7         | 92                                  | 0.4               | 2.44                                  | 1.3                 | —    —             |

Результаты расчета, показанные в *таблице 1*, свидетельствуют о том, что наблюдаемое снижение РВЭ по сравнению с табличным значением  $\phi_{\text{Si}}$  могут быть объяснены различным дипольным моментом поляризационных структур кластеров  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности.

Повышение температуры  $t$  при кратковременной (5 мин.) ТО образцов приводит к резкому возрастанию РВЭ до величин, достигающих  $\phi_{\text{Si}}$  и даже превышающих ее на  $\sim 20\div 30\%$ . Указанный переход обычно связывается с диссоциацией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и образованием гидроксированной поверхности [14]. Очевидно, что при этом происходит и распад когерентных кластеров на поверхности. В соответствии с теорией когерентной воды [1] при этом должна выделяться некоторая энергия. Нами была предпринята попытка оценки тепловых эффектов, имеющих место при термообработке описанных выше окисленных образцов Si(100) [15]. Измерения методом дифференциального термического анализа проводились с помощью стандартного дериватографа Q-1500D.

В связи с малым количеством воды, сорбированной на поверхности Si(100), образец для исследования готовили путем максимального заполнения платинового тигля дериватографа дроблеными фрагментами пластины Si(100). Для обеспечения идентичности при подготовке образцов фрагменты пластин после дробления просеивались через трехступенчатое сито, обеспечивающее размер фрагментов кремния  $0.5\div 0.6$  мм. Навеска указанных частиц была во всех случаях постоянна. После заполнения, платиновый тигель с образцом выдерживался в течение 3х суток в атмосферных условиях для установления равновесия с влагой, содержащейся в воздухе (при атмосферной влажности  $60\div 70\%$ ).

В качестве эталонного образца при ДТА всегда использовали стандартный оксид алюминия. Чувствительность гальванометров во всех случаях была постоянна и составляла для ДТА 50 мВ. Скорость повышения температуры была для всех образцов постоянна ( $\sim 10$  C<sup>0</sup>/мин). Кривые TG и DTG для этих образцов получить не удалось в связи с незначительным содержанием воды на поверхности образцов Si(100).

Полученные в этих экспериментах кривые ДТА для образцов с различной толщиной  $h$  оксидной пленки приведены на *рис.2*. Анализ этих результатов показывает, что вода, сорбированная образцами Si с различной толщиной оксидной пленки, обладает различными тепловыми эффектами.

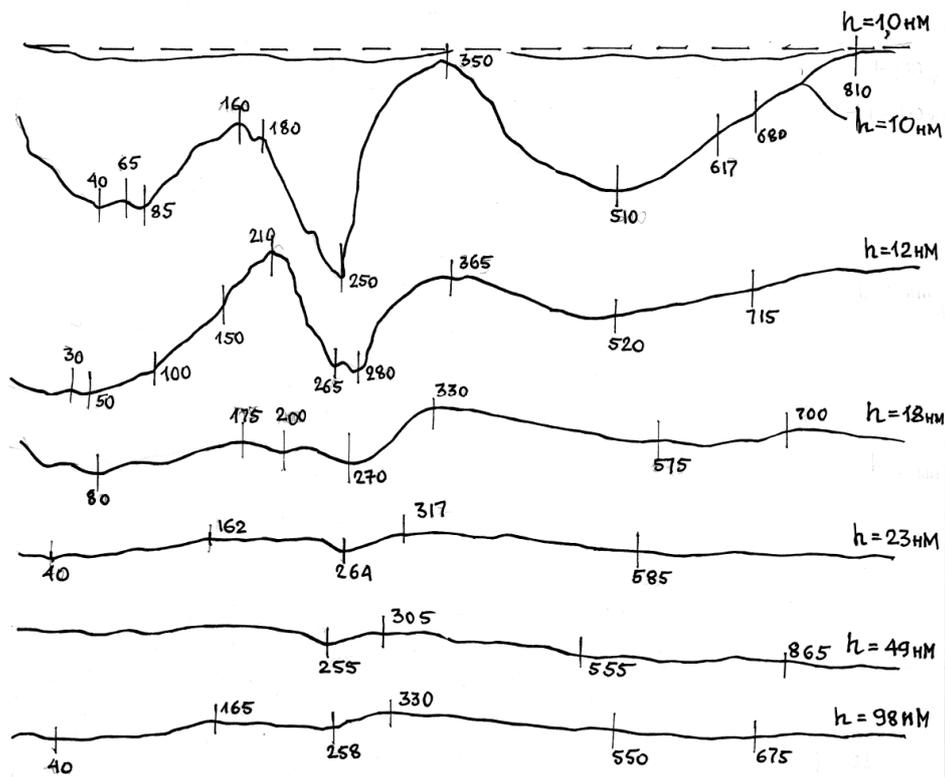


Рис. 2. Тепловые эффекты образцов Si (100) с различной толщиной оксидной плёнки, полученные методом ДТА.

Из рис.2 следует, что для всех исследованных образцов кривые ДТА имеют в исследованном температурном диапазоне три эндоэффекта:

- при  $t \cong 20-100$  °С (с минимумом  $\sim 50$  °С);
- при  $t \cong 180-300$  °С (с минимумом  $\sim 260$  °С);
- при  $t \cong 365-700$  °С (с минимумом  $\sim 550$  °С).

На основании литературных данных [14] можно предположить, что первый эндоэффект связан с процессом удаления с поверхности жидкоподобных пленок и физически адсорбированной воды. Третий эндоэффект свидетельствует о начале процесса диссоциации воды и гидроксирования поверхности.

Появление экзоэффекта в интервале  $280 - 450$  °С, по-видимому, может быть объяснено разрушением кластерных надмолекулярных образований воды, которые в соответствии с предложенным выше механизмом содержат когерентную фазу воды.

Сравнение рис.1 и рис.2 позволяет подтвердить высказанную выше точку зрения, согласно которой причиной возникновения эффекта Шоттки на Si(100) является энергия, выделяемая когерентным полем сорбированной воды. Разрушение кластерных образований на поверхности образцов Si при  $t > 300$  °С, приводит к исчезновению этого источника энергии и росту РВЭ.

## 2. Эффект Ребиндера

Имя П.А. Ребиндера было присвоено открытому им в 1928 г. эффекту резкого снижения механической прочности под действием паров воды. Адсорбционному понижению прочности различных твердых тел посвящена обширная литература (см., например, [16]). Особенно ярко проявляется эффект Ребиндера (ЭР) в случае хрупких тел, например, стекла. Многие работы были посвящены выяснению механизма ЭР, в частности, одним из авторов данной работы, было проведено исследование процесса разрушения алюмоборосиликатного стекловолокна в атмосфере паров воды [17]. В этой

работе на основании тщательных измерений механической прочности на разрыв стеклянных волокон при различных концентрациях паров воды в атмосфере разрывной машины, а также полученных весовым методом изотерм адсорбции  $H_2O$  на стекловолкне, было проведено обсуждение механизма ЭР. В таблице 2 показаны основные результаты исследования.

Таблица 2. Результаты измерений значений прочности  $B$  ( $кг/мм^2$ ) при различном содержании паров воды  $p/p_s$  в разрывной машине.

| $p/p_s$             | $B$ | $p/p_s$              | $B$ | $p/p_s$              | $B$ |
|---------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|-----|
| $3 \times 10^{-4}$  | 360 | $6 \times 10^{-2}$   | 272 | $5.5 \times 10^{-1}$ | 230 |
| $1 \times 10^{-3}$  | 332 | $2.8 \times 10^{-1}$ | 247 | $5.8 \times 10^{-1}$ | 220 |
| $3 \times 10^{-3}$  | 308 | $3.9 \times 10^{-1}$ | 221 | $8.3 \times 10^{-1}$ | 224 |
| $6 \times 10^{-3}$  | 290 | $4.9 \times 10^{-1}$ | 240 | 1.0*                 | 198 |
| $12 \times 10^{-3}$ | 279 | $4.9 \times 10^{-1}$ | 230 |                      |     |

\* Жидкая  $H_2O$

Особо следует отметить прекрасную работу [18], показавшую высокую специфичность ЭР: только молекулы воды вызывали адсорбционное снижение прочности стекла, не смотря на то, что молекулы использованных в работе адсорбатов (ацетонитрил, метилэтилкетон) имели значительно большие значения дипольных моментов (3.94 и 2.77 D), чем  $H_2O$  (1.84 D).

Рассмотрим основной вывод [17]: «Главной причиной снижения прочности стекла при малых парциальных давлениях водяного пара является хемосорбция подвижных молекул воды на координационно-ненасыщенных центрах новой поверхности стекла, образующейся в процессе испытания образца, приводящая к разрыву напряженных связей в вершинах микротрещин». Хотя это заключение справедливо и обоснованно, однако, в нем не отражена показанная в [18] высокая специфичность ЭР. Следует, по-видимому, внести следующее дополнение. В соответствии с QED-теорией воды [1], когерентная фаза, переходя в основное некогерентное состояние, выделяет энергию, достаточную для разрыва напряженных связей стекла. Таким образом, вода, сорбируясь в вершинах микротрещин хрупких тел, привносит дополнительную энергию, способствуя разрыву напряженных связей («режет» напряженные связи). Так, по-видимому, надо понимать широко используемое выражение «расклинивающее действие» воды, хотя речь идет о незначительных качествах  $H_2O$  ( $p/p_s < 0.03$ ).

## Заключение

Рассмотренные выше два известных эффекта (Шоттки и Ребиндера), принадлежащие, казалось бы, к весьма различным областям физики твердого тела, связывает общность сорбирующегося вещества – паров воды. Можно заключить, что в том случае, когда сорбат представляет собой метастабильную фазу (когерентная вода), то переход его в стабильное состояние должен передавать поверхности дополнительную энергию, вызывая адекватные изменения свойств твердого тела (уменьшение РВЭ, механической прочности на растяжение).

Как известно, когерентное состояние встречается в тех областях физики, где имеет место коррелированное поведение большого числа частиц. В результате, в этих случаях, спонтанно возникают устойчивые надмолекулярные образования, сохраняющие свои свойства на фоне тепловых флуктуаций. Такие области когерентности могут быть не только в жидкостях. Известны, например, квантовые точки в полупроводниковых гетероструктурах [19]. Возникающие на базовой поверхности островки некоторых соединений (JnAs на GaAs) образуют «плотный массив когерентных нановнедрений в

матрице арсенида галлия... массив квантовых точек InAs в матрице GaAs обычно демонстрирует широкую полосу фотолюминесценции в диапазоне 1.2 эВ при 77 К...». В данном случае избыток энергии квантовых точек трансформируется в излучение диполей в активной среде, известное как сверхизлучение Дике. Гетероструктуры с квантовыми точками нашли свое практическое применение в разработке новых оптоэлектронных приборов [20].

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные по уменьшению работы выхода электрона для Si(100) (эффект Шоттки) и падению механической прочности алюмоборосиликатного стекловолокна (эффект Ребиндера) при различных концентрациях паров воды показывают, что в основе этих эффектов лежит влияние энергии когерентного поля сорбированных паров воды.

### Литература

1. R. Arani, J. Vono, E. Gilldice, G. Preparata // *Jnt. Jour. Mod. Phys. B*, 1995, V.9, №15, P.1813.
2. А.А. Стехин, Г.В. Яковлева, «Структурированная вода. Нелинейные эффекты» М.ЛКИ, 2008, С.285.
3. С.Н. Новиков, С.П. Тимошенко, А.И. Ермолаева // *Ж.Ф.Х.*, 2010, №4, С.103.
4. С. Грег, К. Синг «Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость», М. Мир, 1984, С.36.
5. В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев «Основы физики поверхности твердого тела», М.МГУ, 1999, С.239.
6. С.Н. Новиков, С.П. Тимошенко // *Изв. вузов. Электроника*, 2002, №5, С.81.
7. P.A. Thiel, T.E. Madey // *Surf.Sci.Rep.*, 1987, V.7, P.211.
8. J.R. McDonald, C.A. Barlow // *J.Chem.Phys.*, 1963, V39, №2, P.412.
9. С.Н. Новиков, С.П. Тимошенко // *Ж.Ф.Х.*, 2010, Т84, №7, С.1394.
10. Физические величины, Справочник, Энергомашиздат, М., 1991, С.567.
11. С.Н. Новиков, С.П. Тимошенко, Д.О. Сухоруков // *Изв. вузов., Электроника*, 2010, №3, С.86.
12. Д. Вудраф, Т. Дерчар «Современные методы исследования поверхности», М., Мир, 1989, С.446.
13. R. Moro, R. Rabinovitch, Ch. Xia, V, Kresin // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, V97, P.123-401.
14. L. Zhuravlev // *Coll.Surf.*, 2000, A., V173, P.1.
15. А.И. Ермолаева, С.Н. Новиков, С.П. Тимошенко // *Материаловедение и технология обработки материалов*, М., МАТИ-РГТУ, 2004, С.60.
16. С.Видерхорн, Чувствительность механических свойств к действию среды, М., Мир, 1969, С.309.
17. С.Н. Новиков // *Ж.Ф.Х.*, 1999, Т.73, №8, С.1452-1459.
18. В.А. Берштейн, Л.М. Шамрей // *Ф.Т.Т.*, 1970, Т12, С.196.
19. В.М. Устинов // *Физика и техника полупроводников*, 2004, Т38, вып.8, С.963.
20. Н. Герасименко, Ю. Пахоменко «Кремний – материал наноэлектроники», М., Техносфера, 2007, С.19.