

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226.1

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

Исследование возможности образования пленки льда 0 на поверхности диэлектрика в микроволновом резонаторе

Г. С. Бордонский[✉], В. А. Казанцев, А. К. Козлов

ФГБУН Институт природных ресурсов экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Недорезова, 16 а, Чита 672002, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Исследована возможность обнаружения льда 0 при осаждении водяного пара на диэлектрические пластиинки из кварцевого стекла, помещенные в полость микроволнового прямоугольного резонатора, вблизи частоты 2.8 ГГц.

Экспериментальная часть: Выполнены измерения характеристик резонатора, заполненного воздухом при атмосферном давлении, в интервале температур от 5 до –140 °С. Обнаружены вариации мощности пропускания резонатора на резонансной частоте и его добротности с характерным их изменением при температуре –23 °С. Эта температура соответствует образованию льда 0 из переохлажденной воды. Предполагается, что в эксперименте обнаружены пленки льда 0 при реакции резонатора на изменение температуры в исследуемом интервале.

Выводы: Данный результат представляет интерес в связи с возможным влиянием конденсации водяного пара на функционирование разнообразных технических устройств в земных условиях при образовании льда 0.

Ключевые слова: лед 0, проводящие пленки, микроволновый диапазон, резонаторные измерения

Для цитирования: Бордонский Г. С., Казанцев В. А., Козлов А. К. Исследование возможности образования пленки льда 0 на поверхности диэлектрика в микроволновом резонаторе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 211–216. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

For citation: Bordonskiy G. S., Kazantsev V. A., Kozlov A. K. Investigation of the possibility of ice film 0 formation on the dielectric surface in a microwave resonator. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 211–216. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

[✉] Бордонский Георгий Степанович, e-mail: lgc255@mail.ru

© Бордонский Г. С., Казанцев В. А., Козлов А. К., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В статьях [1–3] сообщалось об обнаружении при компьютерном моделировании кристаллической модификации льда, названной лед 0. Этот лед является сегнетоэлектриком, содержит в элементарной ячейке 12 молекул воды и образуется при давлении 0.1 МПа при температуре ниже -23°C . Лед 0 считается переходной формой от глубоко переохлажденной воды к гексагональному льду Ih. В работах [3, 4] такая фаза льда была зарегистрирована при измерениях экстинкции лазерного излучения в видимом диапазоне при пропускании излучения через пластинки из разнообразных диэлектриков со слоем конденсированного из паров воды льда нанометровой толщины. Пластинки состояли из стекла, слюды, льда Ih и кристаллов хлорида натрия.

При экспериментальных исследованиях было использовано особое свойство сегнетоэлектрика образовывать сильно проводящие тонкие, порядка нанометра, слои на границе с диэлектриком [5, 6]. Эти слои создавали значительное поглощение (и отражение) внешних электромагнитных излучений от пленки льда 0, осажденной на диэлектрической подложке. Если пластиинки с исследуемым льдом нагревали выше -23°C , эффект экстинкции резко исчезал, что служило доказательством образования на поверхности именно льда 0. Электродинамическая модель структуры была представлена в виде островковых пленок из льда, покрытых слоем с высокой проводимостью, в которых возникал резонанс поверхностных плазмонных мод [7, 8]. Эти моды в случае неправильной формы проводящих частиц нанометровых размеров создают рассеяние и поглощение в широком интервале частот, простирающихся от оптического до радиодиапазона. Верхняя частота этого интервала определяется плазменной частотой носителей заряда с резким максимумом эффекта, который находится при частоте Фрелиха. На этой частоте для проводящего слоя $\epsilon' = -2$ (ϵ' – действительная часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости). Например, теория и измерения экстинкции для малых эллипсоидов из алюминия показали, что экстинкция изменяется приблизительно на 5 порядков величины при росте длины волны от ее максимума (~ 0.5 мкм) до 1 мм [7]. Для сферических частиц то же изменение значительно больше и составляет 9 порядков. Таким образом, можно ожидать, что экстинкция должна проявляться при образовании неоднородной пленки льда 0 не толь-

ко в оптическом, но и в микроволновом диапазоне. Следует отметить, что в последние годы начаты исследованияnanoструктур из воды и льда, проявляющие необычные физико-химические свойства [9].

Цель настоящей работы заключалась в измерениях реакции микроволнового резонатора на диэлектрическую пластинку с осажденным на ней льдом для установления возможности обнаружения льда 0 при его образовании в холодной атмосфере и определения степени влияния таких слоев на характеристики резонатора на частотах микроволнового диапазона. Обнаружение этого эффекта представляет интерес для развития электромагнитных бесконтактных методик исследования характеристик граничных слоев между льдом 0 и различными средами.

2. Методика эксперимента

Схема установки для исследования представлена на рис. 1.

В эксперименте выполняли охлаждение прямоугольного резонатора с установленными в нем тонкими пластинками из кварцевого стекла. Собственная частота резонатора – около 2.8 ГГц; его линейные размеры $72 \times 34 \times 77$ мм; материал резонатора – медь (добротность нагруженного резонатора при комнатной температуре ~ 550). Толщина пластинок кварцевого стекла 0.19 мм, размеры 24×24 мм, их число составляло 13 шт. После охлаждения холодными парами азота до минимальной температуры резонатор, в некоторых случаях, прокачивали определенным объемом воздуха для введения в полость дополнительного количества водяных паров. Минимальная температура в холодильной камере составляла -140°C .

Измерение характеристик резонатора: его добротность (Q) и значения резонансной частоты (f_p) выполняли в режиме медленного нагревания холодильной камеры. Средняя скорость нагревания резонатора составляла $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Нагревание осуществляли при остановке подачи холодных паров азота и стабильной температуре в лабораторном помещении. При этом процессе происходила конденсация водяных паров, находящихся в резонаторе, на поверхности кварцевых пластинок и стенках резонатора с образованием тонкого слоя льда. При отсутствии подачи воздуха в резонатор, а также относительной влажности воздуха $\sim 15\%$ при начальной температуре 20°C , максимальная возможная расчетная толщина пленки льда ~ 100 нм. По-

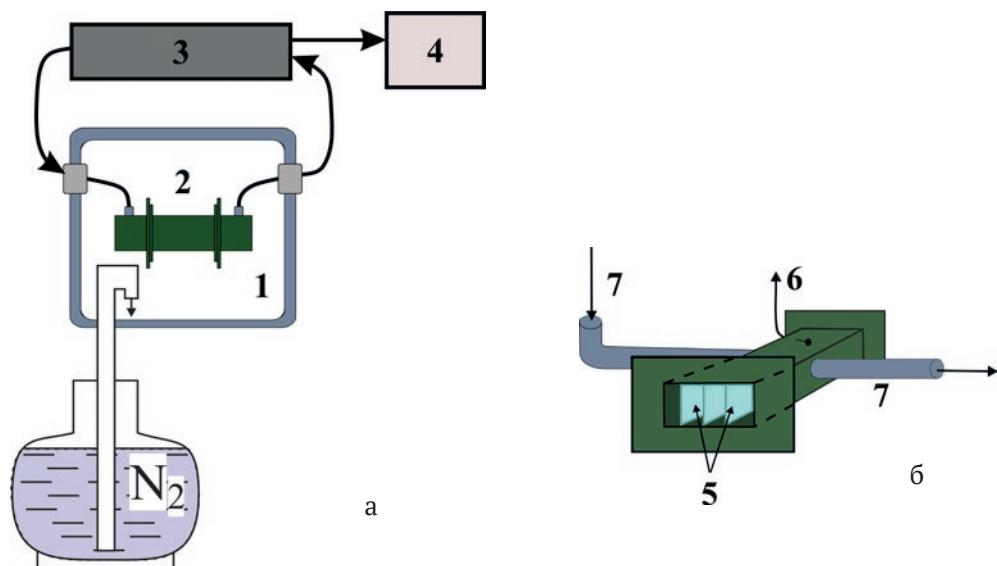


Рис. 1. Схема установки для поисков пленок льда 0 при его образовании в микроволновом резонаторе (а) и схема резонатора типа H_{101} (б): 1 – холодильная камера, 2 – резонатор, 3 – скалярный анализатор радиочастотных цепей Р4-18, 4 – система сбора данных, 5 – тонкие пластины из кварцевого стекла, 6 – выход термопары, 7 – трубы для прокачки воздуха

скольку охлаждение пластинок осуществлялось через стенки резонатора, то именно на них конденсировалась наибольшая масса воды. Поэтому в экспериментах также использовали прокачивание некоторого объема воздуха через резонатор. Масса поступившего водяного пара и образовавшийся объем льда, а также известные значения диэлектрической проницаемости льда ϵ_h показывают, что их количество для случая гексагонального льда не может заметно изменить характеристики резонатора.

Из измерений резонансной характеристики резонатора находили f_p , ширину полосы частот его пропускания на уровне 0.5 дБ (Δf_p), мощность пропускания на резонансной частоте (P); расчетным путем определяли Q ($Q = f_p / \Delta f_p$). Одно измерение проводили за время ~ 1 с. Общее время измерений ~ 3 часа. Точность абсолютных измерений температуры воздуха в камере: ~ 1 °C, амплитуды проходящей мощности ~ 0.05 дБ, добротности ~ 3 . Рассчитывали также производную измеряемых величин по температуре (T): dP/dT и dQ/dT .

3. Результаты измерений

Результаты измерений dQ/dT и dP/dT в зависимости от температуры в процессе нагревания резонатора от -140 °C приведены на рис. 2. В данном эксперименте использовали осаждение газов из первично заполненного и изолированного от атмосферы объема полости резо-

натора. Начальное значение температуры воздуха 20 °C и его относительной влажности (W) ~ 15 %. Производные были найдены для медленного процесса нагревания, которое осуществляли при отключении холодильного устройства. Это было сделано для получения плавных зависимостей от температуры и времени, так как при охлаждении были возможны некоторые неравномерности приращения температуры, ухудшающие точность измерений. Такая процедура позволяла также получить большее значение толщины осажденного слоя льда в интересующем

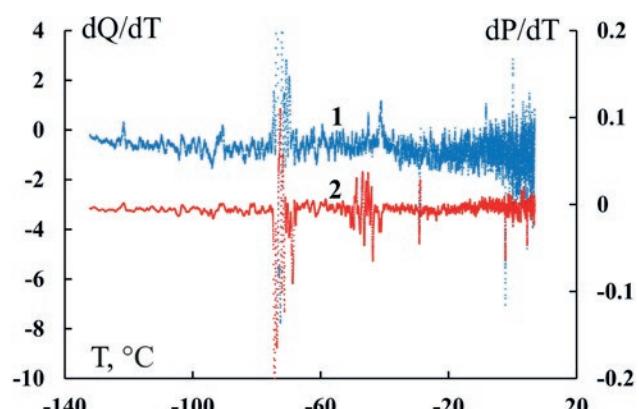
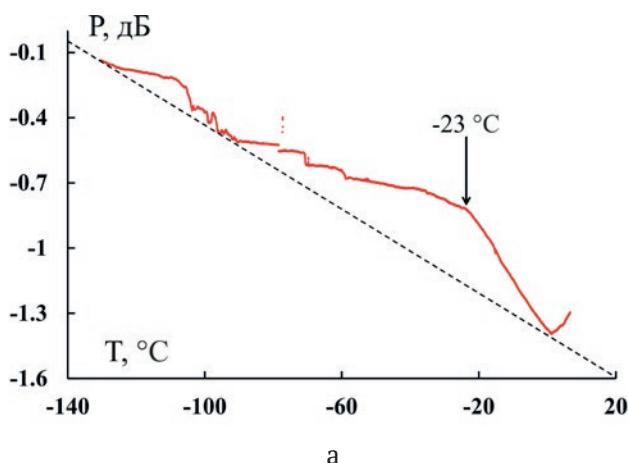


Рис. 2. Зависимость производных добротности (1) и мощности (2) пропускания резонатора на резонансной частоте от температуры. Усреднение производной по 50 точкам. Общее число измеренных точек $\sim 10^4$. (dP/dT – в относительных единицах)

диапазоне температур (ниже -20°C). Конденсация паров в начале эксперимента наступала примерно при -5°C . Точное значение давления насыщенных паров для льда 0 неизвестно, однако этот лед не мог образоваться при температурах выше -23°C .

Общая площадь поверхности металла и 13 пластин из кварцевого стекла, использованных в эксперименте, позволяла получить максимальную возможную толщину льда при массе водяного пара 5.5×10^{-4} г около десятков нанометров при его равномерном распределении по поверхности пластинок.

Поскольку, как отмечалось выше, ожидали, что на кварцевых пластинах осаждались более тонкие пленки, чем на металле стенок резонатора, в экспериментах также осуществляли дополнительную подачу воздуха в полость. На рис. 3 приведены данные для этого случая. При относительной влажности воздуха 16 % (температура воздуха 20°C) в полость ввели при помощи компрессора 3 литра воздуха за время 1.5 мин. Добавка паров воды составила 0.0083 г. Дополнительный водяной пар вводили при температуре в резонаторе около -150°C . Максимальная расчетная толщина слоя льда на поверхности составляла 900 нм. Расчеты выполнили для известных значений массы паров воды, площади кварцевых пластиноок и стенок резонатора. Реальное значение этого слоя на пластинах существенно ниже, так как часть паров могло конденсироваться в подводящей трубке, а также выйти из полости волновода, не успев осадиться на пластинах.

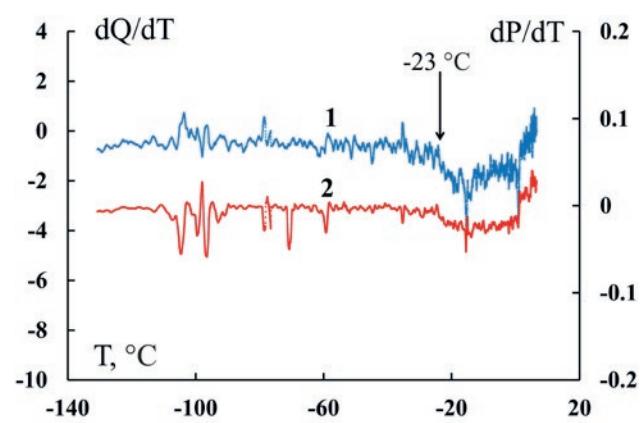


а

Для сравнения данных при анализе выполнено измерение параметров резонатора с пластинками при его заполнении азотом. В этом случае наблюдали равномерное изменение мощности пропускания от температуры. Аппроксимация $P(T)$ для случая отсутствия газов в резонаторе приведена на рис. За штриховой линией.

4. Обсуждение полученных результатов

При выполнении экспериментов предполагали, что образующийся слой льда 0 создает проводящий слой нанометровой толщины на границе с диэлектриком [3, 4]. Это приведет к достаточно выраженному эффекту изменения добротности резонатора и, следовательно, мощности пропускания даже в низкочастотном участке микроволнового диапазона. При этом эффект поглощения связывается с возрастанием фактора потерь из-за резонанса поверхностных плазмонов в островковых проводящих пленках. Для возникновения такого состояния пленок необходима толщина порядка 10 нм [7]. Поэтому для заметных изменений добротности достаточно осадить на поверхность кварцевых пластиноок слоев льда 0 толщиной $\sim 10\ldots100$ нм. Поскольку в эксперименте сложно получить лед 0, то использовали методику с начальным охлаждением всей системы (пар и подложка), при которой возможно было некоторое первоначальное осаждение пара в виде льда Ih в интервале температур от -5°C и ниже. Однако лед 0 может также образовываться на поверхности льда Ih, что было показано в нашем ранее выполненном эксперименте [10]. Он может также



б

Рис. 3. а) Зависимость пропускания мощности через резонатор от температуры при его нагревании после продувки резонатора воздухом с исходной влажностью 16 % (при начальной температуре 20°C). Мощность в децибелах от условного уровня. Штриховая линия – то же самое для случая аппроксимации отсутствия газов в резонаторе; б) Зависимость производных добротности (1) и мощности (2) пропускания резонатора на резонансной частоте от температуры. Усреднение производной по 100 точкам. Общее число измеренных точек $\sim 10^4$. (dP/dT – в относительных единицах)

образовываться в объеме льда Ih в виде отдельных кластеров, что было показано в [11].

Рассмотрение результатов рис. 2, которые соответствуют слою льда на кварцевых стеклах ~10 нм, выявляет две особенности в районе несколько ниже -78°C и в области -45°C . В этом эксперименте четких следов, связанных со льдом 0, не отмечаются. На рис. 3, где осаждали пленки толщиной порядка ста нанометров, напротив, четко выделяется температура -23°C , где наблюдали экстремум возрастания P по сравнению с калибровочным значением (штриховая линия для случая отсутствия газов в резонаторе). Кроме того, наблюдали скачок мощности при температуре -78°C и некоторое ее возрастание в области -110°C .

Отклонения графиков от среднего значения вблизи -78°C можно связать с процессом фазового перехода твердое тело – газ для двуокиси углерода, который также находится в воздухе и появляется в смеси со льдом. Фазовый переход твердой двуокиси углерода в газ и приводит к некоторым флуктуациям значений в небольшом интервале температур. Более резко эти значения температур проявляются на графиках производных dQ/dT и dP/dT , рис. 3б. На этом рисунке видно резкое изменение наклона графиков производных при возрастании температуры выше -23°C , что соответствует переходу сегнетоэлектрического льда 0 в гексагональный лед Ih с исчезновением проводящих пленок нанометровой толщины на границах льда 0 с другими диэлектриками.

Интересно отметить появление отклика резонатора для случая, представленного на рис. 3, при температуре -105°C (приблизительно от -95 до -115°C). Такая особенность также наблюдалась на графиках экстинкции лазерного излучения при прохождении через пленки льда, осажденных на диэлектрике, ранее обнаруженная в [3, 4], которая, однако, не была исследована.

Выяснилось также, что в последующей работе [12] при изучении флексоэлектрических явлений – образований зарядов в областях с анизотропией механических деформаций, у льда был обнаружен фазовый переход вблизи -110°C . Был сделан вывод, что электрическая поляризация, вызванная анизотропией деформации, может быть эффективным методом обнаружения фазовых переходов в поверхностных слоях; особенно для сегнетоэлектриков. Наши результаты подтверждают этот вывод.

Следует отметить физические особенности тонких слоев при конденсации газов, которые

были использованы в методике выполненных измерений. Наиболее важная – выявление высокопроводящих слоев толщиной в несколько нанометров. Согласно работам [5, 6] такие слои возникают на контактах диэлектрика и сегнетоэлектрика. Следовательно, с использованием предложенной методики можно обнаруживать, как сверхтонкие (нанометровые), так и более толстые (микронные) слои сегнетоэлектрических материалов. По температурным зависимостям реакции резонатора определяется сегнетоэлектрический фазовый переход.

Фазовый переход вблизи -105°C может быть связан с образованием льда XI. Этот лед образуется при температуре ниже -200°C , однако его зародыши остаются при нагревании образцов до температуры $\sim -120^{\circ}\text{C}$, как было представлено в работе [13]. Поскольку концентрация льда XI невелика при высоких температурах, он ранее не был зарегистрирован стандартными методами измерений структуры вещества. Другая важная особенность, проявившаяся в используемом нами методе, – возрастание добротности резонатора, т. е. уменьшение его потерь, при образовании сегнетоэлектрических льдов. Это можно объяснить плазменными эффектами при росте нанометровых островковых пленок и возникновением высокопроводящих контактных пленок. Такие явления, связанные с возрастанием электромагнитных полей, изучаются в плазмонике и связываются с резонансами плазменных мод [7, 14]. Примером является гигантское комбинационное рассеяние, когда усиление рассеянных полей группами молекул вблизи специально изготовленных структур может возрастать в 10^{10} раз [8]. Детали этого явления требуют специального исследования. Например, в [15] исследовали влияние перколяционного перехода на сверхтонкие островковые металлические пленки и обнаружили существенные изменения резонанса поверхностных плазмон-поляритонов, а, следовательно, и их электрофизических свойств.

5. Выводы

Показано, что возникновение проводящего слоя нанометровой толщины на поверхности диэлектрика есть следствие образования на ней пленки сегнетоэлектрического льда 0. Подтверждено возникновение резонанса плазменных мод в микроволновом диапазоне в пленках льда, осажденных в резонаторе, по изменению его параметров.

В выполненным эксперименте с микроволновым резонатором вблизи резонансной частоты

2.8 ГГц, в интервале температур 5...–140 °С, заполненным кварцевыми пластинками, наблюдали изменение пропускаемой мощности на резонансной частоте и его добротности. В измерениях были обнаружены характерные изменения данных параметров при температуре –23 °С, что соответствует значению, при котором образуется сегнетоэлектрический лед 0.

Использованная микроволновая методика регистрации образования сегнетоэлектрических пленок при конденсации газов применима для исследования характеристик сверхтонких слоев при изменении их электропроводности.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water. *Nature Materials*. 2014;13(7): 733–793. <https://doi.org/10.1038/nmat3977>
2. Quigley D., Alfè D., Slater B. Communication: on the stability of ice 0, ice i, and Ih. *The Journal of Chemical Physics*. 2014;141(16): 161102. <https://doi.org/10.1063/1.4900772>
3. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Признаки возникновения льда «0» в увлажненных нанопористых средах при электромагнитных измерениях. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017;105(7-8): 483–488. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17080045>
4. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Орлов А. О. Пропускание электромагнитного излучения видимого диапазона тонким слоем льда 0, конденсированного на диэлектрическую подложку. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2020;111(5-6): 311–315. <https://doi.org/10.31857/S0370274X20050070>
5. Korobeynikov S. M., Drozhzhin A. P., Furin G. G., Charalambacos V. P., Agoris D. P. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force. *Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids*; 2002. 02CH37319. <https://doi.org/10.1109/icdl.2002.1022745>
6. Korobeynikov S. M., Melekhov A. V., Soloveitchik Y. G., Royak M. E., Agoris D. P., Pyrgioti E. Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005;38(6): 915–921. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/6/021>
7. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. М.: Мир; 1986. 664 с.
8. Майер С. А. *Плазмоника: теория и приложения*. М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; 2011. 296 с.
9. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры –45 °С. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 478–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2359>
10. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A., Orlov A. O. Electromagnetic features of structures made of Ih ice covered with ice 0. *Proc. SPIE 12780, 29th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics*, 17 October 2023, 127800D. <https://doi.org/10.1117/12.2688621>
11. Leoni F., Shi R., Tanaka H., Russo J. Crystalline clusters in mW water: stability, growth, and grain boundaries. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;151(4): 044505. <https://doi.org/10.1063/1.5100812>
12. Wen X., Ma Q., Shen S., Catalan G. Flexoelectricity and surface phase transition in natural ice. *arXiv*. 2022;2212.00323v1: 1/14. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2212.00323>
13. Arakawa M., Kagi H., Fernandez-Baca J. A., Chakoumakos B. C., Fukazawa H. The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive. *Geophysical Research Letters*. 2011;38(16): L16101. <https://doi.org/10.1029/2011gl048217>
14. Гайдук А. Е. *Мультирезонансные поляризационные системы на основе метаповерхностей*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Новосибирск: 2021. 19 с. Режим доступа: https://www.isp.nsc.ru/autoreferat/gayduk_autoreferat.pdf
15. Томилина О. А., Бержанский В. Н., Томилин С. В. Влияние переключения перехода на электропроводящие и оптические свойства сверхтонких металлических пленок. *Физика твердого тела*. 2020;62(4): 614–620. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.04.49129.610>

Информация об авторах

Бордонский Георгий Степанович, д. ф-м. н., профессор, гл. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>
lgc255@mail.ru

Казанцев Вячеслав Андреевич, аспирант, м. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7539-1796>
lgc255@mail.ru

Козлов Алексей Константинович, аспирант, м. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8413-6049>
lgc255@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024; одобрена после рецензирования 24.05.2024; принята к публикации 17.06.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.