

## Ориентационная поляризация молекулярных жидкостей при контакте с кристаллами алмаза

С. С. Бацанов, К. Б. Поярко<sup>+</sup>, С. М. Гаврилкин

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений  
141570 Менделеево, Московская обл., Россия

<sup>+</sup> Московский институт электронной техники, 124498 Москва, Зеленоград, Россия

Поступила в редакцию 28 августа 2008 г.

Обнаружено резкое увеличение диэлектрической проницаемости полярных жидкостей при контакте с алмазным порошком, обусловленное ориентационной поляризацией молекул. Эффект увеличивается с ростом поверхности порошка и уменьшается при нагревании.

PACS: 77.22.–d

При измерении диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) алмазного порошка иммерсионным методом мы обнаружили аномальное повышение  $\epsilon$  полярных молекулярных жидкостей при контакте с этим материалом. Опыты проводились в ячейке-конденсаторе (см. рисунок), где в кольцевом зазоре (ширина 2 мм,

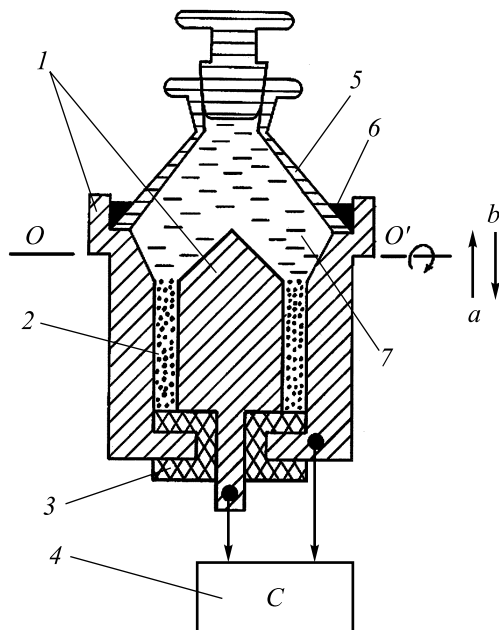


Схема ячейки-конденсатора: 1 – электроды; 2 – суспензия; 3 – изолятор; 4 – прибор для измерения емкости; 5 – крышка с пробкой; 6 – уплотнительное кольцо; 7 – жидкость  $O-O'$  – ось поворота ячейки; позиция  $a$  – положение ячейки пробкой вверх; позиция  $b$  – положение пробкой вниз

высота 25 мм, объем  $4\text{ см}^3$ ) между двумя электродами измерялись емкости ( $C$ ) жидкостей и их смесей с

порошком с точностью до 0.1% на частоте 1 кГц. По измерениям  $C$  жидкостей при  $25^\circ\text{C}$  с известными  $\epsilon$  установлена (с точностью  $\pm 3\%$ ) следующая градуировочная зависимость:  $\epsilon = 0.108C - 5.873$ , которая использовалась в дальнейшем для перевода  $C$  в  $\epsilon$ .

Ячейка позволяла в одном эксперименте измерять как  $\epsilon_{\text{mix}}$  (смеси) в положении “пробка вверх” (рисунок  $a$ ), так и  $\epsilon_{\text{liq}}$  (жидкости) в положении “пробка вниз” (рисунок  $b$ ). Если показания в обоих положениях различались, то использовались жидкости с другими значениями  $\epsilon$ , чтобы добиться  $\epsilon_{\text{mix}} = \epsilon_{\text{liq}}$  при переворачивании ячейки; это означает, что  $\epsilon$  кристалла и жидкости равны. В табл.1 приведены дипольные моменты ( $\mu, D$ ) использованных сред, диэлектрические проницаемости чистых жидкостей ( $\epsilon_{\text{liq}}$ ) и их смесей с порошком синтетического алмаза фракции 125–160 мкм ( $\epsilon_{\text{mix}}$ ). Порошок алмаза предварительно прогревался при  $200^\circ\text{C}$  для удаления адсорбированных газов и заполнял зазор с относительной плотностью 0.476.

Как видно из таблицы, во всех случаях  $\epsilon_{\text{mix}} > \epsilon_{\text{liq}}$ . Используя формулу Лихтенекера

$$\log \epsilon_{12} = v_1 \log \epsilon_1 + (1 - v_1) \log \epsilon_2, \quad (1)$$

где  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_{12}$  – диэлектрические проницаемости соответственно компонент и самой смеси, и  $v_1$  – объемная доля одной из компонент, можно вычислить значения проницаемостей жидкостей в смесях с алмазным порошком ( $\epsilon_{\text{liq}/\text{mix}}$ ). В среде воздуха  $\log \epsilon_{12} = 0.362$ ,  $v_1 = 0.476$  и  $\epsilon_1 = 5.75$ , что лежит в пределах стандартных значений  $\epsilon$  алмазов с разным содержанием азота в решетке (5.67–5.87 [1]).

В неполярной ( $\text{CCl}_4$ ) или малополярной ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ ) средах вычисленные по уравнению (1) значения  $\epsilon_{\text{liq}/\text{mix}} \approx \epsilon_{\text{liq}}$ , в смесях алмазного порошка с поляр-

Таблица 1

Свойства жидкостей и их суспензий с алмазным порошком

Среда	воздух	CCl <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
$\mu, D$	0	0	~ 0.2	1.95	2.27	2.88	1.69
$\epsilon_{\text{liq}}$	1	2.24	4.75	5.70	10.4	20.7	25.3
$\epsilon_{\text{mix}}$	2.30	3.54	5.36	6.32	11.9	24.0	33.9
$\epsilon_{\text{liq/mix}}$	1	2.28	5.03	6.9	23	88	170

ными жидкостями  $\epsilon_{\text{liq/mix}}$  резко повышается: у дихлорэтана в 2.2, ацетона – в 4.2 и спирта – в 6.7 раз, хотя добавление в жидкость алмаза с  $\epsilon_1 = 5.75$  должно понижать  $\epsilon_{\text{mix}}$ , когда  $\epsilon_{\text{liq}} > 5.75$ . Одновременно несколько растет проводимость суспензии, но ее влияние на  $\epsilon$ , как показали измерения, не превышает 5%.

Поскольку алмаз инертен по отношению к органическим жидкостям и его  $\epsilon$  не может измениться в их присутствии, наблюдаемое повышение  $\epsilon_{\text{liq/mix}}$  обусловлено физическим взаимодействием полярных молекул с порошком, поверхность которого содержит ненасыщенные валентности атомов углерода и способна ориентировать полярные молекулы. В этом случае повышение  $\epsilon$  должно зависеть от дисперсности порошка. В табл.2 приведены значения  $\epsilon_{\text{mix}}$  суспензий алмазных порошков трех фракций с CCl<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и рассчитанные по уравнению (1)  $\epsilon_{\text{sol}}$  и  $\epsilon_{\text{liq/mix}}$ .

Таблица 2

Влияние дисперсности порошка на диэлектрическую проницаемость дихлорэтана

Размеры зерен алмаза, мкм			1–2	20–28	125–160
среда	воздух	$v_1$	0.357	0.553	0.476
		$\epsilon_{\text{mix}}$	2.31	3.05	2.30
		$\epsilon_{\text{sol}}$	10.4	7.50	5.75
среда	CCl <sub>4</sub>	$v_1$	0.357	0.542	0.476
		$\epsilon_{\text{mix}}$	3.99	4.50	3.54
		$\epsilon_{\text{liq/mix}}$	2.34	2.46	2.28
среда	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	$v_1$	0.447	0.553	0.476
		$\epsilon_{\text{mix}}$	18.9	15.7	11.9
		$\epsilon_{\text{liq/mix}}$	30.6	39.4	23.0

Прежде всего отметим увеличение  $\epsilon$  алмаза по мере уменьшения размера его кристаллических зерен, что согласуется с уравнением Мосса [2]

$$\epsilon^2 \times E_g = \text{const}, \quad (2)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, так как при дроблении кристаллов алмаза  $E_g$  уменьшается [3, 4]. Од-

новременно с ростом  $\epsilon$  алмаза значение диэлектрической проницаемости дихлорэтана увеличивается в еще большей степени при уменьшении размера частиц порошка.

В процессе измерений  $\epsilon_{\text{mix}}$  мы наблюдали своеобразное “запоминание” полярными жидкостями контакта с алмазным порошком. Так, дихлорэтан после контакта с алмазным порошком (положение “пробка вниз”, рисунок *b*) имеет  $\epsilon_{\text{liq}} = 16.4$  (повышение на 5.0 против стандартного значения). Аналогично повышается  $\epsilon_{\text{liq}}$  после контакта алмазного порошка с ацетоном и спиртом (соответственно на 15.5 и 25.5). Мы установили, что это вызвано попаданием очень мелких (возможно нано-размерных) частиц алмаза, которые всегда присутствуют в разных фракциях, в жидкость при переворачивании ячейки. После обработки алмазного порошка большим количеством соответствующей жидкости мелкие частицы отмываются и “эффект запоминания” исчезает:  $\epsilon_{\text{liq}}$  в перевернутом положении ячейки равняется исходному значению. При нагревании суспензии алмазного порошка с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> до 50 °C  $\epsilon_{\text{liq/mix}}$  уменьшается вдвое быстрее, чем  $\epsilon_{\text{liq}}$ , что вызвано разрушением ориентации молекул, контактирующих с порошком.

Таким образом, поверхность кристаллов ориентирует конденсированные полярные молекулы (“жидкостная эпитаксия”) и за счет ориентационной поляризации многократно увеличивает их диэлектрическую проницаемость. Предварительные опыты показали, что “ориентирующим влиянием” на полярные молекулы обладают и другие поликристаллические материалы.

1. D. R. Lide, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 76<sup>th</sup> Edition, CRC Press, New York, 1995-1996.
2. T. Moss, Proc. Phys. Soc. B **63**, 167 (1950).
3. H. Hirai, V. Terauchi, M. Tanaka, and K. Kondo, Phys. Rev. B **60**, 6357 (1999).
4. А. Е. Алексенский, В. Ю. Осипов, А. Я. Вуль и др., ФТТ **43**, 140 (2001).