

Коршиков Е., Дробышев А.С.,
Стржемечный Ю.М.

**Криоконденсационное
излучение и самопроизвольные
электрические поля в тонких
пленках криоконденсатов**

Korshikov Ye., Drobyshev A.S.,
Strzhemечny Y.M.

**Cryocondensate emission and
spontaneous electric field in the
thin cryocondensates films**

Коршиков Е., Дробышев А.С.,
Стржемечный Ю.М.

**Криоконденсаттардың жұқа
үлдірлеріндегі өздігінен пайда
болатын электр өрістері
және криоконденсацияланған
сәулелену**

В данной работе представлены новые результаты в изучении криоконденсационного излучения, сопровождающего конденсацию некоторых газов [1]. Основной задачей данных исследований явилось тестирование более широкого круга веществ на предмет способности к криоконденсационному излучению, изучение динамических и релаксационных характеристик излучения, а также анализ термостимулированных процессов в криоконденсированных образцах.

Измерения проведены при температуре конденсации $T=16$ К при начальном вакууме в камере не хуже 10^{-8} Torr. В качестве исследуемых веществ нами использовались закись азота (чистота 99,99%) и этанол (чистота 99,99%) и др. вещества.

Ключевые слова: вакуум, закись азота, криоконденсационное излучение, криоконденсат, Кельвин, подложка, релаксационные процессы, этанол.

This paper presents new results in the study cryocondensate emission accompanying the condensation of certain gases. [1] The main objective of this research was to test a wider range of substances for their ability to cryocondensate emission to study the dynamic characteristics of radiation and relaxation, as well as analysis of thermally processes cryocondensate samples.

The measurements were performed at the condensation temperature $T = 16$ K at the initial vacuum in the chamber is not worse than 10^{-8} Torr. As analytes, we used nitrous oxide (purity: 99.99%) and ethanol (purity 99.99%), and others.

Key words: vacuum, nitrous oxide, cryocondensate emission, cryocondensates, Kelvin, the substrate, the relaxation processes, ethanol.

Бұл жұмыста кейбір газдарда [1] қатар жүретін криоконденсацияланған сәулелену жайында жаңа нәтижелер келтірілген. Заттардың криоконденсациялық сәулеленуге қабілеттілігін кең ауқымда сынау, сәулеленудің динамикалық және релаксациялық сипаттамаларын зерттеу және криоконденсацияланған заттардағы термостимулирланған процесстерді саралау осы жұмыстың негізгі мақсаты болып табылады.

Зерттеулер конденсация температурасы $T=16$ К, камерадағы бастапқы вакуум 10^{-8} Torr болғанда жүргізілді. Зерттеу нысаны түрінде азот тотығы (тазалығы 99,99%) , этанол (тазалығы 99,99%) және т.б. заттар алынды.

Түйін сөздер: вакуум, азот тотығы, криоконденсациялық сәулелену, криоконденсат, Кельвин, төсеніш, релаксациялық процесстер, этанол.

КРИОКОНДЕНСАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ КРИОКОНДЕНСАТОВ

Введение

Современное многообразие исследований в области физики твердого тела, в частности физике конденсированного состояния, несет за собой получение новых данных о природе формирования и образования веществ. Молекулярные крио-кристаллы, образованные из относительно малых размеров молекул, представляют собой простоту и в то же время огромный массив свойств. Интерес к таким свойствам привел к полувековому процессу исследований во многих странах, к получению результатов, ставших основой для формирования принципиально новых взглядов на процессы структурообразования, протекающие при низких температурах.

При исследовании зависимости скорости конденсации азота от времени конденсации была обнаружена генерация электромагнитного излучения в видимом диапазоне длин волн, которое является прямым следствием собственно фазового перехода газ-твердое тело [1]. Такое явление было получено на интерферограмме в виде резких всплесков тока фотоумножителя, имеющих нерегулярный характер. Проведенное в дальнейшем более детальное изучение наблюдаемого эффекта позволило выявить ряд характерных особенностей, касающихся как термодинамических параметров фазообразования, так и собственно излучения [2].

Далее было обнаружена и исследована специфика структурного перехода аморфное-кристалл крио-кристаллов азота в интервале температур $T=16-40$ К [3]. Обнаружено, что переход от аморфной к кристаллической структуре сопровождается изменением значений характеристических частот фундаментальных внутримолекулярных колебаний. Для различных типов колебаний переход осуществляется при разных температурах, что свидетельствует о различии в энергиях связи и соответствующих энергиях активации.

Так же характерным примером проявления новых свойств в образовании молекулярных крио-кристаллов, является ряд работ, посвященных новому по своей природе явлению, возникновению электрического потенциала при конденсации некоторых газов на холодную подложку [4].

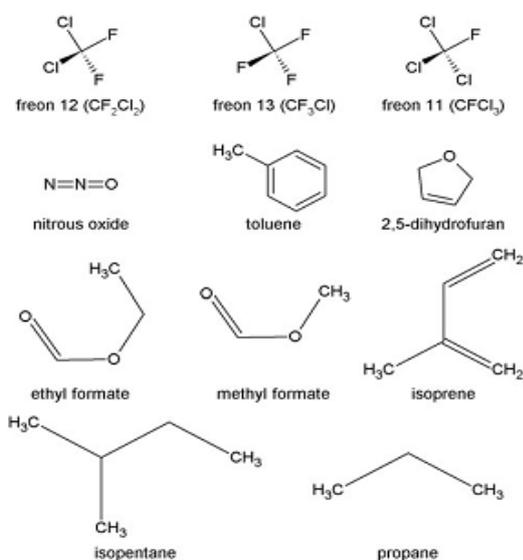


Рисунок 1 – Спонтанноэлектрики, вещества при конденсации которых возникает электрический потенциал

Проводились исследования фундаментальных явлений в электронных строениях молекул криоконденсатов различных веществ. Было обнаружено, что конденсация при низких температурах на металлическую подложку, с ростом толщины образца сопровождается возникновением и ростом потенциала между границами сред пленка-вакуум и пленка подложка. Такой потенциал в зависимости от выбора вещества и толщины пленки может достигать 5V.

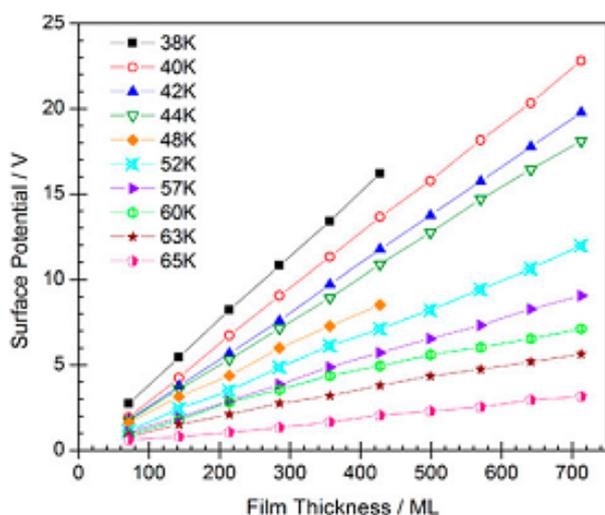


Рисунок 2 – Измерения потенциалов для пленок закиси азота в зависимости от толщины при различных температурах конденсации

Такие твердые пленки криоконденсатов окрестили «spontelectric» – спонтанноэлектрики [5-10].

Эксперимент и методика измерений

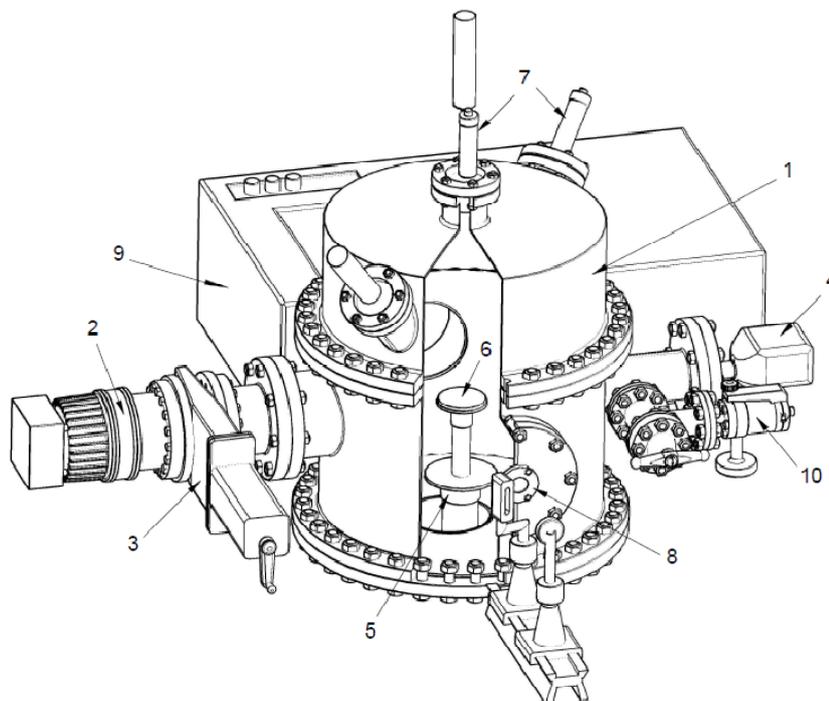
Исследования проводились на экспериментальном комплексе и по методике, ранее подробно описанной [2, 3, 14], ограничиться можно описанием только основных параметров эксперимента. Основным узлом установки является цилиндрическая вакуумная камера диаметром и высотой 450 мм. Откачка вакуумной камеры осуществлялась турбомолекулярным насосом Turbo-V-301. Предельный вакуум в камере достигал значения не хуже $P = 10^{-8}$ Тор. Давление конденсации устанавливалось в интервале $P=(10^{-2})$ Тор. Измерение давления в камере осуществлялось широкодиапазонным датчиком давления FRG-700 с контроллером AGC-100. В центре камеры расположена микрокриогенная система Гиффорда–Мак-Магона, на верхнем фланце которой монтировали зеркальную подложку, служащую поверхностью конденсации. Подложка изготовлена из меди, рабочая поверхность которой покрыта серебром. Диаметр подложки $d = 60$ мм. Минимальная температура конденсации $T = 16$ К. Измерение температуры осуществляли кремниевым датчиком ДТ 670-1.4 с использованием контроллера температуры M335/20с. Измерение интенсивности излучения осуществлялось фотоэлектронными умножителями P25a-SS-0-100 с частотой 10^5 измерений в секунду.

Выбор рабочих веществ обусловлен возможностью влияния собственного дипольного момента молекул в создании условий возникновения криоконденсационного излучения. В связи с этим для сравнения нами исследовались как дипольные молекулы (закись азота, вода, этанол), так и молекулы с нулевым собственным дипольным моментом (азот, двуокись углерода и аргон).

Конденсация всех указанных газов осуществлялась при давлении газовой фазы $P=10^{-2}$ Тор на подложку при $T=16$ К. В ходе проведенных исследований обнаружилось, что наряду с закисью азота, способностью излучать свет в ходе конденсации из выбранных нами газов обладает только этанол. Конденсация при тех же условиях Ar , N_2 , CO_2 и H_2O проходит без свечения. Этот факт, с одной стороны, может свидетельствовать о несправедливости нашей оценки роли наличия собственных дипольных моментов

в определении природы наблюдаемого явления. С другой стороны, отсутствие излучения при конденсации этих газов может явиться косвенным подтверждением того, что наблюдаемое для N_2O и C_2H_5OH конденсационное излучение не

является триболоминесценцией или результатом растрескивания образцов. В этом случае мы также должны были регистрировать это излучение в процессе криоконденсации воды, аргона, двуокиси углерода и азота.



1–вакуумная камера; 2–вакуумный насос Turbo-V-301; 3– шиберный вакуумный затвор CFF-100; 4–датчик давления FRG-700; 5– рефрижератор Гиффорда-Мак-Магона; 6–подложка; 7–фотоумножители P25a-SS-0-100; 8–оптический канал ИК-спектрометра; 9–ИК-спектрометр; 10–система натекания.

Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки

Результаты

В результате проведенных исследований было обнаружено, что не только закись азота, но и этанол обладает способностью к криоконденсационному излучению. Эти данные представлены на рисунке 4. По оси абсцисс отложено время конденсации, по оси ординат – сигнал фотоумножителя, зарегистрированный в процессе криоконденсации этанола (верхний рисунок) и закиси азота (рис. 4).

Как видно из приведенных на рисунке 4 данных, для молекул N_2O и C_2H_5OH в процессе их конденсации на подложку при $T=16$ К наблюдается интенсивное свечение. При этом очевидно, что при одинаковых условиях конденсации (температура подложки и давление газовой фазы) интенсивность излучения закиси азота суще-

ственно выше интенсивности свечения этанола. Кроме того, из полученных нами данных для N_2O и C_2H_5OH следует, что существует минимальное значение давления конденсации, ниже которого излучение отсутствует. При этом величина этого минимального давления конденсации, при котором наблюдается свечение, различна для каждого из изученных веществ. Так, для закиси азота криоконденсационное свечение начинается уже при давлении, порядка $P=10^{-5}$ Тор, в то время как для C_2H_5OH это значение составляет $P=10^{-2}$ Тор. Важно отметить, что криоконденсационное излучение при конденсации N_2O и C_2H_5OH визуально наблюдаемо невооруженным глазом.

Общей особенностью для процесса конденсации N_2O и C_2H_5OH является тот факт, что криоконденсационное излучение в целом состоит из отдельных вспышек различной амплиту-

ды и частотой чередования, зависящими от давления конденсации. Нами измерены временные развертки единичных импульсов с частотой 10^5 измерений в секунду. Так, на рисунке 5 приведены результаты для закиси азота в различных временных интервалах конденсации. Отсчет време-

ни начинается за 5×10^{-5} секунды до достижения максимума амплитуды излучения. Температура конденсации $T_c = 16$ К, давление конденсации $P_c = 10^{-2}$ Торр. На рисунке приведены сигналы фотоумножителя, измеренные при различных временах криоконденсации.

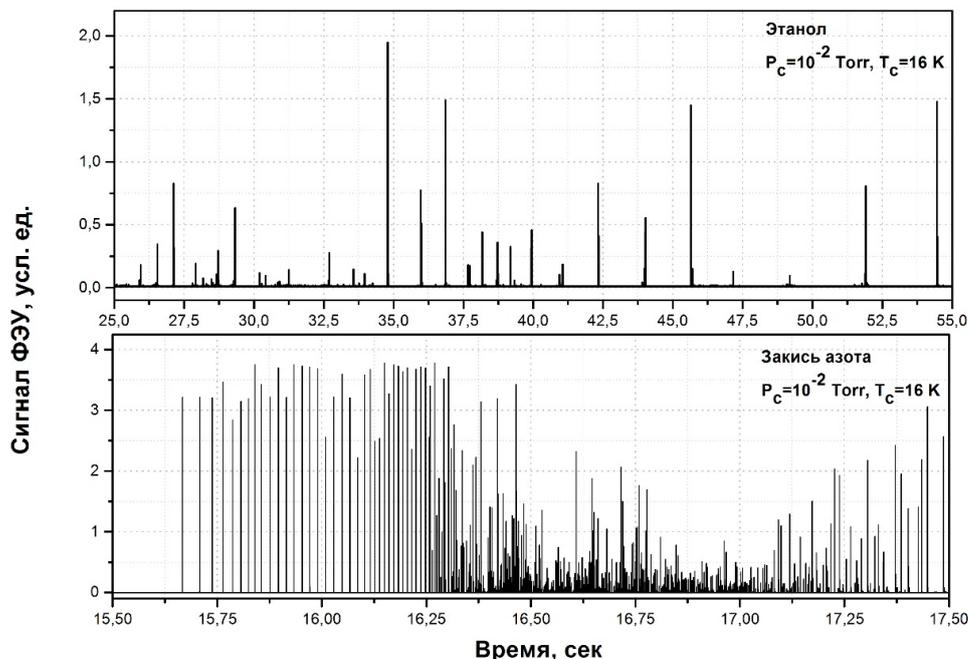


Рисунок 4 – Регистрация излучения при криоконденсации N_2O и C_2H_5OH .

Из представленных на рисунке 5 результатов можно отметить следующее важное обстоятельство. Не смотря на то, что измерения сигнала осуществлялись с частотой 10^5 измерений в секунду, практически не удалось зафиксировать процесс роста амплитуды элементарной вспышки. Т.е., время набора максимальной мощности излучения явно меньше 10^{-5} секунды. Из графика также видно, что время релаксации вспышки (уменьшение амплитуды сигнала от максимального до нулевого значения) составляет величину порядка $6 \times 10^{-5} - 10^{-4}$ секунды.

На рисунке 6 приведены данные для временных разверток элементарных вспышек криоконденсационного излучения этанола. Результаты для удобства сравнения нормированы относительно соответствующих максимальных значений сигнала фотоумножителя. Из приведенного рисунка видно, что динамический характер вспышек, зарегистрированных в различных

временных интервалах, во многом совпадает. Достижение максимального значения сигнала осуществляется также, как и для закиси азота, за время менее 10^{-5} секунды. Вместе с тем, уменьшение сигнала осуществляется заметно более плавно, чем для криоконденсационного излучения закиси азота.

Как может показаться из рисунков 5 и 6, криоизлучение закиси азота и этанола представляет собой единичные (элементарные) вспышки. Однако, более детальное представление сигналов, представленных на рисунках, указывает на то, что эти единичные сигналы в свою очередь представляют собой суперпозицию элементарных вспышек. В частности, время релаксации излучения этанола существенно больше закиси азота и составляет величину порядка 3×10^{-4} секунды. Для объективности на рисунке 7 сравнение проводится для вспышек с примерно одинаковой амплитудой.

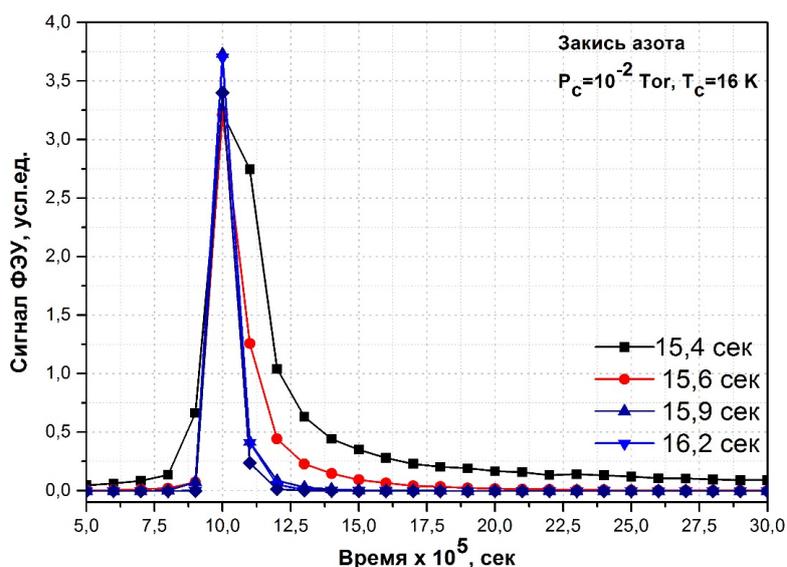


Рисунок 5 – Временные развертки отдельных вспышек криоконденсационного излучения закиси азота. Частота 10^5 измерений в секунду. Температура конденсации $T=16$ К. Давление газовой фазы в ходе конденсации $P=10^{-2}$ Тор

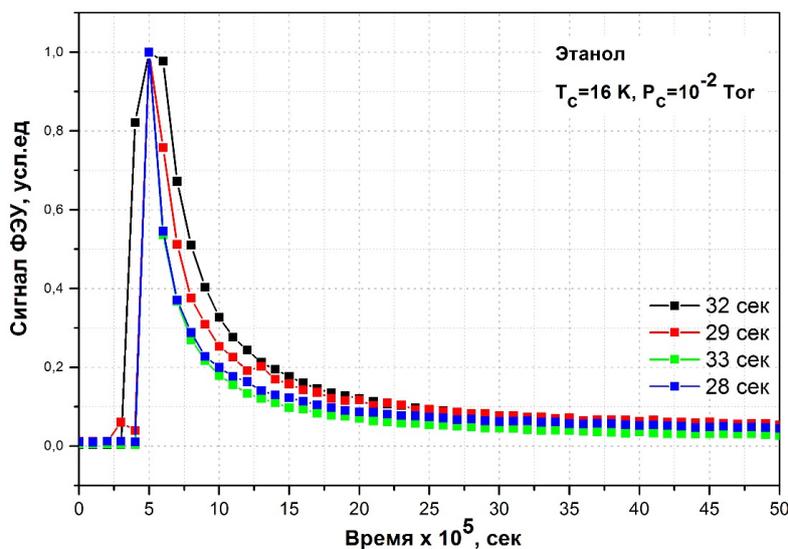


Рисунок 6 – Временные развертки отдельных вспышек криоконденсационного излучения этанола. Частота 10^5 измерений в секунду. Температура конденсации $T=16$ К. Давление газовой фазы $P=10^{-2}$ Тор

Очевидно, что анализ излучения со скоростью 10^5 измерений в секунду недостаточен для разрешения во времени единичных актов вспышек. В связи с этим открытым остается вопрос о временных характеристиках единичных вспышек, т.е. о времени набора максимальной амплитуды и времени релаксации. Более того, не ясно,

отражает ли спадание сигнала фотоумножителя собственно релаксационный процесс выбранной для анализа вспышки. По имеющимся предварительным результатам, это время увеличивается с ростом амплитуды сигнала. Кроме того, необходимо отметить следующее. То, что мы называем процессом релаксации, в принципе не является

таковым, а представляет собой суперпозицию отдельных вспышек. Интересным является тот факт, что амплитуда этих отдельных вспышек

плавно меняется со временем, формируя огибающую максимумов амплитуд, которая воспринимается как релаксационная кривая.

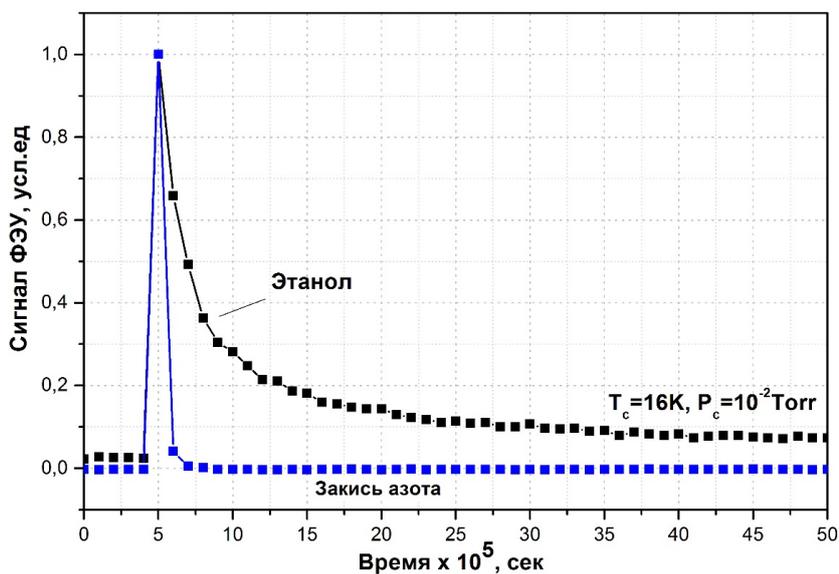


Рисунок 7 – Сравнения характера и времени релаксации элементарных вспышек криоизлучения закиси азота и этанола

Обсуждения

Основываясь на представленных выше данных можно сформулировать следующие выводы.

1. Из исследованных веществ только закись азота и этанол проявили способность к криоизлучению при конденсации из газовой фазы. При этом наличие или отсутствие собственного дипольного момента не является для этого принципиальным условием. Отсутствие криоизлучения при конденсации двуокиси углерода, воды и аргона может служить косвенным подтверждением того, что собственно криоизлучение закиси азота и этанола не связано с процессами трибolumинесценции или растрескивания образцов.

Отдельно фиксируемая фотоумножителем вспышка является суперпозицией серии последовательных релаксационных процессов отдельных областей, неким образом связанных между собой. Можно предположить, что такими областями являются кристаллиты, содержащие совокупность молекул закиси азота (или этанола), находящихся в метастабильных состояниях с различными энергиями активации. Существует некоторое распределение по энергиям, которое характеризуется наличием наиболее вероятного

метастабильного состояния, в котором находится большинство молекул. Излучение этих молекул при переходе в основное состояние провоцирует последовательные релаксационные явления групп молекул в соответствии с их распределением по энергиям активации.

2. Исходя из условия проявления электрического потенциала при конденсации закиси азота возможно следующее предположение. Следует упомянуть, что потенциал в пленках сохраняется столь долгое время сколько возможно стабилизировать температуру пленки. С ростом толщины пленок криоконденсатов происходит рост электрического потенциала. В результатах [5-10] получаемые пленки криоконденсатов имеют толщину порядка 300-500 монослоев ML, в наших результатах пленки имеют толщину порядка 20-30 микрометров. Предположим, что существует пороговое значение напряжения потенциала по достижению которого происходит разряд в толщине пленки криоконденсата. В процессе конденсации в толщине пленки происходит накопление потенциала до порогового значения и в следствии чего происходит разряд, являющийся собственно природой криоконденсационного излучения.

3. Также стоит отметить, что криоконденсационное излучение является продуктом возможных электронных переходов в молекулах криоконденсатов. Теоретические исследования молекулярных конфигураций закиси азота показывают существование изоморфных состояний. Такие состояния возможны наряду с линейной конфигурацией молекулы. Энергетически выгодное и оптимальное строение молекулы закиси азота является стандартное линейное несимметричное строение, но также возможно существование циклической и симметричной молекулы, аналогом

последней является молекула CO_2 . Существование таких изоморфных состояний подробно рассчитывается в теоретических исследованиях [12]. Опираясь на существование трех резонансных форм молекулы закиси азота и деформационное колебание изгиба молекулы, осуществлен расчет электронной перестройки, путем которой возможно появление изомеризации. Существование такого рода расчетов представляют собой уникальные и неповторимые ранее исследовательские данные. Подробное графическое представление данного процесса представлено на рисунке 8.

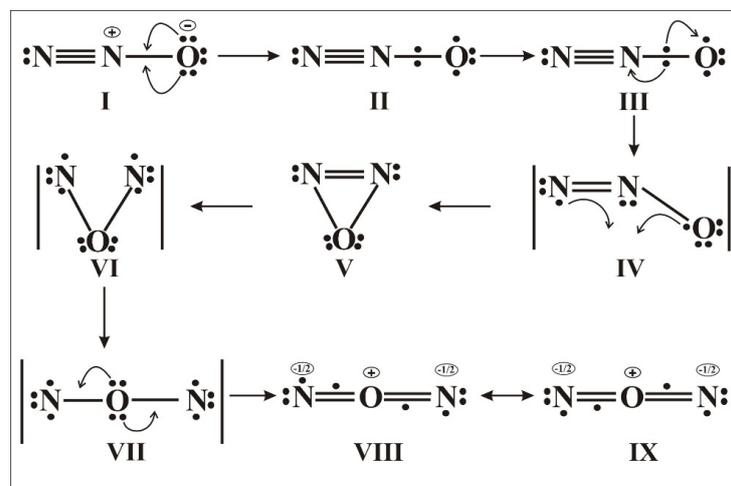


Рисунок 8 – Электронное перестроение в изоморфных состояниях молекулы закиси азота [12]

Собственно, дальнейшей последовательностью исследований является проведение спектральных фотометрических исследований криоконденсационного излучения. Посредством фотолюминесцентной спектроскопии, определены длины волны и энергии возникающего из-

лучения. Данные исследования будут проведены на базе лаборатории факультета физики и астрономии в Техасском Христианском университете (Department of Physics and Astronomy, Texas Christian University TCU).

References

- 1 D. Garypogly, A. Drobyshev // Fiz. Nizk. Temp. 16, 936 1990.
- 2 A.S. Drobyshev, E.A. Samyshkin // Instrum. Exp. Techn. 40(3), 437 1997.
- 3 A. Drobyshev, A. Aldiyarov et al // Low.Temp. Phys. 39(5), 460 2013.
- 4 R. Balog, P. Cicman, N. C. Jones, D. Field // Phys. Rev. Lett. 102, 073003 2009.
- 5 D. Field, O. Plekan, A. Cassidy et al // Intern. Rev. Phys. Chem. 32, 345 2013.
- 6 A. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al // Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 108 2013.
- 7 O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog et al // Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 9972 2012.
- 8 A. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al // J. Phys. Chem. A, 118(33), 6615 2014.
- 9 A. Cassidy, O. Plekan, J. Dunger et al // Phys. Chem. Chem. Phys. 16(43), 23843 2014.
- 10 G. Geballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis // Surface Science 482-485, 15 2001.
- 11 K. J. Franke, I. Fernandez-Torrente, J. I. Pascual, N. Lorente // Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 1640 2008.
- 12 W.C. Trogler, Coord // Chem. Rev. 187, 303 1999.
- 13 F. Wang, R. D. Harcourt // J. Phys. Chem. 104, 1304 2000.
- 14 A. Drobyshev, A. Aldiyarov et al // Low.Temp. Phys. 38(11), 1058 2012.