

Коршиков Е. *, Дробышев А., Алдияров А., Соколов Д.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан *e-mail: e.s.korshikov@physics.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИОКОНДЕНСАТОВ ЗАКИСИ АЗОТА И ЭТАНОЛА

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследований отражательных характеристик криоконденсатов закиси азота и этанола в диапазоне температур $T = 16-130\text{K}$. Получены ИК спектрометрические данные в диапазоне частот $400 - 4200\text{см}^{-1}$. Изучено влияние температуры отогрева тонких пленок криоконденсатов закиси азота и этанола на форму и положение полос поглощения, соответствующих деформационному и продольным колебаниям молекулы закиси азота, и ОН связи молекулы этанола. Проведены исследования влияния температуры конденсации для закиси азота и этанола, на структурные переходы в криоконденсатах. Выявлена особенность положения полос поглощения на термостимулированные превращения в криоконденсатах тонких пленок в зависимости от температуры конденсации образцов. Основные параметры проведения измерений были следующими: температура конденсации $T = 16\text{ K}$ при начальном вакууме в камере $P = 10^{-6}\text{ Торр}$. В качестве исследуемых веществ нами использовались закись азота (чистота 99,99%) и этанол (чистота 99,99%).

Ключевые слова: Вакуум, закись азота, этанол, ИК спектры, криоконденсат, Кельвин, подложка.

Korshikov Ye. *, Drobyshev A., Aldiyarov A., Sokolov D.

Al Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan *e-mail: e.s.korshikov@physics.kz

Investigation of reflective characteristics of nitrogen oxide and ethanol cryocondensates

This paper presents experimental results of studies of the reflective characteristics of cryocondensates of nitrous oxide and ethanol in the temperature range $T = 16-130\text{K}$. IR spectrometric data were obtained in the frequency range $400-4200\text{ cm}^{-1}$. The influence of the temperature of heating of thin films of nitrous oxide and ethanol cryocondensates on the shape and position of absorption bands corresponding to the deformation and longitudinal vibrations of the nitrous oxide molecule and the OH bond of the ethanol molecule is studied. Investigations of the influence of the condensation temperature for nitrous oxide and ethanol on structural transitions in cryocondensates were carried out. The feature of the position of the absorption bands on the thermally stimulated transformations in the cryocondensates of thin films is revealed, depending on the condensation temperature of the samples. The main parameters of the measurements were as follows: condensation temperature $T = 16\text{ K}$ at initial vacuum in the chamber $P = 10^{-6}\text{ Torr}$. We used nitrous oxide (purity 99.99%) and ethanol (purity 99.99%) as the test substances.

Key words: Vacuum, nitrous oxide, ethanol, IR spectra, cryocondensate, Kelvin, substrate.

Коршиков Е. *, Дробышев А., Алдияров Ә., Соколов Д.

Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қ., Қазақстан *e-mail: e.s.korshikov@physics.kz

Азот қышқылымен этанолдың криоконденсаттарының шағылтқыш сипаттамаларын зерттеу

Бұл жұмыста $T = 16-130\text{K}$ температуралық диапазонда азоттың шала тотығы және этанол криоконденсаттарының рефлексивті сипаттамаларын зерттеулер эксперимент нәтижелері ұсынылды. $400 - 4200\text{см}^{-1}$ жиілік диапазонында алынған ИҚ спектрометриялық деректер дайындалған. Азоттың шала тотығы және этанол жіңішке криоконденсаттарының еріту температурасының азот тотығы және этанол молекулаларының ОН байланысының деформациялық және бойлық діріліне тиісті сіңіру жолақтарының пішіні мен қалпына әсері зерттелген. Азот шала тотығы мен этанол криоконденсаттарының конденсация температурасының құрылымдық өтпелеріне әсерін зерттеулері жүргізілді. Үлгілердің конденсация температурасына байланысты жұқа пленкалардың криоконденсаттарындағы термоынталандырылған айналымдармен байланысты жолақтарының сіңіру орындарының ерекшелігі анықталды. Басты өлшеу параметрлері төмендегідей: конденсация температурасы $T = 16\text{ K}$ бастапқы вакуум кезінде камерада $P = 10^{-6}\text{Торр}$ болды. Зерттеу заттектер ретінде азот қышқылы (тазалығы 99,99%) және этанол (тазалығы: 99,99%) пайдаланылады.

Түйін сөздер: Вакуум, азоттың шала тотығы, этанол, ИҚ спектрлер,

Введение

Развитие и широкое использование криогенных технологий требует все более широкого объема знаний о процессах криоконденсации газов и свойствах образующихся криовакуумных конденсатов. С этой целью проводятся как экспериментальные исследования, так и моделирование указанных процессов. Одним из направлений такого рода исследований является изучение влияния условий образования тонких пленок криоконденсатов газов на оптические характеристики рабочих поверхностей криогенно-вакуумного оборудования. Результаты таких исследований имеют как фундаментальный интерес, так и важное практическое значение. В частности, говоря о получении фундаментальных знаний, речь идет о изучении влияния температуры криоконденсации на структурные характеристики конденсированной фазы, а также определение параметров структурно-фазовых превращений в твердых телах при низких температурах.

Предлагаемые в настоящих исследованиях результаты в основном имеют важное прикладное значение. Известно, что ряд наукоемких криогенных технологий сопровождаются явлением криоконденсации газов. В ряде случаев, таких как криогенная откачка высоковакуумных систем, этот процесс является основополагающим, т.к. именно криоконденсация включает в себя процесс откачки.

С другой стороны, существуют криогенные технологии, в которых процессы криоосаждения и образования тонких пленок твердых газов являются побочными, и, в ряде случаев, крайне нежелательными явлениями. В частности, в качестве примера можно привести системы дистанционного зондирования Земли как в гражданских, так и в военных интересах. В такого рода устройствах зачастую используются охлаждаемые оптические системы, что позволяет значительно повысить соотношение полезного сигнала к шуму. Однако при этом на охлаждаемых оптических элементах-датчиках, зеркалах, защитных оптических поверхностях возможно образование слоев криоконденсатов из остаточных газов собственной атмосферы, окружающей систему зондирования. [1-5]

Как в первом, так и во втором случае необходимо знание оптических характеристик системы поверхность-криоконденсат как в видимом, так и в ИК-диапазоне. Именно этому посвящены предлагаемые ниже результаты, которые обобщают исследования зависимости отражательной способности криоконденсатов от условий их образования – температуры подложки и давления газовой фазы. В качестве исследуемых веществ были использованы закись азота и этанол. Исследования проведены в интервале температур от 16 К до 130 К при давлении газовой фазы в диапазоне от $10^{-6} - 10^{-2}$ Торр. Получены спектральные отражательные характеристики в диапазоне $400-4200\text{ см}^{-1}$.

Эксперимент и методика измерений

В данном разделе приведена методика проведения экспериментальных исследований особенностей трансформаций в криоконденсированных образцах закиси азота и этанола. Для закиси азота нами исследовано в окрестностях $T=40\text{K}$ превращения деформационной и трансляционной колебательной подсистемы конденсированного состояния закиси азота. Иными словами, является ли данный переход превращением, затрагивающим одновременно все степени свободы молекулы закиси азота, или имеет место совокупность последовательных превращений, соответствующих тому или иному типу колебаний молекулы. В порядке напоминания приводим значения частот трех основных характеристических колебаний молекулы закиси азота в газовой фазе [6-8]:

$\nu_1 = 1284,91 \text{ см}^{-1}$ – продольное асимметричное колебание молекулы (100-00⁰0);

$\nu_2 = 588,77 \text{ см}^{-1}$ – поперечное деформационное колебание молекулы (01¹0-00⁰0);

$\nu_3 = 2223,76 \text{ см}^{-1}$ – продольное симметричное колебание молекулы (001-00⁰0).

Для криоконденсатов этанола, проведена серия экспериментов в диапазоне температур $T=60\text{-}130\text{K}$, в диапазоне частот валентных колебаний (ОН) связи на частоте $\nu=3105 \text{ см}^{-1}$. Получены экспериментальные результаты структурного перехода в твердых образцах криоконденсатов этанола, также выявлена зависимость колебательной составляющей (ОН) связи на термостимулированные превращения в образцах.

Исследования проводились на установке и по методике, ранее неоднократно описанной в наших статьях [9,10]. В данной работе объектами исследований являлись пленки криовакуумных конденсатов закиси азота и этанола, образованные при следующих условиях: поверхность конденсации – медная посеребренная зеркальная подложка диаметром 40 мм; температура конденсации образцов $T_c=16 \text{ K}$; давление газовой фазы при конденсации $P=10^{-5}\text{Торр}$; толщина образцов в данной работе составляла $d=2,5 \text{ мкм}$; скорость отогрева образцов $t=1 \text{ K/мин}$; чистота газовой фазы закиси азота составляла 99,98%, а этанола 99,99%.

Проводились измерения колебательных спектров образцов и фиксируя изменение амплитуды и положения полосы поглощения характеристических колебаний можно определить температуру и характер термостимулированных

превращений в пленках криоконденсатов закиси азота и этанола.

Порядок проведения экспериментов был следующим. Вакуумная камера откачивалась до давления $2 \cdot 10^{-7}$ Торр, после чего подложка охлаждалась до $T=16 \text{ K}$. С помощью натекателя в камеру осуществлялся напуск исследуемого вещества до заданного давления конденсации (10^{-5} Торр). На поверхности подложки образовывалась пленка криоконденсата, скорость роста которой и коэффициент преломления измерялись с помощью двулучевого лазерного интерферометра.

По достижении необходимой толщины напуск газа прекращался и через 5-10 минут проводились измерения ИК-спектров образцов в интервале частот от 400 до 4200 см^{-1} . Далее, частота ИК-спектрометра устанавливалась на значение, соответствующее анализируемому типу колебаний молекулы. После этого образец медленно нагревался с одновременной регистрацией сигнала спектрометра на выбранной частоте наблюдения.

Экспериментальные результаты и выводы

На рисунке 1 представлены ИК спектры криоконденсатов закиси азота в диапазоне частот наблюдения $400\text{-}4200 \text{ см}^{-1}$, температуры конденсации 16K и 60K соответственно. Толщина полученных пленок составляет 2,5 мкм. На рисунке также отчетливо видно различие значений амплитуд для каждой из деформационной и трансляционной колебательной подсистемы.

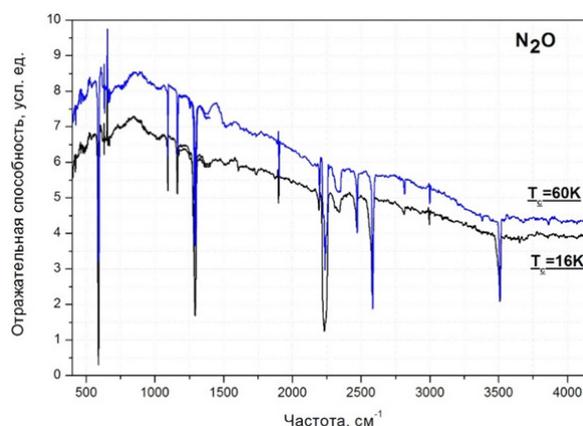
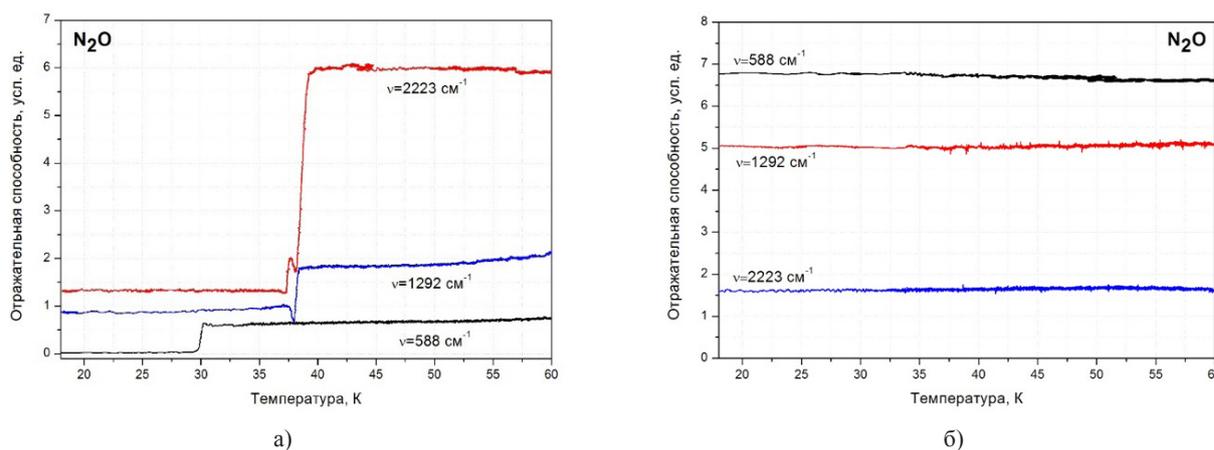


Рисунок 1 – Колебательные спектры криоконденсатов закиси азота при температурах конденсации $T_c=16\text{K}$ и $T_c=60\text{K}$. Толщина пленок $d=2,5 \text{ мкм}$.

Напомним, что в диапазоне температур $T=45\text{K}$, для криоконденсатов закиси азота существует структурный переход из аморфного в кубический кристалл Pa3 типа. [11]

Дальнейшей нашей задачей стало определения влияния колебательных подсистем на структурный переход. Получены спектры отогревов каждой из основных мод колеба-

ний в диапазоне температур $T=16\text{-}60\text{K}$. Также проведены исследования обратимости влияния деформационной и трансляционной колебательной подсистемы. Полученные пленки криоконденсатов при температуре конденсации $T_c=60\text{K}$ были охлаждены до температуры $T=16\text{K}$ и снова отогреты. Данные результаты представлены на рисунке 2.



а) Температура конденсации пленок $T_c=16\text{K}$, б) Температура конденсации пленок $T_c=60\text{K}$.

Рисунок 2 – Термостимулированные изменения положения деформационной и трансляционной колебательной подсистем.

Как видно из представленных данных, существует ряд особенностей, характерных для различных типов колебаний и соответствующих им спектров.

1. Интервал частоты 588 см^{-1} -деформационное колебание. Нагрев пленки приводит к заметному сужению полосы поглощения и соответствующему смещению в область более высоких частот. При этом высокочастотный край полосы поглощения сохраняет свое положение. Измерение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu=588\text{ см}^{-1}$ указывает на скачкообразное изменение в интервале температуры от $T=30\text{ K}$.

2. Интервал частоты 1292 см^{-1} -продольное асимметричное колебание. Нагрев пленки приводит к смещению полосы как целое в более высокие частоты и уменьшению амплитуды поглощения. Измерение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu=1292\text{ см}^{-1}$ указывает на скачкообразное изменение в интервале температуры от $T=37,5\text{ K}$.

3. Интервал частоты 2223 см^{-1} -продольное симметричное колебание. Нагрев пленки от

$T=16\text{ K}$ до $T=45\text{ K}$ приводит резкому уменьшению ширины полосы поглощения со смещением в диапазон более высоких частот, а также к заметному уменьшению амплитуды поглощения. Измерение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu=2223\text{ см}^{-1}$ указывает на то, что переход осуществляется в два этапа. Первое скачкообразное изменение наблюдается в интервале температуры от $T=37\text{ K}$. Второй переход, наблюдается в интервале $T=38\text{ K}$.

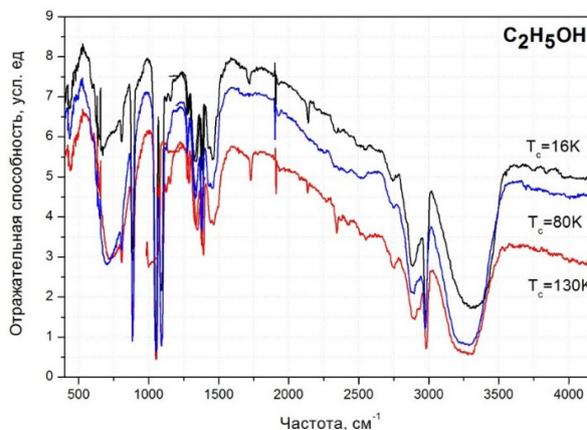
Для пленок полученных выше температур структурных изменений в криоконденсатах закиси азота и дальнейшими термостимулированными воздействиями на них, влияния деформационной и трансляционной колебательной подсистемы не выявлено. Это показано на рисунке 2 б). Переход от аморфного состояния закиси азота к кристаллическому состоянию осуществляется в несколько этапов, отражающих реализацию релаксационных процессов, относящихся к конкретному типу колебаний молекулы закиси азота. Различия в температурах переходов определяется энергиями акти-

вазии, характерными для данного типа колебаний.

На рисунке 3 представлены колебательные спектры криоконденсатов этанола полученные при различных температурах конденсации $T_c=16-80-130\text{K}$. Толщина полученных пленок составляла 2,5мкм. Интервал температур $T=90-100\text{K}$ у криоконденсатов этанола соответствует структурным изменениям и переходам в образцах от аморфного стекла в пластический кристалл через состояние сверхпереохлажденной жидкости (SCL) [12,13].

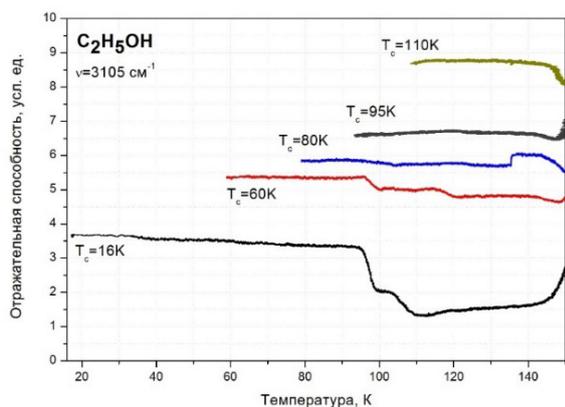
Валентные колебания (ОН) связи в интервале частот $\nu=3000-3500\text{ см}^{-1}$ являются наиболее чувствительными к различного рода переходам и видоизменениям структуры твердых образцов криоконденсатов. Что подтверждается изменением амплитуды сигнала колебательного спектра в данном интервале частот измерения. Дальнейшие наши действия преследовали цель, изучить поведение валентных колебаний криоконденсатов этанола (ОН) связи на частоте

$\nu=3105\text{ см}^{-1}$. На рисунке 4 представлены термостимулированные изменения полосы поглощения исследуемой частоты.

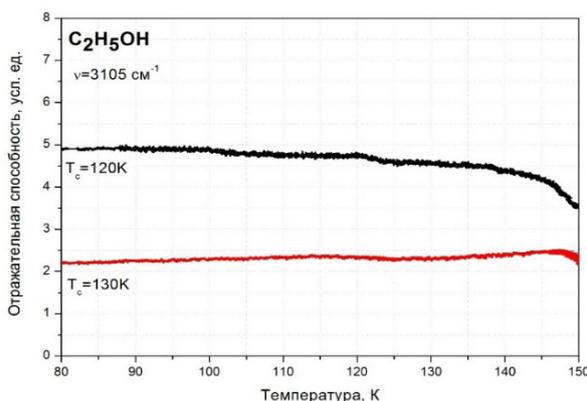


Температуры конденсации $T_c=16-80-130\text{K}$.

Рисунок 3 – Колебательные спектры криоконденсатов этанола



а)



б)

а) Температура конденсации пленок $T_c=16-110\text{K}$,
б) Температура конденсации пленок $T_c=120-130\text{K}$. Толщина пленок 2,5 мкм.

Рисунок 4 – Термостимулированные изменения положения (ОН) связи криоконденсатов этанола на частоте 3105 см^{-1} при различных температурах конденсации

Из представленных выше рисунков видно, что термостимулированное поведение колебательных подсистем напрямую зависит от истории получения пленки, иными словами, от температуры образования самого образца криоконденсата. Чем выше температура конденсации и чем ближе мы на температурной шкале к границе структурно фазовых превращений,

тем менее активно изменение сигнала спектрометра. Это особенно выделено на рисунке 4 а), поведение валентных колебаний криоконденсатов этанола (ОН) связи на частоте $\nu=3105\text{ см}^{-1}$ наглядно продемонстрировано отогревами пленок криоконденсатов от различных температур конденсаций. С другой стороны, на рисунке 4 б) показаны отогревы образцов полученных

при температуре конденсации выше структурных переходов с последующим охлаждением до температуры $T=80\text{K}$. Термостимулированные влияния на превращения в выбранной частоте $\nu=3105\text{ см}^{-1}$, на данном температурном

интервале не выявлены. Что также является подтверждением того, что температура конденсации образцов напрямую влияет на дальнейшие структурные превращения в пленках криоконденсатов.

Литература

- 1 Okabe H. Photochemistry of small molecules. – John Wihely & Sons Inc., 1978. – 413 p.
- 2 Криокристаллы. Под ред. Б. Веркина и А. Прихотько. – Киев: Думка, 1983. – 528 с.
- 3 Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
- 4 Petrenko V.F. and Whitworth R.W. Physics of Ice. – New York: Oxford University Press, 1999. – 262 p.
- 5 Finney J.L., Bowron D.T., Soper A.K., Loerting T., Mayer E. and Hallbrucker A. Structure of a New Dense Amorphous Ice // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89, № 20. – P. 205503-1205503-4.
- 6 Garypogly D., Drobyshev A. On some characteristic features of nitrogen monoxide cryocondensation // Fiz. Nizk. Temp. – 1990. – Vol.16 (7). – P. 936-938.
- 7 Field D., Plekan O., Cassidy A. et al. Spontaneous electric fields in solid films: spontelectrics // Intern. Rev. Phys. Chem. – 2013. – Vol. 32 (3). – P.345-392.
- 8 Cassidy A., Plekan O., Balog R. et al. Spontaneous electric fields in films of CF₃Cl, CF₂Cl₂ and CFC13 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – P.108-113.
- 9 Drobyshev A., Aldiyarov A. et al. Structural-phase transitions in solid nitrous oxide // Low.Temp. Phys. – 2012. – Vol.38. – P.1058.
- 10 Drobyshev A., Aldiyarov A., Korshikov E., Strzhemechny Yu. Dynamic characteristics of light emission accompanying cryocondensation of nitrous oxide and ethanol // Low.Temp. Phys. – 2015. – Vol. 41. – P.547.
- 11 Balog R., Cicman P., Jones N.C., and Field D. Spontaneous Dipole Alignment in Films of N₂O // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102(2). – P.073003.
- 12 Talon C., Ramos M., and Vieira S. Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol // Phys. Rev. B – 2002. – Vol.66. – P. 012201.
- 13 Ramos M.A., Shmyt'ko I., Arnautova E., Jiménez-Riobóo R., Rodriguez-Mora V., Vieira S., and Capitán M.J. On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – Vol. 352 (42). – P.4769-4775.

References

- 1 H. Okabe, Photochemistry of small molecules, (John Wihely & Sons Inc., 1978, 413 p.)
- 2 Kriokristally, Pod red. B.I. Verkina i A.F. Prikhot'ko, (Dumka, Kiyev, 1983, 528p.) (in russ.)
- 3 D. Pimentel and O. Mak-Klellan, «Vodorodnaya svyaz», (Mir, Moscow, 1964, 462p.) (in russ.)
- 4 V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, «Physics of Ice», (Oxford Univ. Press, New York, 1999, 262p.)
- 5 J.L. Finney, D.T. Bowron, A.K. Soper, T. Loerting, E. Mayer and A. Hallbrucker, Phys. Rev. Lett., 89(20), 205503(4), (2002).
- 6 D. Garypogly and A. Drobyshev, Fiz. Nizk. Temp., 16 (7), 936-938, (1990).
- 7 D. Field, O. Plekan, A. Cassidy et al., Intern. Rev. Phys. Chem., 32(3), 345-392, (2013).
- 8 A. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 108-113, (2013).
- 9 A. Drobyshev, A. Aldiyarov et al., Low.Temp. Phys., 38, 1058, (2012).
- 10 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, E. Korshikov, Yu. Strzhemechny, Low.Temp. Phys., 41,547, (2015).
- 11 R. Balog, P. Cicman, N.C. Jones, and D. Field, Phys. Rev. Lett., 102(2), 073003, (2009).
- 12 C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, Phys. Rev. B, 66, 012201, (2002).
- 13 M.A. Ramos, I. Shmyt'ko, E. Arnautova, R. Jiménez-Riobóo, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, and M.J. Capitán, J. Non-Cryst. Solids, 352 (42), 4769-4775, (2006).