Физика низких температур, 1996, т. 22, № 7, с. 814–818

Криокристаллы CO_2 и N_2 : скорость роста, коэффициенты преломления, ИК спектры отражения

А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы

Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
Казахстан, 480012, г. Алма-Ата, Толеби, 96
E-mail: asdrob@ietp.alma-ata.su

Статья поступила в редакцию 26 октября 1995 г. , после переработки 26 февраля 1996 г.

Обсуждаются результаты экспериментального исследования зависимости скорости роста, коэффициентов преломления и ИК спектров отражения реальных криокристаллов азота и двуокиси углерода от условий образования (температуры поверхности конденсации и давления газовой фазы). Обнаружено отклонение от линейной температурной зависимости скорости роста и коэффициентов преломления двуокиси углерода, которое объясняется постепенным увеличением плотности дефектов в кристалле CO_2 при понижении температуры конденсации. Этот вывод косвенно подтверждается проведенными исследованиями температурной зависимости ИК спектров отражения криокристаллов двуокиси углерода. Предполагается, что реальные криокристаллы CO_2 не обнаружили зависимости структурно-морфологических характеристик от температуры их образования. Термовариации образованных при различных температурах слоев криокристаллов CO_2 также не приводят к структурным изменениям в слое.

Обмірковуються результати експериментального дослідження залежності швидкості росту, коефіцієнтів заломлення та ІЧ спектрів відбиття реальних кріокристалів азоту та двоокису вуглецю від умов утворення (температури поверхні конденсації та тиску газової фази). Виявлено відхилення від лінійної температурної залежності швидкості росту та коефіцієнтів заломлення двоокису вуглецю, яке пояснюється поступовим збільшенням густини дефектів в кристалі CO_2 при зниженні температури конденсації. Цей висновок посередньо підтверджується проведеними дослідженнями температурної залежності ІЧ спектрів відбиття кріокристалів двоокису вуглецю. Припускається, що реальні кріокристали CO_2 не виявили залежності структурно-морфологічних характеристик від температури їх утворення. Термоваріації виявлених при різних температурах шарів кріокристалів CO_2 також не приводять до структурних змін у шарі.

В ряде работ, посвященных изучению зависимости теплофизических и структурно-морфологических характеристик реальных (сильно неидеальных) криокристаллов от условий их образования, были обнаружены ранее неизвестные неустойчивые структуры исследуемых веществ, существенно отличающиеся по характеристикам от своих классических модификаций. Наиболее интересные результаты были получены для криокристаллов закиси азота [1–3], хотя и данные для других криоконденсатов представляют определенный интерес [4]. Понятно, что для получения более детальной информации необходимо расширить круг исследуемых веществ, последовательно варьируя контролируемые параметры. Выбор для исследований двуокиси углерода и азота оправдан тем, что, в отличие от закиси азота, эти вещества обладают линейными симметричными молекулами с нулевым дипольным моментом, что должно сказаться на формировании твердой фазы в ходе криоконденсации. Очевидно, что различие в поведении криокристаллов двуокиси углерода и закиси азота будет прежде всего обусловлено отличием в молекулярном строении исследуемых веществ.

Данные по зависимости скорости конденсации и коэффициентов преломления двуокиси углерода и азота от термодинамических параметров фазового перехода газ — твердое тело охватывают различные интервалы температур и давлений конденсации, что обусловлено в первую очередь различием в равновесных характеристиках вдоль линий насыщения. Однако необходимо быть уверенным в том, что температура на поверхности раздела фаз в процессе роста соответствует поставленной экспериментальной задаче, т.е. в ходе криоконденсации не осуществляется «самоотжиг» образующихся слоев за счет больших потоков теплоты фазового превращения. Это можно осуществить при работе с тонкими пленками образцов (в нашем случае толщина слоя не превышала 5 мкм), а также ограничением максимального давления конденсации, при котором с необходимой точностью

© А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, 1996

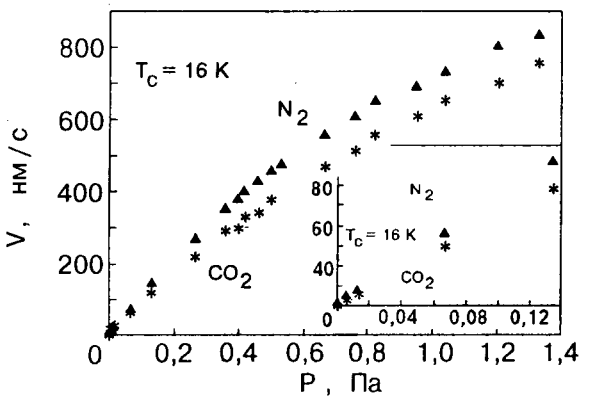

Рис. 1. Зависимость скорости роста криоконденсатов азота и двуокиси углерода от давления газовой фазы. Температура подложки $T_c = 16$ K.

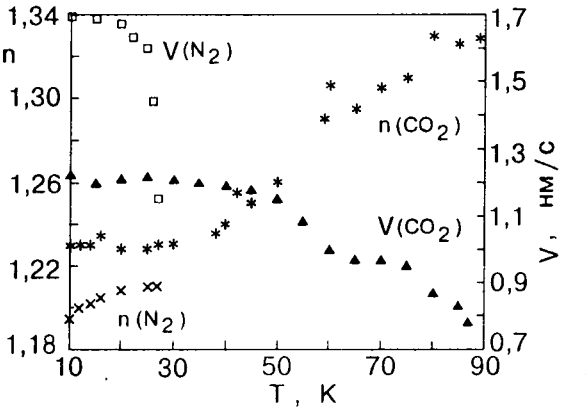

Рис. 2. Зависимость скорости роста V и коэффициента преломления n реальных криокристаллов двуокиси углерода и азота от температуры поверхности конденсации. Давление газовой фазы $P = 10^{-3}$ Па.

можно предполагать совпадающими температуру подложки и температуру на границе раздела фаз в ходе конденсации.

Для определения значения максимально возможного давления были проведены измерения зависимости скорости роста криоконденсатов двуокиси углерода и азота от давления газовой фазы при фиксированных значениях температуры. Измерения осуществлялись с помощью двухлучевого лазерного интерферометра с использованием методики и установки, подробно описанных в [12]. Данные, полученные при температуре поверхности конденсации $T_c = 16$ K, представлены на рис. 1. Как видно, весь интервал давлений можно условно разделить на два диапазона с линейной и нелинейной зависимостями $V = f(P)$. Эти зависимости содержат информацию о характере взаимодействия молекулы газа с охлажденной поверхностью и позволяют понять, насколько существенны отражения падающих на подложку молекул от поверхности конденсации в газовую фазу. В частности, линейная зависимость скорости роста от давления позволяет сделать вывод о равенстве единице коэффициентов конденсации (отношения числа молекул, захваченных поверхностью конденсации к полному числу падающих молекул) в рассматриваемом интервале давлений. Такой вывод основан на пропорциональности скорости конденсации величине пересыщения [6,8], а также на ряде экспериментальных результатов, которые свидетельствуют о равенстве единице коэффициента конденсации при низких температурах фазообразования вдали от равновесных значений температуры и давления паров [13].

Отклонение от линейной зависимости скорости конденсации говорит о том, что часть молекул после соударения с поверхностью конденсации отражается обратно в газовую фазу. Основной причиной этого является возникновение существенного градиента температуры по толщине образующегося криокристалла и повышение температуры границы раздела газ — твердое тело. На основании полученных данных можно сделать вывод, что предельно допустимое давление газовой фазы в наших экспериментах составило $P = 0{,}1$ Па. В связи с этим для надежности исследований было выбрано основное рабочее давление $P = 1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Известно, что при фиксированном давлении газовой фазы решающее влияние на фазовый переход газ — твердое тело оказывает температура поверхности конденсации. Именно температура влияет и на характер взаимодействия молекулы газа с подложкой, определяя величину коэффициента конденсации, и на степень подвижности адсорбированной молекулы в возникающем слое, и, в целом, на структуру образующихся криокристаллов [5–8]. Данные по зависимости линейной скорости роста криокристаллов двуокиси углерода и азота от температуры поверхности конденсации представлены на рис. 2.

Обратим внимание на существенно нелинейный характер зависимости скорости роста от температуры поверхности конденсации как для азота, так и для двуокиси углерода. Для высоких температур такая зависимость обусловлена, скорее всего, уменьшением коэффициентов конденсации вблизи линии равновесия газ — твердое тело. Этот эффект сильнее выражен для азота, что в определенной степени связано с узостью температурного интервала измерений, вследствие чего трудно сделать однозначный вывод о характере тем-

пературной зависимости скорости роста криокристалла азота при понижении температуры.

Для двуокиси углерода нелинейный характер зависимости скорости конденсации от температуры вдали от линии равновесия, скорее всего, обусловлен возрастанием степени дефектности образующегося криоконденсата CO_2. Можно предположить, что с понижением температуры поверхности конденсации уменьшается подвижность адсорбированной молекулы на границе газ — твердое тело и в результате сначала образуется криокристалл с большим количеством дефектов, а при более низких температурах, возможно, слой переходит в аморфное состояние. Во всяком случае вдали от равновесной температуры нелинейная зависимость скорости конденсации от температуры конденсации двуокиси углерода обусловлена не изменением характера взаимодействия молекула — поверхность и уменьшением коэффициента конденсации, а описанными выше изменениями в образующейся твердой фазе.

Информацию о закономерностях образования реальных криокристаллов при различных термодинамических параметрах существенным образом дополняют результаты исследования корреляции значений коэффициентов преломления образующихся криоконденсатов с температурой конденсации. Эти измерения, как и для скорости роста, проводились с помощью двухлучевого лазерного гелий-неонового интерферометра. Результаты измерений для двуокиси углерода и азота приведены на рис. 2. Аналогично измерениям скорости конденсации измерения коэффициента преломления проводились при давлении газовой фазы $P = 1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Как видно из представленных данных, для криокристалла азота наблюдается постепенное уменьшение значений коэффициента преломления с понижением температуры конденсации, что, скорее всего, связано с увеличением степени дефектности образующегося кристалла с понижением температуры криоосаждения. Подтвердить это могли бы структурные исследования, однако методика ИК спектроскопии для криокристалла азота вследствие отсутствия у молекулы азота характеристических частот в интервале 400–4 200 $см^{-1}$ не пригодна. Тем не менее хорошее согласие в высокотемпературной области с данными по коэффициентам преломления n кристаллов азота, образованных вблизи тройной точки ($n = 1{,}208$ для длины волны $\lambda = 633$ нм [9]), косвенно подтверждает высказанное предположение.

Что касается реальных криокристаллов двуокиси углерода, то результаты исследования зависимости их коэффициентов преломления от температуры конденсации могут служить подтверждением высказанного выше предположения о постепенном увеличении плотности дефектов в ходе понижения температуры криоосаждения. Этот процесс стабилизируется при температурах ниже $T_w = 40$ К, когда значения коэффициента преломления остаются приблизительно постоянными. Сравнение полученных данных для двуокиси углерода со значениями коэффициентов преломления, предложенными в [10], также говорят об их хорошем согласии ($n = 1{,}42$ при $T = 80$ К, кристалл был выращен из жидкой фазы).

Отметим, что азот обладает достаточно узким температурным интервалом образования твердой фазы с приемлемыми для измерения равновесными значениями давления газовой фазы. Адекватная оценка температуры на границе раздела фаз в ходе криоосаждения, как показали данные по исследованию зависимости скорости конденсации криокристалла азота от давления, является невозможной при давлениях более 0,1 Па. В результате температурный интервал изучения свойств криокристаллов азота составил всего 20 К (10–30 К). В то же время для двуокиси углерода в достаточно широком интервале температур параметры равновесия на границе газ — твердое тело позволяли осуществлять криоосаждение с необходимой малой скоростью, что с большой точностью гарантировало соответствие температуры подложки температуре собственно конденсации.

Кроме того, в интервале частот 4 500 $см^{-1}$–400 $см^{-1}$ находятся основные внутримолекулярные колебательные моды молекулы CO_2, что позволяет исследовать поведение молекулы в поле кристаллической решетки в случае появления структурных особенностей. В частности, в спектре поглощения CO_2 выделяются две интенсивные линии поглощения — 667,3 $см^{-1}$ и 2 349,3 $см^{-1}$, а также одна линия с частотой 1 340 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния. Эти три частоты рассматриваются как основные [11]. Частота 667,3 $см^{-1}$ характеризует перпендикулярное деформационное колебание, переход $01^10 - 00^00$. Частота 2 349,3 $см^{-1}$ соответствует продольному асимметричному колебанию, переход $00^00 - 00^01$. Частота 1 340 $см^{-1}$ расщеплена на два колебания с частотами 1 285 и 1 388 $см^{-1}$ и интерпретируется как продольное симметричное колебание молекул кислорода относительно углерода, переходы (02^00 и 10^00) — 00^00.

Хотя структура твердой фазы двуокиси углерода с пространственной группой симметрии типа $Pa3$ определена вполне однозначно [14], некоторые

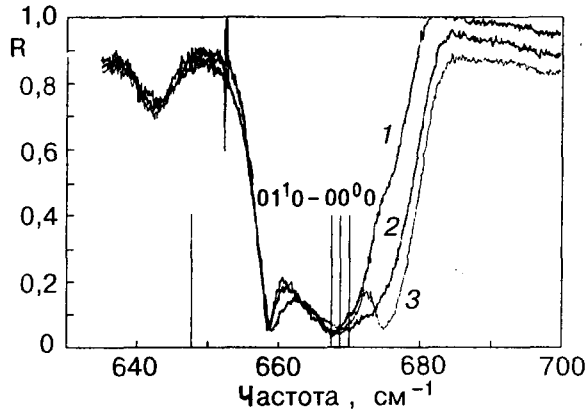

Рис. 3. ИК спектры отражения криокристалла двуокиси углерода вблизи частот деформационного колебания молекулы при различных T, К: 16 (*1*); 40 (*2*); 60 (*3*) (R — коэффициент отражения).

особенности поведения твердой фазы CO_2 в ходе конденсации из газовой фазы и при дальнейшем термоциклировании привлекают к себе внимание. Кроме того, приведенные выше результаты исследования зависимости коэффициентов преломления криокристалла двуокиси углерода от температуры конденсации также говорят о наличии особенностей в поведении твердых криоконденсатов CO_2. Для установления природы этих особенностей были проведены дополнительные исследования реальных криокристаллов с помощью ИК спектроскопии.

Спектры отражения пленки криоконденсата двуокиси углерода в ближней и средней ИК области, приведенные на рис. 3 и 4 соответственно, получены при следующих условиях:

кривая *1* — температура поверхности конденсации $T = 16$ К; давление газовой фазы в процессе роста $P = 10^{-3}$ Па; давление в камере в ходе измерения спектра $P = 10^{-5}$ Па; толщина слоя криокристалла $d = 2{,}5$ мкм;

кривая *2* — ранее образованный при $T = 16$ К слой отогрет до температуры $T = 40$ К;

кривая *3* — слой, образованный при $T = 16$ К, отогрет до температуры $T = 60$ К.

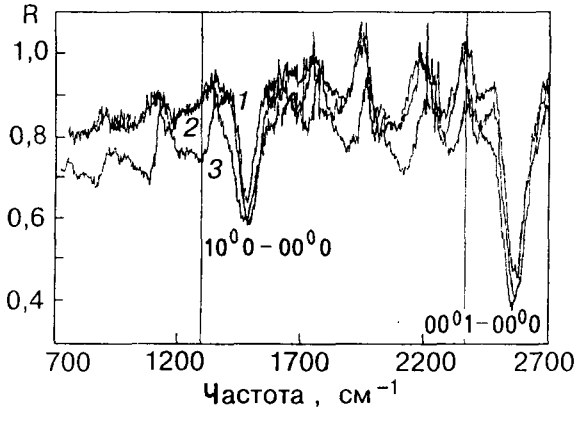

Рис. 4. ИК спектры отражения криокристалла двуокиси углерода вблизи частот продольных колебаний молекулы при различных T, К: 16 (*1*); 40 (*2*); 60 (*3*) (R — коэффициент отражения).

Можно ожидать, что при наличии структурных превращений в ходе нагрева криокристалла колебательные моды молекул в той или иной степени должны отреагировать на происходящие изменения. Как видно из представленных спектров, с повышением температуры слоя происходит постепенное уширение спектральных линий. При этом не отмечается достаточно резкого изменения, которое наблюдалось при изучении реальных криокристаллов закиси азота [3]. Представляется очевидным, что такое поведение рассматриваемой системы свидетельствует об отсутствии структурно-морфологических изменений в пленке криокристалла. В случае таких изменений при повышении температуры, по аналогии с реальными криокристаллами закиси азота [3], следовало бы ожидать сужения спектральной линии как свидетельства перехода системы в более устойчивое состояние. Наблюдаемое же поведение спектральных линий скорее всего связано с увеличением амплитуды колебания молекулы двуокиси углерода при повышении температуры слоя.

Выводы

Проведено измерение зависимости скорости роста и коэффициентов преломления реальных криокристаллов линейных симметричных молекул от температуры поверхности конденсации и давления газовой фазы. Как для двуокиси углерода, так и для азота получены данные по максимальному давлению конденсации, при котором с погрешностью измерения можно предположить равенство температуры подложки и температуры на границе раздела фаз для толщин пленки криоконденсата $d < 5$ мкм.

Обнаруженное отклонение от линейной температурной зависимости скорости роста и коэффициентов преломления двуокиси углерода может быть постепенным увеличением плотности дефектов в кристалле CO_2 при понижении температуры конденсации. Это косвенно подтверждается проведенными исследованиями зависимости ИК спектров отражения криокристаллов двуокиси углерода от температуры. По-видимому, можно считать, что реальные криокристаллы двуокиси углерода не обнаружили зависимости структурно-морфологических характеристик от температуры их образо-

вания. Термовариации образованных при различных температурах слоев криокристаллов CO_2 также не приводят к структурным изменениям в слое.

Уширение спектра отражения для характерных частот молекулы двуокиси углерода при повышении температуры слоя связано, по-видимому, с увеличением амплитуды колебания атомов в молекуле.

1. А. С. Дробышев, А. Г. Карпушин, в кн. : *Теплофизические свойства веществ и материалов*, Вып. 25, ГССД, сер. Сборники, физические константы и свойства веществ, Изд-во стандартов, Москва (1988), с. 120.
2. В. Б. Юферов, *ФНТ* **19**, 579 (1993).
3. А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, С. Л. Максимов, Е. А. Самышкин, *ФНТ* **20**, 600 (1994).
4. Н. В. Атапина, Д. Н. Гарипоглы, А. С. Дробышев, С. Л. Максимов, в кн.: *Материалы 2 Междунар. Минского форума по тепло- и массообмену «Тепломассообмен-ММФ-92»*, т. 4, ч. 2, с. 77.
5. У. Фрост, *Теплопередача при низких температурах*, Мир, Москва (1977).
6. Р. Ф. Стрикленд-Констэбл, *Кинетика и механизм кристаллизации*, Недра, Ленинград (1971).
7. А. А. Чернов, *Современная кристаллография*, т. 3. *Образование кристаллов*, Наука, Москва (1980).
8. Дж. Кан, У. Хиллинг, Дж. Сирс, *УФН* **91**, 691 (1967).
9. E. J. Marcous, *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 998 (1969).
10. J. Kruger and W. Ambs, *J. Opt. Soc. Am.* **48**, 1195 (1959).
11. Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).
12. Н. В. Атапина, Д. Н. Гарипоглы, А. С. Дробышев, В. А. Кузьмин, С. Л. Максимов, *ИФЖ* **61**, 986 (1991).
13. L. L. Levenson, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 629 (1972).
14. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).

Cryocrystals CO_2 and N_2 : growth rate, refractivity and IR reflection spectra

A. S. Drobyshev and D. N. Garipogly

The results are discussed of an experimental investigation into the growth rate, refractivity and IR reflection spectra of the real nitrogen and carbon dioxide cryocrystals as a function of the conditions of their formation, i.e. the temperature of the condensation surface and the pressure of the gaseous phase. It is found that the growth rates and refractivity of CO_2 vary nonlinearly with the temperature that may be explained by a gradual increase in the amount of defects in the crystal with decreasing condensation temperature. This conclusion is indirectly supported by the results of investigation of the temperature dependence of the IR reflection spectra of CO_2 cryocrystals. It is supposed that the structural-morphological characteristics of real cryocrystals are independent on the temperature of their formation. The temperature variations of the layers of CO_2 cryocrystals formed at different temperatures do not cause substantial changes of the layers.