

АЗОТНЫЙ КРИОСТАТ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ХОЛОДНОЙ ЗАГРУЗКОЙ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

© 2020 г. К. П. Мелетов*

Институт физики твердого тела РАН

Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2

**e-mail: mele@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.09.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Криостат с холодной загрузкой предназначен для измерений оптических спектров термически нестабильных образцов. Система стабилизации температуры с резистивным нагревателем обеспечивает регулировку температуры в диапазоне 80–270 К с точностью ± 0.3 К. Криостат использован для измерений спектров комбинационного рассеяния света молекулярных гидридов кварцевого стекла при различной температуре.

DOI: 10.31857/S0032816220020020

Холодная загрузка предполагает быстрое перемещение образцов из азотного резервуара в рабочую зону криостата и необходима для предотвращения теплового разрушения термически нестабильных образцов, например, металлических и молекулярных гидридов, получаемых закалкой в жидком азоте после их насыщения водородом при высоком давлении [1, 2]. Наличие молекулярного водорода в образцах гидридов после синтеза проверяют с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (к.р.с.) при температуре жидкого азота, в то время как количество поглощенного водорода измеряют методом термической десорбции.

Исследование кинетики десорбции молекулярного водорода при температуре выше азотной возможно методом спектроскопии к.р.с., однако для этого требуется азотный криостат с холодной загрузкой образцов и регулируемой температурой. В данной работе представлен простейший криостат такого типа, изготовленный в лабораторных условиях специально для измерений спектров к.р.с. молекулярных гидридов кварцевого стекла $\text{SiO}_2\text{—H}_2$ в геометрии обратного рассеяния.

Важными параметрами такого криостата являются рабочий диапазон температур, точность ее стабилизации и расход жидкого азота. Мы предлагаем простую конструкцию заливного азотного криостата с продувкой образцов на холодном столике парами азота. Криостат снабжен системой стабилизации температуры с помощью резистивного нагревателя, управляемого простейшим

коммерчески доступным контроллером температуры ТЕРМОДАТ-08МЗ с силовым блоком СБ10МЗ [3]. Криостат стабилизирует температуру в диапазоне 80–270 К с точностью ± 0.3 К, не имеет оптического окна и обеспечивает быструю холодную загрузку образцов.

Устройство криостата показано на рис. 1. Он состоит из внешнего цилиндрического контейнера 1 для жидкого азота, изготовленного из экструдированного пенополистирола. Внутри контейнера расположен теплообменник 2 из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, в верхней части которого непосредственно под рабочим столиком 3 размещен резистивный нагреватель 4. На рабочем столике имеется цилиндрическое углубление, в котором размещают исследуемый образец и датчик температуры. Теплообменник накрыт перевернутым фторопластовым колпаком 5 так, что дно колпака расположено над верхней поверхностью теплообменника. На дне колпака, непосредственно над образцом, имеется круглое отверстие для выхода паров азота, а на боковой поверхности, в нижней ее части, выполнены отверстия, через которые жидкий азот 6 заполняет пространство вокруг теплообменника. Жидкий азот через воронку заливают между внешним корпусом криостата и колпаком.

После заливки азота и охлаждения теплообменника осуществляется холодная загрузка образцов из жидкого азота в углубление на рабочем столике криостата. Расстояние между образцом и верхней поверхностью колпака составляет при-

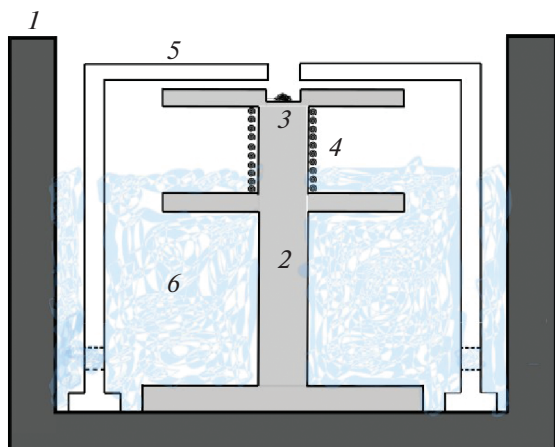


Рис. 1. Устройство криостата. 1 – контейнер, 2 – теплообменник, 3 – рабочий столик, 4 – резистивный нагреватель, 5 – тefлоновый колпак, 6 – жидкий азот.

мерно 4 мм, что меньше рабочего расстояния специальных объективов Olympus с увеличением $50\times$ (9 мм) и $10\times$ (18 мм), используемых, в частности, для измерений спектров к.р.с. в геометрии обратного рассеяния при работе с камерами высокого давления с алмазными наковальнями [4]. Важной функцией колпака является создание устойчивого потока холодных паров азота над поверхностью площадки для образцов, что препятствует образованию инея и обеспечивает хорошие условия для оптических измерений. Охлаждение образца происходит как за счет отвода тепла от рабочего столика по корпусу теплообменника в жидкий азот, так и за счет исходящих холодных паров азота. Стабилизация температуры поверхности столика обеспечивается резистивным нагревателем, который позволяет изменять эффективность теплового моста между жидким азотом и столиком, а также повышать температуру проходящих паров азота.

Материал теплообменника подбирался экспериментально. Попытка использовать медь оказалась неудачной из-за ее высокой теплопроводности, ~ 400 Вт/(м · К), что приводило к необходимости значительного тепловыделения на резистивном нагревателе для поддержания температур выше 140 К и к большому расходу жидкого азота. Использование нержавеющей стали с меньшей теплопроводностью, ~ 20 Вт/(м · К), оказалось оптимальным: в этом случае теплообменник охлаждался медленнее, однако появилась возможность стабилизации температуры вплоть до 270 К при умеренном расходе азота (~ 100 мл азота доливались каждые 30 мин).

Для стабилизации температуры использовался резистивный нагреватель на теплообменнике, управляемый двухпозиционным контроллером ТЕРМОДАТ-08МЗ с силовым блоком СБ10МЗ.

Температура измерялась миниатюрным платиновым термометром Pt100 с номинальным сопротивлением 100 Ом и температурным диапазоном 77–430 К, который является штатным датчиком температуры для контроллера ТЕРМОДАТ-08МЗ.

Компактная конструкция криостата обеспечивает его совместимость с микроскопом Olympus BX51, который обычно используется в спектральных установках для измерений спектров к.р.с. в геометрии обратного отражения.

С помощью криостата были измерены спектры к.р.с. молекулярного гидроксида кварцевого стекла $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ в температурном интервале 80–190 К, результаты приведены на рис. 2. Спектры к.р.с. измерялись в геометрии обратного рассеяния на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus BX51. Для возбуждения к.р.с. использовались непрерывный твердотельный лазер мощностью 100 мВт и длиной волны $\lambda = 532$ нм с диодной накачкой и краевой фильтр для этой длины волны с полосой ~ 100 см $^{-1}$. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus $10\times$ в пятно диаметром ~ 2.6 мкм.

На рис. 2б внизу показан спектр к.р.с. исходного кварцевого стекла SiO_2 , измеренный при температуре жидкого азота, а сверху – спектр к.р.с. молекулярного гидроксида кварцевого стекла $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ при этой же температуре. Под спектрами тонкими сплошными линиями показано их разложение на отдельные полосы, выполненное программой DATALAB при аппроксимации контура фоновых полос кривой Фойхта. Положение фоновых мод отмечено вертикальными пунктирными линиями, а сами полосы идентифицированы как: $^1\text{R}_1$ и $^1\text{R}_2$ – ротационные моды молекулы водорода H_2 ; $^1\text{G}_1$ и $^1\text{G}_2$ – фоновные моды кварцевого стекла $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$; G_2 – фоновная мода исходного кварцевого стекла SiO_2 .

Спектр кварцевого стекла SiO_2 (см. рис. 2б, внизу) давно и хорошо известен, в то время как спектр гидроксида $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ (см. рис. 2б, сверху) измерен в данной работе после первого успешного синтеза молекулярного гидроксида кварцевого стекла [2]. Следует отметить, что внедрение молекулярного водорода приводит к появлению в спектре ротационных мод молекулы H_2 и к некоторому перераспределению интенсивности в фоновом спектре самого стекла. При этом, согласно данным работы [2], принципиальных изменений строения кварцевого стекла не происходит.

Температурная зависимость частот фоновых мод в диапазоне 80–190 К приведена на рис. 2а. Измерения ограничены температурой 190 К, так как при большем нагреве образец $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ довольно быстро разлагался из-за интенсивной десорбции молекулярного водорода. Температурные

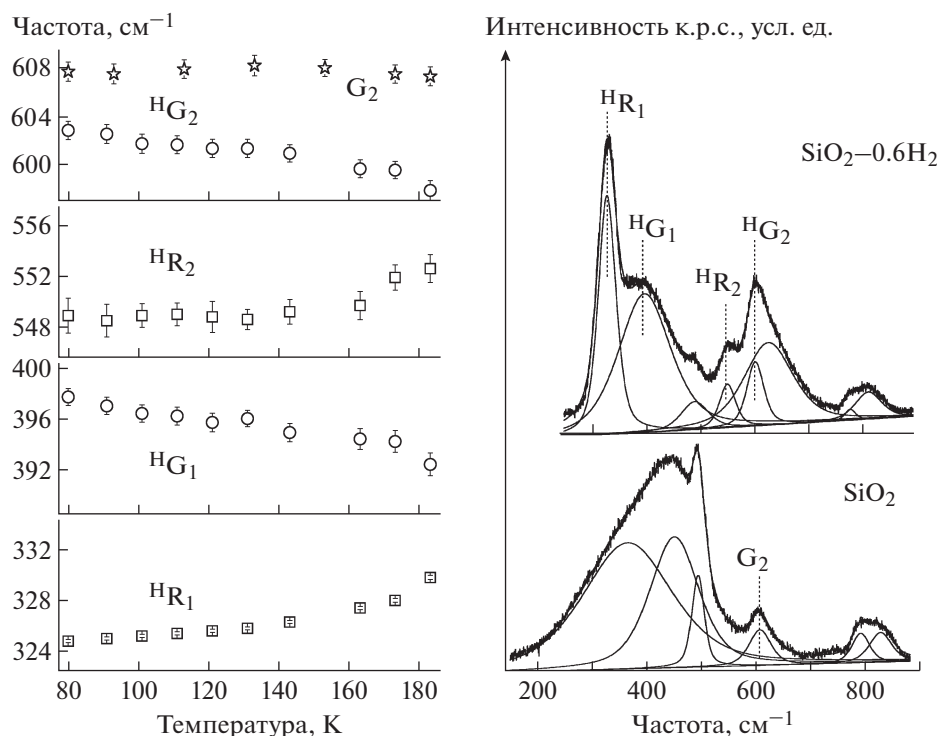


Рис. 2. **а** — температурная зависимость частоты фоновых мод гидроксида $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$: $^{\text{H}}\text{R}_1$ и $^{\text{H}}\text{R}_2$ — ротационные фоновые моды молекулы водорода H_2 ; $^{\text{H}}\text{G}_1$ и $^{\text{H}}\text{G}_2$ — колебательные фоновые моды матрицы SiO_2 ; G_2 — колебательная фоновая мода чистого SiO_2 ; **б** — спектры к.р.с. гидроксида $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ (вверху) и чистого SiO_2 (внизу).

зависимости различных фоновых мод различаются: частоты колебательных фоновых мод кварцевой матрицы $^{\text{H}}\text{G}_1$ и $^{\text{H}}\text{G}_2$ гидроксида $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ (светлые точки) уменьшаются с ростом температуры, частоты ротационных фоновых мод ($^{\text{H}}\text{R}_2$, $^{\text{H}}\text{R}_1$) молекулы H_2 (светлые квадраты) повышаются, а частота фоновой моды исходного кварцевого стекла G_2 (звездочки) практически не изменяется. Частоты фоновых мод уменьшаются с ростом температуры у подавляющего большинства твердых тел из-за положительного коэффициента теплового расширения, однако у кварцевого стекла SiO_2 он близок к нулю в этом диапазоне температур [5], и его фоновые частоты практически не меняются. Частота ротационных мод обратно пропорциональна их моменту инерции, который увеличивается в гидроксидах из-за ван-дер-ваальсового взаимодействия с матрицей SiO_2 [6, 7], однако при увеличении температуры это взаимодействие ослабевает, момент инерции уменьшается, и частота мод растет.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.С. Ефимченко за предоставленные образцы молекулярных гидридов кварцевого стекла $\text{SiO}_2\text{--}0.6\text{H}_2$ и полезные обсуждения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН при частичном финансировании РФФИ (грант 18-02-01175).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. // УФН. 1986. Т. 150. Вып. 11. Р. 468. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0150.1986111.0468>
2. Efimchenko V.S., Fedotov V.K., Kuzovnikov M.A., Zhuravlev A.S., Bulychev B.M. // Journal of Physical Chemistry B. 2013. V. 117. № 1. Р. 422. <https://doi.org/10.1021/jp309991x>
3. www.termodat.ru, www.meradat.com
4. Meletov K.P., Konarev D.V. // Chemical Physics Letters. 2012. V. 553. Р. 21. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.09.050>
5. Справочник химика 21. С. 163. www.chem21.info
6. Meletov K.P., Maksimov A.A., Tartakovskii I.I., Bashkin I.O., Shestakov V.V., Krestinin A.V., Shulga Yu., Andrikopoulos K.S., Arvanitidis J., Christofilos D., Kourouklis G. // Chemical Physics Letters. 2007. V. 433. № 4–6. Р. 335. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.11.072>
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. С. 351.