

НАПРЯЖЕНИЕ ПРОБОЯ В АРГОНЕ, АЗОТЕ И ГЕКСАФТОРИДЕ СЕРЫ КАК ФУНКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2022 г. А. В. Бородулина^{1, 2, *}, О. В. Минакова^{1, 2, *}, С. Л. Вебер^{1, 2, **}

¹Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: a.borodulina@g.nsu.ru

**e-mail: sergey.veber@tomo.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Максимальная напряженность электростатического поля, используемого при изучении его влияния на свойства магнитоактивных координационных соединений, лимитирована явлением пробоя. Пробой газовой среды развивается, как правило, в области расположения исследуемого образца и приводит к его разрушению. Определение оптимальных напряженностей электростатического поля в подобных экспериментах крайне важно для их успешной реализации. В настоящей работе проведено исследование напряжения пробоя в газах аргона, азота и гексафторида серы в температурном диапазоне 80–300 К. На основе теории возникновения пробоя в газах было сделано предположение о росте напряжения пробоя с уменьшением температуры исследуемого газа. В результате измерения напряжения пробоя при атмосферном давлении в газовых средах между плоскими электродами, отстоящими на 0.7 мм, были получены следующие данные: для азота при понижении температуры с 300 до 80 К среднее по нескольким измерениям напряжение пробоя возросло с 2.8 кВ (напряженность поля $E \approx 40$ кВ/см) до 5.6 кВ ($E \approx 80$ кВ/см). Для аргона при понижении температуры с 300 до 90 К значение этой величины возросло с 1.4 кВ (20 кВ/см) до 2.2 кВ (31 кВ/см). Для элегаза в диапазоне температур от 300 до 210 К среднее значение напряжения пробоя возросло с 5 кВ (71 кВ/см) до 7.9 кВ (113 кВ/см).

Ключевые слова: электростатическое поле, пробой в газовой среде, температурная зависимость напряжения пробоя, ИК-микроскопия, координационные соединения

DOI: 10.31857/S0132344X22070027

Магнитоактивные координационные соединения представляют собой широкий класс веществ, исследуемых в области молекулярного магнетизма. Одной из перспективных особенностей таких систем является магнитная бистабильность — возможность существования молекул соединения в одном из двух магнитно-неэквивалентных состояниях. К таким системам, в частности, относятся соединения, демонстрирующие явление спинового кроссовера [1–3], неклассического спинового перехода [4–6], валентно-таутомерные комплексы [7, 8] и прочие системы на базе ионов переходных металлов [9, 10]. Значительные изменения магнитных, оптических и механических свойств соединения в процессе фазового перехода открывают широкие возможности для их практического применения в создании новых устройств сверхплотного хранения информации. Наиболее практичным и удобным в

реализации способом контроля спиновых состояний изолированных молекул является воздействие внешним электрическим полем.

Одним из вариантов исследования влияния электрического поля на спиновое состояние магнитоактивных молекулярных систем является воздействие на образец полем высокой напряженности (более 10 кВ/см) с определением спинового состояния комплекса методом ИК-микроскопии [11]. Возникновение пробоя между электродами в таких исследованиях приводит к разрушению образца и вынужденной остановке эксперимента. Поэтому при постановке такого типа экспериментов необходимы предварительные исследования по установлению зависимости напряжения пробоя в различных газах от температуры. Подбор оптимального для исследования газа позволяет заранее определить предельно до-

пустимые напряженности электростатического поля, доступные в требуемом диапазоне температур.

Пробой в газовой среде — это лавинообразный процесс ионизации газа под действием внешнего электрического поля. Пробой (газовый разряд в отсутствие внешнего ионизирующего излучения) происходит в результате выбивания ионами рабочего газа электронов из катода, дальнейшего их ускорения в электрическом поле и последующей ударной ионизации атомов и молекул рабочего газа [12, 13]. Согласно этой теории возникновения разряда, условие пробоя зависит как от свойств самого газа, так и от таких его параметров, как температура и давление.

В настоящей работе исследована температурная зависимость напряжения пробоя трех газов: аргона Ar, азота N₂ и гексафторида серы SF₆ (элегаз) — в диапазоне температур от 300 К до температуры конденсации каждого газа. Среди перечисленных газов, элегаз наиболее перспективен в плане создания электростатических полей высокой напряженности. Элегаз SF₆ представляет собой тяжелый инертный газ и является благоприятной средой для дугогашения. Высокие дугогасящие свойства элегаза объясняются способностью молекул SF₆ захватывать свободные электроны, образуя малоподвижные тяжелые ионы, препятствующие образованию электронных лавин [14]. Недостатком элегаза применительно к обсуждаемой задаче является его высокая температура конденсации (~209 К), что не позволяет использовать этот газ при температурах ниже указанной.

Характер зависимости напряжения пробоя в газе от температуры может быть оценен исходя из условия возникновения самостоятельного разряда, в котором фигурирует длина свободного пробега λ [12]:

$$U = \frac{\Delta W_u d}{q \lambda \ln \frac{d}{\lambda \left(\ln \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right) \right)}}, \quad (1)$$

где U — напряжение пробоя, d — расстояние между электродами, ΔW_u — энергия ионизации, q — заряд электрона, γ — второй коэффициент Таунсенда, отражающий количество электронов, выбиваемых одним ионом данного газа из катода (постоянный для каждого газа) [12].

При $d \gg \lambda$ в газе происходит достаточно соударений, чтобы выполнялась зависимость $\lambda \sim T^{1/2}$, полученная из статистических соображений при учете столкновений частиц в газе. Таким образом, длина свободного пробега растет с ростом температуры, поэтому на основании выражения (1) может быть сделано предположение, что напряжение пробоя в газе растет по мере понижения температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для наблюдения пробоя в газах под воздействием внешнего электрического поля был использован ИК-микроскоп HYPERION 2000, оснащенный терморегулируемым предметным столиком Linkam FTIR600, позволяющим изменять температуру исследуемого образца в пределах от 77 до 600 К. В данном случае изменяется температура газа и электродов, расположенных внутри столика. Контроль температуры осуществляется с помощью термоконтроллера T95 System Controller (компания Linkam Scientific Instruments, Великобритания).

Электроды, на которые подается напряжение от высоковольтного источника, представляют собой плоскопараллельные пластины, установленные на предметное стекло BaF₂ температурного столика. В качестве источника высокого напряжения использовался высоковольтный блок питания Sh0105 (фирма Науэл, Россия), обеспечивающий разность потенциалов на его выводах до 30 кВ. Расстояние между электродами в работе составляло 0.7 ± 0.1 мм. Схема установки приведена на рис. 1.

Для фиксирования пробоя использовались резистивно-емкостный высоковольтный делитель напряжения с коэффициентом деления 1 : 10000 и осциллограф, находящийся в режиме однократного запуска. Пробой фиксировался на экране осциллографа по мере увеличения напряжения на выходе источника, что позволяло определить значение напряжения, предшествующее пробую. Наложение характерных осциллограмм, полученных в результате пробоев исследованных газов, позволяет наглядно показать отличия их изоляционных свойств (рис. 2).

В результате выполненных экспериментов была получена температурная зависимость напряжения пробоя исследуемых газов: аргона Ar в температурном диапазоне 90–300 К, азота N₂ в температурном диапазоне 80–300 К и элегаза SF₆ в диапазоне температур 210–300 К. В среде между электродами поддерживалось атмосферное давление. Шаг по температуре составлял 5 К. Для каждой температурной точки были проведены многократные измерения напряжения пробоя газа с целью установления максимального, минимального и среднего значений напряжения пробоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Итоговые температурные зависимости напряжения пробоя исследуемых газов представлены на рис. 3. Данные, полученные для всех газов, согласуются с оценкой характера зависимости величины пробоя от температуры, отраженной в формуле (1), т.е. при понижении температуры наблюдается рост напряжения пробоя. Среднее экспериментальное напряжение пробоя в азоте воз-

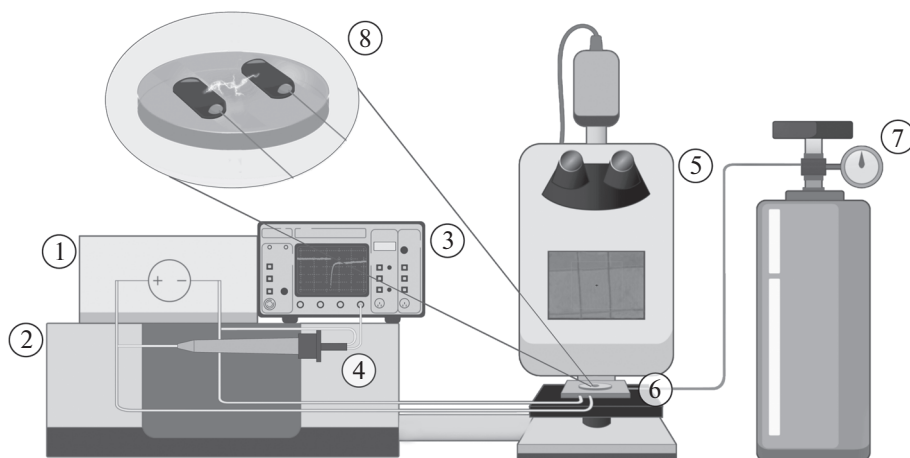


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: высоковольтный источник напряжения (1), ИК-спектрометр (2), осциллограф (3), делитель напряжения (4), ИК-микроскоп (5), модифицированный предметный столик ИК-микроскопа (6), баллон высокого давления с рабочим газом (7), предметное стекло температурного столика с установленными электродами (8).

росло с 2.8 кВ (соответствует напряженности электрического поля 40.1 кВ/см) до 5.6 кВ (80.7 кВ/см) при понижении температуры с 300 до 80 К. В аргоне при понижении температуры с 300 до 90 К среднее значение измеренного напряжения пробоя возросло с 1.4 кВ (20 кВ/см) до 2.2 кВ (31 кВ/см). В случае элегаза, однако, постепенное возрастание напряжения пробоя при понижении температуры происходит не во всем температурном диапазоне. Понижение температуры газа с 250 до 230 К сопровождается резким падением величины пробоя элегаза. При дальнейшем понижении температуры с 230 до 200 К напряжение пробоя возрастает. В элегазе средние значения напряжения пробоя в крайних точках составили 7.9 кВ (113 кВ/см) при 210 К и 5.9 кВ (84 кВ/см) при 300 К.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. Как и ожидалось, наибольшее значение напряжения пробоя было получено для элегаза, поэтому этот газ является оптимальным для экспериментов по изучению влияния электростатического поля на свойства магнитоактивных соединений в диапазоне температур 210 К и выше. В подобных экспериментах элегаз позволяет создавать напряженность электрического поля до 80 кВ/см. Если же исследуемые в магнитоактивных соединениях особенности (например, магнитоструктурные переходы) лежат в интервале температур ниже 210 К, то оптимальным для экспериментов газом является азот: он позволяет работать в интервале температур от 80 К и выше, но меньшими предельными значениями напряженности элект-

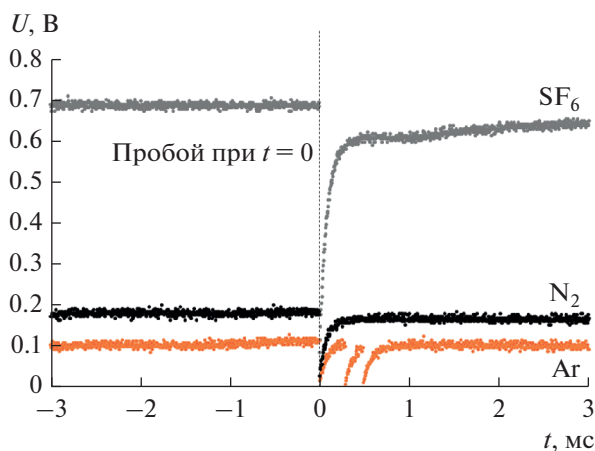


Рис. 2. Осциллограмма пробоя исследуемых газов, зарегистрированного при комнатной температуре. На шкале ординат указано напряжение на выходе делителя с коэффициентом деления 1 : 10000.

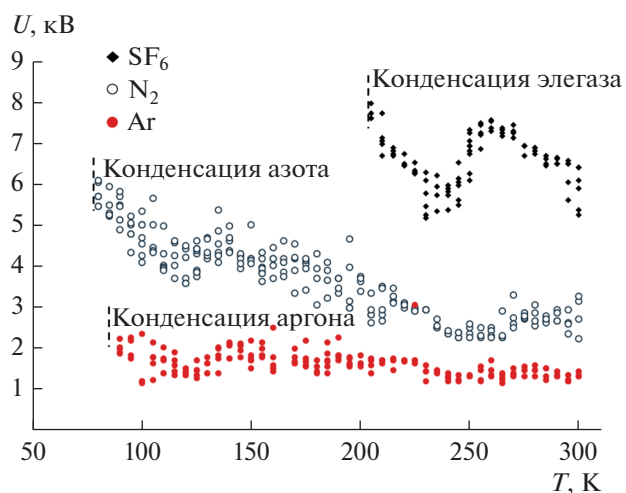


Рис. 3. Температурная зависимость напряжения пробоя в исследуемых газах: Ar, N₂ и элегаза SF₆.

трического поля (до 40 кВ/см). В случае изменения конструкции приборного столика (например, увеличении расстояния между пластинами с высоким напряжением) не требуется получать полной температурной зависимости напряжения пробоя, но будет достаточно определить напряжение пробоя при комнатной температуре, так как при более низких температурах напряжение пробоя растет. Представленная работа будет полезна экспериментаторам, исследующим влияние электростатического поля на свойства разного рода химических объектов, в том числе координационных соединений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айсин Р.С., Белова А.С., Белова С.А. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 58 (*Aisin R.R., Belov A.S., Belova S.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 46. P. 290). <https://doi.org/10.31857/S0132344X20120014>
2. *Bousseksou A., Molnár G., Salmona L., Nicolazzia W.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3313. <https://doi.org/10.1039/C1CS15042A>
3. *Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Минкин В.И.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 92 (*Starikov A.G., Starikova A.A., Chegerev M.G., Minkin V.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 92). <https://doi.org/10.1134/S0132344X19020087>
4. *Lanfranc de Panthou F., Belorizky E., Calemczuk R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 11247. <https://doi.org/10.1021/ja00150a023>
5. *Ovcharenko, V.I., Maryunina, K.Y., Fokin, S.V. et al.* // Russ Chem Bull. 2004. V. 53. P. 2406. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0136-4>
6. *Романенко Г.В., Фокин С.В., Чубакова Э.Т. и др.* // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 1. С. 48. https://doi.org/10.26902/JSC_id85865
7. *Bodnar S.H., Caneschi A., Dei A. et al.* // Chem. Commun. 2001. P. 2150. <https://doi.org/10.1039/B106192P>
8. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 15. P. 2957.
9. *Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 131 (*Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 163). <https://doi.org/10.1134/S0132344X1903006X>
10. *Мищерякова И.Н., Трофимова О.Ю., Дружков Н.О. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 263 (*Meshcheryakova I.N., Trofimova O.Y., Druzhkov N.O. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 307). <https://doi.org/10.31857/S0132344X21050042>
11. *Минакова О.В., Туманов С.В., Федин М.В., Вебер С.Л.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 290. (*Minakova O.V., Tumanov S.V., Fedin M.V., Veber S.L.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 326). <https://doi.org/10.31857/S0132344X20040040>
12. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Физ.-мат. лит., 1958.
13. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
14. *Гохберг Б.М.* // Электричество. 1947. № 3. С. 15.