

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЛОБАРА В ОБЛАСТИ 2–50 МКМ

© 2007 г. **В. М. Золотарев***, доктор физ.-мат. наук; **Р. К. Мамедов***, доктор техн. наук;
А. Н. Бехтерев**, канд. физ.-мат. наук; **Б. З. Волчек*****, канд. физ.-мат. наук

* Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: zolotarev@grv.ifmo.ru, romamedov@yandex.ru

** Магнитогорский государственный университет, г. Магнитогорск

*** Аналитический центр Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Выполнено компьютерное моделирование излучательной способности глобара в ИК области на основе 3-слойной оптической модели. Оценены метрологические возможности расчета высокотемпературной спектральной излучательной способности композитного многокомпонентного вещества методами классического дисперсионного анализа.

Коды OCIS: 120.5630, 300.2140, 350.5610.

Поступила в редакцию 24.01.2007.

В качестве источника изучения в ИК области 2–50 мкм обычно используется глобар (карбид кремния SiC), который изготавливается из прессованного порошка (карборунда) с добавкой редкоземельных окислов (Y_2O_3 , ZrO_2 и др.), что позволяет сместить максимум кривой спектральной излучательной способности в сторону больших длин волн, а также повысить рабочую температуру источника излучения. Спектральная излучательная способность ($\epsilon_{\lambda,T}$) карбида кремния в области 1–15 мкм неоднократно исследовалась разными методами [1–4]. Обзор результатов для $\epsilon_{\lambda,T}$ карбида кремния дан в справочниках [5, 6] и монографиях [7, 8], причем обращается внимание на большой разброс экспериментальных данных. Это связывается с разными условиями эксперимента, такими как атмосфера, в которой работает глобар (воздух, инертный газ, вакуум), и другими факторами, относящимися к технологии изготовления и способам нагрева излучателя (электрический ток, пламя горелки и др.). В работе [9] было показано, что кривая спектральной излучательной способности глобара, работающего на воздухе, имеет ряд минимумов в области 9–25 мкм, которые приписываются окислам кремния и другим тугоплавким окислам, входящим в состав технологической смеси, приготовленной на основе карборунда. Вместе с тем отмечается [9], что наблюдаемые экспериментально полосы окислов перекрываются в диапазоне 16–25 мкм полосами паров атмосферной воды, что затрудняет анализ спектра.

Цель данной работы – улучшение метрологических характеристик измеряемого спектра и на этой основе уточнение вычислений высокотемпературной спектральной излучательной способности гло-

бара с учетом компенсации влияния паров атмосферной воды.

1. Эксперимент

Были измерены спектры излучения 3-х промышленных глобаров (фирма “Bruker”), работающих на воздухе. Данные эксперимента, полученные с помощью фурье-спектрометров и преобразованные к виду $B_{\lambda}I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$, показаны на рис. 1а, где B_{λ} – коэффициент пропорциональности, I_{λ} – интенсивность излучения глобара, регистрируемого прибором, $I_{\text{АЧТ}}$ – интенсивность излучения абсолютно черного тела (АЧТ), рассчитывалась по формуле Планка [7] для температуры $T = 1650$ К. Нормировка экспериментальных данных проводилась из условия, что в области неселективного поглощения SiC значения $I_{\lambda} = B_{\lambda}I_{\text{АЧТ}}$, при этой нормировке $B_{\lambda} \approx \epsilon_{\lambda,T}$ – параметр, учитывающий коэффициент серости глобара. Это позволило исключить влияние регистрирующего

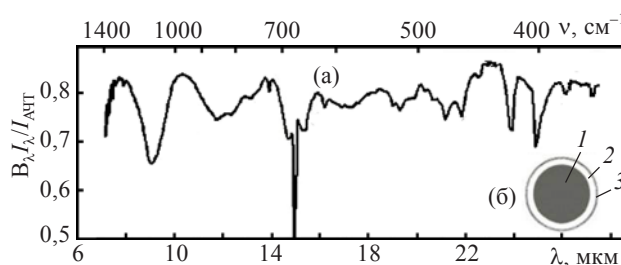


Рис. 1. а – спектральная кривая излучательной способности $B_{\lambda}I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ глобара (выделена полоса поглощения атмосферного CO_2); б – оптическая модель глобара. 1 – ядро, 2 – внутренний слой, 3 – внешний слой.

прибора (оптический тракт, приемник и др.), поскольку на краях спектрального интервала, где отсутствуют полосы, выполняется соотношение $B_{\lambda}I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}} \approx \varepsilon_{\lambda,T}$. Вопросы методики измерения $\varepsilon_{\lambda,T}$ можно найти в работах [7, 8]. Поскольку в ИК технике величину $\varepsilon_{\lambda,T}$ принято выражать в виде зависимости от длины волны λ (мкм), а в спектроскопии положение полос принято характеризовать волновым числом ν ($\nu = 1/\lambda \times 10^4$ (см⁻¹)), поэтому в статье использованы обе эти величины.

В спектрах $B_{\lambda}I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ выделяются две широкие полосы в области 1087 см⁻¹ (9,2 мкм) и 794 см⁻¹ (12,6 мкм) и группа полос в диапазоне 600–200 см⁻¹ (рис. 1а). Особый интерес представляла малая полуширина полос, что может свидетельствовать о присутствии кристаллической фазы вещества в излучателе. Положение ряда полос [9], наблюдающихся в области 600–400 см⁻¹ показывает, что эти полосы могут принадлежать кристаллическим модификациям кремнезема (SiO₂) [10, 11], а также окислам иттрия (Y₂O₃) и циркония (ZrO₂) [12]. Для учета влияния атмосферной воды отдельно был получен вращательный спектр пропускания паров воды (T_{H₂O}) в диапазоне 16–25 мкм. Оба спектра $I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ и T_{H₂O} были преобразованы в спектры оптической плотности $-\lg I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ и $-\lg T_{\text{H}_2\text{O}}$. Затем из спектра $-\lg I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ был вычтен спектр $-\lg T_{\text{H}_2\text{O}}$, что позволило скомпенсировать полосы паров воды.

Анализируя общий вид спектра (рис. 1а), можно заметить, что форма наиболее интенсивной полосы 1087 см⁻¹ со стороны ее высокочастотного крыла указывает на ее дисперсионный характер. Это позволяет рассматривать вещество, из которого изготовлен глобар, как непрозрачную среду. Для такого излучателя с учетом энергетического баланса $A + T + R = 1$ выполняется закон Кирхгофа, A – поглощение, T – пропускание, равное нулю, R – отражение. Согласно закону Кирхгофа в этом случае излучательная способность объекта по отношению к АЧТ $\varepsilon_{\lambda,T} = A = 1 - R$. Следовательно, если известны оптические свойства среды, то R можно вычислить по формуле Френеля и таким образом рассчитать величину $\varepsilon_{\lambda,T}$.

Вместе с тем анализ формы других менее сильных полос в спектрах $B_{\lambda}I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ (рис. 1а) показывает, что не все полосы имеют дисперсионный вид, позволяющий использовать такой подход для определения $\varepsilon_{\lambda,T}$; форма полос в области 600–400 см⁻¹ имеет явно абсорбционный характер. Кроме того некоторые полосы в спектре $B_{\lambda}I_{\lambda}/I_{\text{АЧТ}}$ имеют весьма большие полуширины, не типичные для кристаллов.

Происхождение полос в спектре $\varepsilon_{\lambda,T}$ можно понять, как показано в работе [9], если принять допущение, что температура на поверхности глобара ниже, чем в его центре. В этом случае вклад поверх-

ностного слоя в излучаемую глобаром мощность будет заметно уменьшен. Другая причина снижения излучательной способности глобара состоит в разности химического состава поверхностного слоя и центральной части. В результате окисления SiC на поверхности глобара образуется пористый слой, состоящий из окислов кремния, что приводит к светорассеянию в видимой области. Поскольку окислы кремния диэлектрики, то это дополнительно приводит к уменьшению $\varepsilon_{\lambda,T}$ за счет снижения электрической проводимости в поверхностном слое. В результате температура поверхностного слоя определяется балансом передачи тепла за счет теплопроводности из центральной части глобара и потерь за счет конвекции в поверхностном слое. Известно, что в условиях температурного равновесия основной вклад в излучаемую мощность вносит поверхностный слой, граничащий с воздухом [7]. Однако малое значение $\varepsilon_{\lambda,T}$ поверхностного слоя Глобара и понижение его температуры из-за уменьшения электрической проводимости, как показывает расчет [8], существенно снижают радиационный вклад этого слоя. Следует отметить, что в работе [10] также отмечается, что соотношение $\varepsilon_{\lambda,T} = 1 - R$ не может быть использовано напрямую для анализа излучательной способности объекта в условиях динамического нагрева поверхности с помощью импульсных лазерных источников. Поэтому в условиях термического равновесия центрального ядра и поверхностного слоя глобара для оценки величины излучения с помощью соотношения $\varepsilon_{\lambda,T} = 1 - R$ можно в первом приближении исключить из расчета поверхностный слой. На втором этапе можно дополнить эту схему и учитывать этот слой в качестве “холодной” оболочки, которая работает по преимуществу на ослабление излучения разогретого центрального ядра [9].

2. Стрoение поверхностного слоя глобара

Поверхность глобара при работе на воздухе окисляется, в результате образуется кремнеземная пленка, строение которой определяется разными факторами. Основными из них следует считать температуру, длительность нагревания (время работы) и структурно-химические свойства поверхности излучателя. Проверка воздействия высокой температуры на структурные превращения кремнезема была выполнена на модельном эксперименте, когда в качестве объекта исследования было выбрано кварцевое стекло. Пластины полированного кварцевого стекла подвергались длительному (от 5 до 200 часов) нагреву на воздухе при $T = 500$ –1950 К. Использовались методы поляризационной микроскопии пропускания и ИК спектроскопии отражения. При нагревании до $T = 1300$ К на поверх-

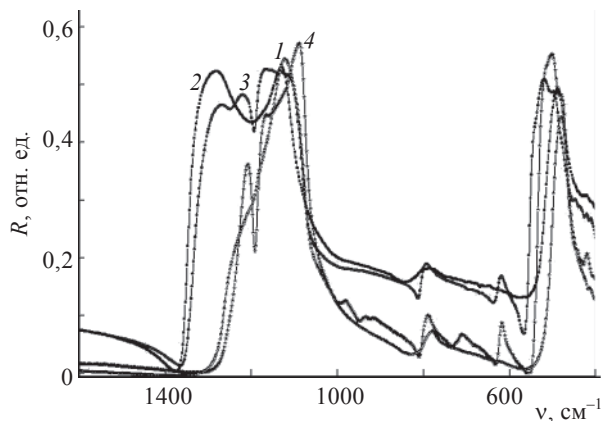


Рис. 2. Спектры отражения кварцевого стекла, измеренные после нагревания в течение 24 час. 1 – исходный образец (не нагревался), 2 – 600 К, 3 – 1200 К, 4 – α -кристобаллит.

ности стекла образуются микрокристаллы с плоским округлым габитусом, при этом оптические оси микрокристаллов ориентированы параллельно поверхности. С ростом температуры число кристаллов на единицу площади поверхности растет, а их размеры увеличиваются. Согласно данным ИК спектроскопии отражения [11–13] эти микрокристаллы преимущественно относятся к α - SiO_2 , α -кристобаллиту и, возможно, к α -тридимиту (рис. 2). Видно, что уже при $T = 600$ К свойства поверхностного слоя кварцевого стекла заметно меняются, а при $T = 1200$ К эти изменения приобретают четко выраженный характер, обнаруживая образование кристаллической структуры. В процессе роста микрокристаллы агрегируются в более крупные кристаллические частицы, которые образуют на поверхности рыхлый слой с физико-химическими свойствами, отличными от свойств основы.

3. Оптическая модель глобара

На основе предыдущего анализа оптическая модель глобара для последующих расчетов $\epsilon_{\lambda, T}$ может быть представлена в виде ряда слоев и уточнена по составу веществ [9] (рис. 1б). Ядро излучателя – центральный стержень 1 и слой 2 – имеют одинаковую температуру и по составу представляют смесь порошка SiC с добавкой модифицирующих мелкодисперсных тугоплавких окислов. Слои 2 и 3 дополнительно к исходным компонентам смеси содержат группы SiO_x . Наибольшая концентрация групп SiO_x имеется в слое 3 и на внешней границе слоя 2, поскольку диффузия кислорода воздуха направлена извне к центру излучателя. Слои 2 и 3 формируются на начальном этапе работы излучателя. При этом распределение SiO_x в слое 2 меняется по на-

правлению к центру таким образом, что на внешней поверхности параметр $X = 2$. Концентрация монокиси кремния SiO (параметр $X = 1$) в пределах слоя 2 растет по мере продвижения к внутренней границе этого слоя, граничащего с ядром 1. Сведения о природе и диэлектрических характеристиках слоя 3 в литературе отсутствуют.

Оптические свойства системы слоев, представленной на рис. 1б, можно рассчитать с помощью обобщенных уравнений Френеля для многослойных систем [14], если известны диэлектрические комплексные функции $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ каждого из элементов оптической модели. Функция $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ может быть выражена через комплексный показатель преломления $\tilde{n} = n - i\kappa$, где $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$, $\epsilon_2 = 2n\kappa$. Необходимые сведения о термооптических свойствах можно получить с помощью уравнения Лорентц–Лоренца, которое для области прозрачности имеет вид [15]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} \rho(T) \alpha(\rho, T), \quad (1)$$

где α – поляризуемость молекул вещества, ρ – плотность вещества, определяемая числом молекул в единице объема, T – температура.

Известно, что поляризуемость в ИК области складывается из двух составляющих: $\alpha = \alpha_e + \alpha_a$, где α_e и α_a – электронная и атомная составляющие соответственно. Поскольку температура мало влияет на электронные переходы, то величина n в средней и дальней ИК области связана преимущественно с изменением α_a .

Термооптические свойства материала dn/dT , которые находятся на основе уравнения (1), определяются суммой двух параметров – первый входит с отрицательным знаком и определяется величиной $d\rho/dT$, а второй – величиной $d\alpha/dT$ [15]. Относительная доля вкладов каждого из этих параметров в результирующую величину dn/dT определяется природой материала. Для щелочно-галогидных кристаллов и флюоратов первый параметр является доминантным, в результате для этих материалов dn/dT имеет отрицательный знак. Для окислов главным в ИК области является второй параметр, поэтому для этих материалов dn/dT имеет положительный знак. Для нахождения зависимости $\epsilon(T)$, а следовательно, и оптических постоянных $n(T)$ и $\kappa(T)$ удобно использовать метод дисперсионного анализа [15], с помощью которого на основе измерений коэффициента отражения R можно проанализировать влияние температуры и свойств среды на характеристики спектральных полос, что необходимо для корректной интерпретации спектра, а также прогнозирования диэлектрических свойств в средней и дальней ИК областях.

В рамках многоосцилляторной модели для поперечных оптических колебаний выражение для $\tilde{\epsilon}$ имеет вид [15]

$$\tilde{\epsilon}(\nu, T) = \epsilon_{\infty}(T) + \sum_{i=1}^n \frac{4\pi\rho_i(T)\nu_i^2(T)}{\nu_i^2(T) - \nu^2 + i\gamma_i(T)\nu}, \quad (2)$$

где $\nu_i(T)$, $\gamma_i(T)$, $4\pi\rho_i(T)$ – параметры i -го осциллятора, зависящие от температуры, – собственная частота, затухание и интенсивность соответственно; $\epsilon_{\infty}(T)$ – значения диэлектрической функции для высокочастотной области.

Определение параметров ν_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ для рабочей температуры осуществляется путем интерполяции (или экстраполяции) данных, имеющихся для двух опорных температур T_0 (обычно $T_0 = 295$ К) и T_1 . Этот способ позволяет на основе теоретической зависимости ν_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ от температуры вычислить данные параметры [15]:

$$\nu_i = \nu_i(T_0) - a_i(T - T_0), \quad (3)$$

$$4\pi\rho_i = 4\pi\rho_i(T_0) + b_i(T - T_0), \quad (4)$$

$$\frac{\gamma_i}{\nu_i}(T) = \frac{\gamma_i}{\nu_i}(T_0) + c_i(T - T_0) + d_i(T - T_0)^2, \quad (5)$$

где a_i , b_i , c_i , d_i – коэффициенты, характеризующие свойства поперечных оптических колебаний вещества.

Вычислив значения ν_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ для соответствующей температуры, можно определить отражение в случае массивной непрозрачной среды

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 - \kappa^2}. \quad (6)$$

Необходимые для расчетов функции ϵ многокомпонентной смеси веществ можно найти с помощью теории эффективной среды, если известны диэлектрические функции ϵ отдельных компонентов. Этот подход для расчета диэлектрических свойств смеси веществ позволяет получить обобщенное выражение для функции ϵ [16]

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = V_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + V_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h}, \quad (7)$$

где ϵ_a , ϵ_b и V_a , V_b – диэлектрические функции и объемные доли компонентов a и b в смеси соответственно. Параметр ϵ_h – диэлектрическая функция, учитывающая особенность конкретной модели, описывающей эффект локального поля световой волны. При выборе модели Максвелл–Гарнетта [16] необходимо приравнять $\epsilon_h = \epsilon_a$ или ϵ_b , в результате один член в правой части (7) пропадет. Приближение эффективной среды по Брэггману [16] может быть

получено путем приравнивания $\epsilon_h = \epsilon$, в результате левая часть (7) будет равна 0. Модель сплошной среды Лорентц–Лоренца может быть получена при подстановке $\epsilon_h = 1$ в (7). Выбор конкретного параметра ϵ_h зависит от физического строения анализируемой системы.

Модель Максвелл–Гарнетта лучше описывает свойства системы, состоящей из частиц (диаметр $d \leq 0,1\lambda$), находящихся в окружении изотропной среды. Модель Брэггмана является хорошим приближением для систем, образованных агрегированными частицами. Модель Лорентц–Лоренца является лучшим приближением для описания свойств однородной среды типа молекулярных растворов.

В работе [16] отмечается, что роль параметра ϵ_h , а следовательно, и выбор конкретной модели влияет только на величину диэлектрической функции ϵ и практически не сказывается на ее форме и положении. Вместе с тем наши предварительные исследования показывают, что эти выводы справедливы для относительно небольших значений поглощения ($\kappa < 1$), для случая, когда $\kappa > 1$, выбор той или иной модели приводит к смещению изолированных полос в пределах ширины полосы. По-видимому, такого эффекта следует ожидать, поскольку разные модели должны давать несколько разный ход диэлектрических функций, что должно проявляться в области аномальной дисперсии, которая имеет место в пределах ширины фундаментальных полос поглощения. Реализация разных моделей в конкретном объекте будет приводить к нивелированию этих эффектов, связанных со смещением полосы, что на практике проявляется в уширении полосы и уменьшении ее пиковой интенсивности.

4. Применение оптической модели для анализа спектра излучения глобара

Расчет оптических свойств модельной системы, состоящей из 3-х слоев, был выполнен с помощью уравнений (2)–(7). На основе этих данных была вычислена функция $(1-R)T$, описывающая излучательные свойства глобара ($\epsilon_{\lambda,T}$). Расчет величины $(1-R)$ проводился для системы слоев 1–2 для $T = 1650$ К (без учета слоя 3). Расчет пропускания для более “холодного” слоя 3 выполнялся отдельно, после чего находили функцию $(1-R)T$.

В литературе для высоких температур известны данные для кварцевого стекла SiO_2 ($T = 1485$ К) [17] и Y_2O_3 ($T = 573$ К) [15]. Поэтому для рабочей температуры 1650 К оптические постоянные Y_2O_3 в области 600–200 см^{-1} были вычислены с помощью (2)–(5), (7) на основе коэффициентов a_i , b_i , c_i , d_i [16] (рис. 3). Для ZrO_2 величина $\epsilon_{\lambda,T}$ согласно [10] не меняется вплоть до температуры $T \approx 1900$ К, поэтому

в расчетах использовались данные для $T = 295$ К [17]. Необходимые данные для других веществ, образующих слои 1–3, были вычислены методом дисперсионного анализа с помощью соотношений (2), (6). Величина R находилась из уравнения $R = 1 - \varepsilon_{\lambda, T}$, при этом данные для $\varepsilon_{\lambda, T}$ выбирались для ряда температур: SiC (293 К, 1298 К) [5, 18, 19] и α -SiO₂ (293 К, 1273 К) [5, 17]. На их основе с помощью (3)–(5) определялись параметры (ν_i , $4\pi\rho_i$, γ_i) для каждой из температур и затем вычислялись коэффициенты a_i , b_i , c_i , d_i для основных ИК полос SiC и α -SiO₂. Далее, с помощью (2), (7) для $T = 1650$ К вычислялись спектры этих веществ и смесей на их основе, моделирующих свойства слоя 3 (рис. 4).

Результаты расчета двухкомпонентных смесей для разных температур и объемных долей веществ, образующих слои 2 и 3, представлены на рис. 4–6. Видно, что по мере снижения концентрации компонента смеси ИК полосы этого вещества смещаются в область высоких частот. Данный эффект принято называть “оптическим”, в отличие от химического, когда свойства вещества в смеси меняются в результате молекулярного взаимодействия компонентов [20]. Оптический эффект связан с неаддитивным сложением диэлектрических функций ε компонентов смеси, что особенно наглядно проявляется в области фундаментальных ИК полос ($\kappa \gg 1$) с большой аномальной дисперсией [20, 21]. Этот эффект хорошо заметен из рассмотрения рис. 3, где при уменьшении концентрации Y₂O₃ (в 10 раз) в смеси с воздухом интенсивность низкочастотных полос 315 и 241 см^{−1} этого вещества убывает в 86 и 54 раз соответственно. И наоборот, с высокочастотной стороны континуума полос интенсивность для смеси Y₂O₃–воздух растет, например, для полосы 442 см^{−1} в 2 раза. Для полос поглощения ($\kappa \leq 1$) в области, где для Y₂O₃ $\varepsilon_1 \approx 1$ (например, полоса 553 см^{−1}), имеет место практически аддитивное изменение поглощения при изменении концентрации вещества, диспергированного в прозрачной микропористой среде. Плотность среды, моделируемая количеством пор, заполненных воздухом, как это видно из рис. 3–5, сильно влияет на оптические свойства смеси в области фундаментального поглощения окислов. Особенно впечатляет изменение положения полос и перераспределение их относительных интенсивностей.

Существенно отметить, что “оптический” эффект имеет знак плюс, а температурное смещение полосы ν_i обычно имеет знак минус (см. уравнение (3)). В результате противоположного действия этих двух эффектов частоты полос в спектре компонента с малой концентрацией ($V \leq 0,1$) в смеси для высокой температуры будут мало отличаться от положения этих полос исходного вещества ($V = 1$)

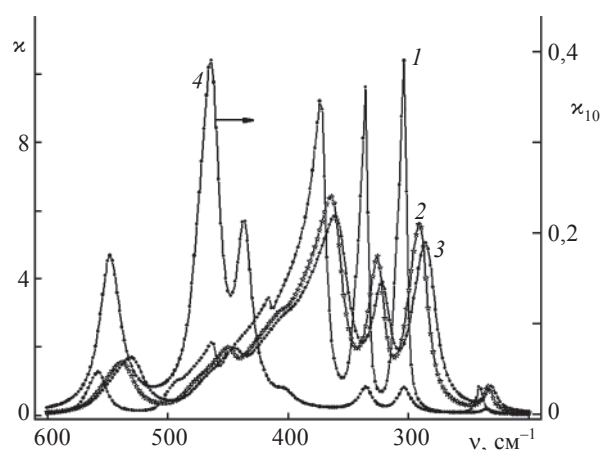


Рис. 3. Спектры показателя поглощения кристалла Y₂O₃ и смеси Y₂O₃–воздух для ряда температур (расчет). Кристалл: 1 – 295 К, 2 – 1000 К, 3 – 1650 К; смесь Y₂O₃–воздух – 4 для $T = 1000$ К, модель Лорентц–Лоренца. Индекс внизу κ означает концентрацию Y₂O₃ в смеси в процентах.

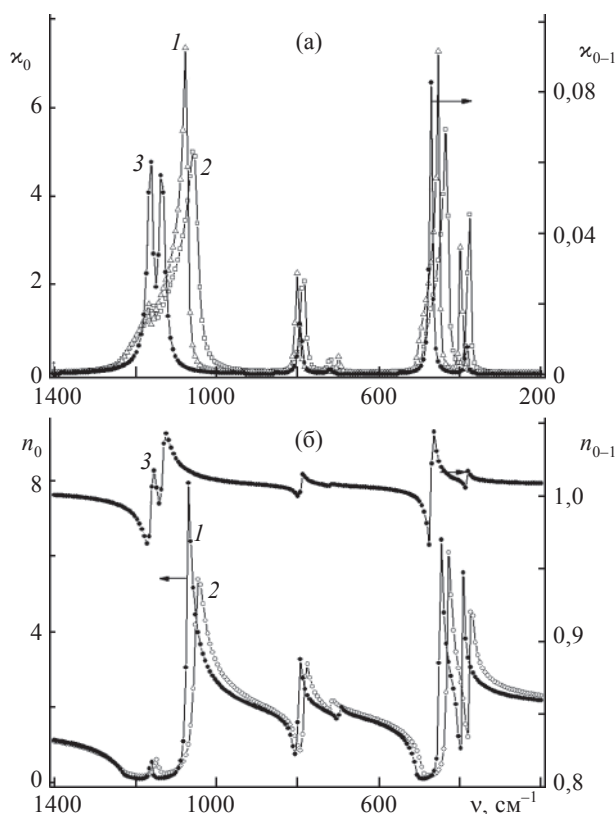


Рис. 4. Спектры показателей поглощения (а) и преломления (б) кристаллического кварца α -SiO₂ и смеси α -SiO₂–воздух для $T = 1650$ К, обыкновенный луч (расчет). Кристалл: 1 – 295 К, 2 – 1650 К. Смесь: 3 – 1650 К, модель Лорентц–Лоренца. Индексы внизу κ и n означают концентрацию α -SiO₂ в смеси в процентах.

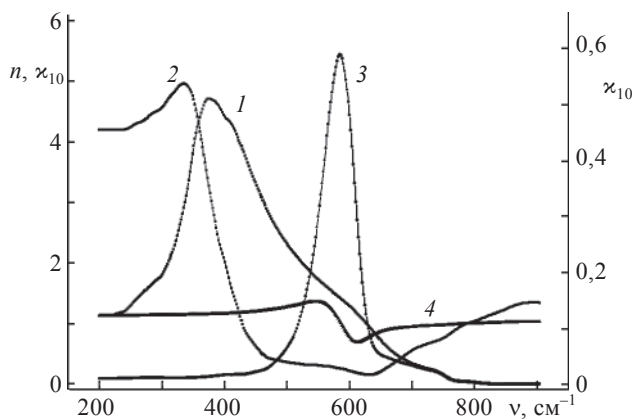


Рис. 5. Спектры показателей поглощения (κ) и преломления (n) кристалла фианита ZrO_2 -(9% Y_2O_3) и смеси ZrO_2 -воздух, $T = 295$ К. Модель Лорентц-Лоренца (расчет). Кристалл: 1 – κ , 2 – n ; смесь ZrO_2 (V_a)-воздух: 3 – κ , 4 – n ; индекс внизу κ означает концентрацию ZrO_2 в смеси в процентах.

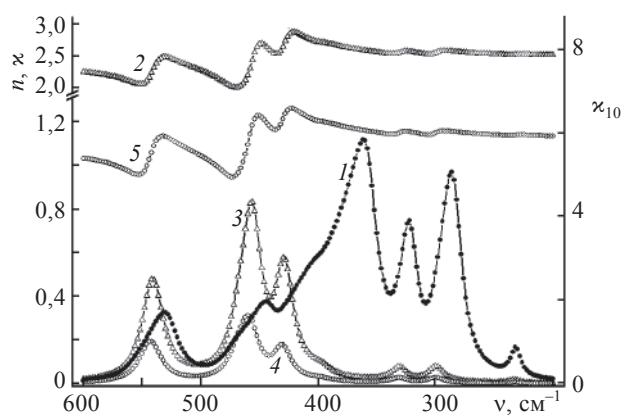


Рис. 6. Спектры показателей поглощения (κ) и преломления (n) кристаллического Y_2O_3 и смесей: Y_2O_3 -SiC, Y_2O_3 -воздух, для $T = 1650$ К, модель Лорентц-Лоренца (расчет). Кристалл Y_2O_3 : 1 – κ , 2 – n . Смесей: Y_2O_3 -SiC (3 – κ), Y_2O_3 -воздух (4 – κ , 5 – n). Индекс внизу κ означает концентрацию Y_2O_3 в смеси в процентах.

при комнатной температуре. Этот эффект для α - SiO_2 наблюдается в полосе 800 см^{-1} (см. рис. 4). Такое поведение характерно для полос с умеренным показателем поглощения ($\kappa \leq 1$). Рассмотренные эффекты необходимо принимать во внимание при интерпретации спектров композитных дисперсных систем.

С учетом небольшой концентрации высокотемпературных окислов в исходной смеси с SiC и SiO_2 их присутствие не будет существенно влиять в области фундаментального поглощения 1100 – 800 см^{-1} на оптические и диэлектрические свойства слоев 1 и 2. Поэтому при последующих модельных расчетах считалось, что свойства ядра (слоя 1) определяются диэлектрической функцией SiC, а свойства слоя 2 – диэлектрическими функциями SiC и SiO_2 с определенными весами, которые учитывались в уравнении (7). Состав слоя 3 формировался на основе диэлектрических функций высокотемпературных окислов: Y_2O_3 , ZrO_2 , α - SiO_2 и аморфного SiO_2 . При расчете спектров $\bar{\epsilon}$ предполагали, что частицы Y_2O_3 и α - SiO_2 распределены в виде дисперсной смеси (диаметр $d \ll \lambda$) с концентрацией ≤ 5 об.%. При расчетах $\bar{\epsilon}$ учитывалась произвольная ориентация кристаллов α - SiO_2 в слое 3.

Анализ влияния оптических свойств прозрачной среды (матрицы), в которой находится поглощающий дисперсный компонент смеси, показывает (рис. 6), что такая среда влияет только на интенсивность полос, но форма и положение полос при малых концентрациях вещества остаются практически неизменными. Этот вывод делает не критичным выбор параметров при моделировании оптических свойств слоя 3.

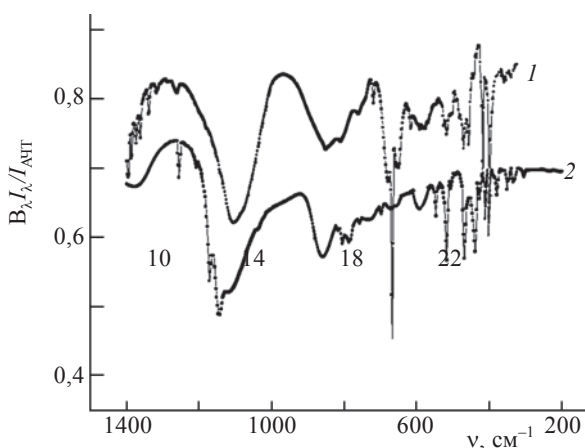


Рис. 7. Кривые спектральной излучательной способности глобара: 1 – эксперимент, 2 – расчет на основе 3-х слойной оптической модели.

В процессе расчета функции $\epsilon_{\lambda,T} \approx (1 - R)T$ использовался метод численного моделирования. Сингуляризация решения обеспечивалась заданием границ области вероятных значений искомых величин (соотношения интенсивностей полос, диапазона концентраций веществ в смеси, температуры и др.). Концентрация веществ в слоях и оценка толщин слоев 2, 3 определялись для диапазона температур $T = 1000$ – 1700 К (шаг 100 К) с помощью программного обеспечения, разработанного для расчета многослойных оптических систем [22].

Результаты расчетов спектра $\epsilon_{\lambda,T}$, выполненные на основе оптической модели для наиболее характерного диапазона частот 1400 – 200 см^{-1} , представлены на рис. 7. Расчетные данные оказались весьма полезными для интерпретации эксперимента. В частно-

Параметр слоя			Состав и концентрация объем. % веществ, образующих слои							
№ слоя	Толщина, мкм	T, K	SiC	Y_2O_3	ZrO_2	SiO	SiO_2	α -SiO ₂	α -кристобаллит	Поры
1	—	1650	95	≈ 4	—	0	0	0	0	0
2	≤ 60	1650	≈ 24	≈ 4	—	≤ 4	≈ 65	—	—	≤ 3
3	≈ 3	1350	—	≤ 5	≤ 4	—	10	≈ 2	≈ 2	≈ 77

сти, эти сведения позволили сделать ряд выводов о строении слоя 3 и его температуре, которая по проведенным оценкам составила $T = 1350 \pm 100$ K. Обобщенные данные по свойствам слоев 1–3 приведены в таблице. Наиболее интенсивные полосы 1106 и 853 cm^{-1} в спектре $\epsilon_{\lambda,T} \approx B_{\lambda} I_{\lambda} / I_{\lambda_{\text{чт}}}$ (рис. 1a) принадлежат SiO₂ и SiC соответственно. Присутствие в слое 3 ряда модификаций кремнезема: α -SiO₂, α -кристобаллита и α -тридимита – выявляется по характеристическим для этих веществ полосам (718, 530 cm^{-1}), 619 cm^{-1} и (762, 568 cm^{-1}) [11] соответственно. Удалось также идентифицировать широкую диффузную полосу у 580 cm^{-1} , которая с учетом ее положения и полуширины, как показали расчеты с использованием уравнения (7), принадлежит мелкодисперсной фракции ZrO₂, находящейся в слое 3.

Вместе с тем, сопоставление эксперимента и расчета показывает, что число мелких деталей в экспериментальном спектре больше. Это связано с рядом причин [9]: наличием в исследуемых слоях кристаллических образований с различающимися химическими группами (например, SiO₄, Si₂O₇, Si₃O₁₀ и др.), дисперсией размеров частиц ($\lambda \gg d \geq \lambda$), образующих слои, концентрационной неравномерностью распределения компонентов по поверхности излучателя. Анализ положения селективных полос в экспериментальном спектре, которые ранее были отнесены к Y₂O₃, α -SiO₂ и α -кристобаллиту, дает основание для вывода о наличии в составе слоя 3 не только мелкодисперсной фазы ($d \ll \lambda$) – *a*, параметры которой рассчитывались с помощью (7), но также и крупнодисперсной фазы ($d \leq \lambda$) – *b*. Учет в слое 3 частиц с размерами $d \leq \lambda$ (фаза *b*) приводит к появлению в расчетном спектре дополнительных полос 398 и 432, 372, 342 cm^{-1} (рис. 7), которые относятся к Y₂O₃ и α -SiO₂ соответственно. Расчет спектра частиц с размерами $d \leq \lambda$ проводился по формулам Ми [23]. При сопоставлении эксперимента с расчетом, выполненным с учетом высокотемпературных свойств веществ, формирующих характеристики поверхностных слоев глобара, заметно общее сходство сопоставляемых спектров. Этот результат показывает правомерность рассмотренного подхода для описания свойств высокотемпературного ИК излучателя, поверхность которого имеет

пониженную температуру по сравнению с центральной частью.

В заключение следует сказать, что наличие в составе глобара тугоплавких окислов приводит к появлению в зависимости спектральной излучательной способности ИК излучателя минимумов, которые относятся к колебательным полосам поглощения этих окислов, находящихся в более холодном поверхностном слое излучателя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-08-00340a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Morris J.C. // Journ. Opt. Soc. Amer. 1961. V. 51. P. 798.
2. Blau H.H., Jasperse J.R. // Appl. Optics. 1964. V. 3. P. 2111.
3. Mitchell C.A. // Journ. Opt. Soc. Amer. 1962. V. 52. P. 341.
4. Slemp W.S., Wade W.R. Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids / Ed. J.C. Richmond. Wash. D.C, NASA SP-31. 1963. P. 433.
5. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия, 1974. 472 с.
6. Новицкий Л.А., Степанов Б.М. Оптические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
7. Петров В.А. Излучательная способность высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1969.
8. Thermophysics and Temperature Control of Spacecraft and Entry Vehicles / Ed. Q.B. Heller. N-Y. Acad. Press, 1966.
9. Золотарев В.М. // Оптика и спектр. 2007. Т. 102. № 6.
10. Воробьев А.Ю., Петров А.В. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 6. С. 898–903.
11. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л.: Химия, 1972. 303 с.
12. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд. МГУ, 1967. 198 с.
13. Tropf W.J., Thomas M.E. Yttrium Oxide (Y₂O₃). Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. E.D. Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. V. 2. P. 1079.
14. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 719 с.

15. *Thomas M.E.* Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. E.D. Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. V. 2. P. 177.
 16. *Aspnes D.E., Theeten J.B., Hottier F.* // Phys. Rev. 1979. В. 20. P. 3292.
 17. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 218 с.
 18. *Spitzer W.G., Kleinman D.A., Frosch C.J., Walsh D.J.* Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor / Ed. J.R. O'Connor and J. Smiltens. Pergamon, N-Y., 1960. P. 347.
 19. *Mitra S.S.* Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. E.D. Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. V. 1. P. 213.
 20. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 263 с.
 21. *Золотарев В.М.* // Оптика и спектр. 1972. Т. 32. С. 974–979.
 22. *Минков И.М., Золотарев В.М., Велицкая Е.Л. и др.* // Оптика и спектр. 1985. Т. 58. № 3. С. 689–693.
 23. *Борен К., Хафен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
-