

УДК 535-92; 53.096

О температурной зависимости спектральных коэффициентов отражения молибдена в вакууме

Е. Ю. Локтионов, Ю. Ю. Протасов, В. Д. Телех

В температурном интервале $T = 77 - 2500$ К представлены экспериментальные результаты исследования температурной зависимости спектральных коэффициентов отражения $R(\lambda, T)$ молибдена в диапазоне энергий квантов $h\nu = 1 - 10$ эВ. Описан диагностический модуль для экспериментального анализа температурной зависимости оптических характеристик конденсированных сред с использованием зондирующего когерентного излучения лазерной системы с параметрическим генератором частоты ($\lambda = 213 - 1188$ нм) и лазерным нагревом исследуемого твердотельного образца (до температур $T \sim 2500$ К) в вакууме. Полученные данные являются разделом базы экспериментальных и расчетно-теоретических данных оптических, теплофизических и транспортных свойств конструкционных материалов фотонных энергодвигательных и технологических установок высокой плотности мощности.

PACS: 07.60.Hv, 41.60.Ap, 78.20.Ci

Ключевые слова: коэффициент отражения, молибден, лазерный нагрев, диагностический модуль, измерение.

Введение

Для повышения эффективности работы многих фотонных энергодвигательных и технологических установок необходимо увеличение температуры их активных сред, что приводит к возрастанию нагрузок (в том числе оптических) на конструкционные материалы. К подобным установкам относятся, в частности, оптические ускорители и плазмотроны, плазменно-лазерные инжекторы, термоэмиссионные плазменно-оптические преобразователи и др. [1].

В фотонных энергогенерирующих и энергопреобразующих установках высокой плотности мощности (ФЭУ ВПМ), содержащих газово-плазменные активные среды с температурами электронов $T_e \sim 0,2 - 5$ эВ, основная тепловая нагрузка на рабочие камеры и выходные тракты формируется, в основном, за счет лучистого теплообмена. Температура конструкционных элементов ФЭУ ВПМ на различных эксплуатационных режимах, в том числе при импульсно-периодическом оптическом воздействии, может изменяться от криогенных до

температур фазовых переходов "твердое тело—газ—плазма". Поэтому для анализа характеристик тепло- и массообмена в рабочих циклах необходимы экспериментальные данные по спектральным коэффициентам отражения и поглощения конструкционных материалов в широких областях спектра (от ВУФ до БИК) и в широком интервале температур ($T \sim 10 - 3 \cdot 10^3$ К) с учетом технологически достижимого уровня обработки поверхности элементов конструкций.

Известны справочные данные об изменении степени черноты, интегральной отражательной или поглощательной способности различных конструкционных материалов в зависимости от температуры как для повышенных ($T > 400$ К) [2, 3], так и для криогенных ($T < 120$ К) [4] температур. Однако в силу того, что они представляют собой интегральные по спектру характеристики, возможность их использования ограничена для оптически сложных систем. Систематическое исследование оптических и теплофизических свойств ряда металлов (Fe, Cu, различные стали, медные и алюминиевые сплавы) и керамик (AlN, Al₂O₃, SiC, Si₃N₄) в диапазоне температур $T \sim 300 - 2800$ К при лазерном нагреве в вакууме выполнено О. Г. Царьковой [5]. Следует отметить, что здесь температурные зависимости коэффициентов комбинированного отражения (с применением интегрирующей сферы) и преломления были определены лишь для длины волны излучения греющего лазера $\lambda \sim 1064$ нм.

Локтионов Егор Юрьевич, зав. лабораторией.
Протасов Юрий Юрьевич, профессор.
Телех Виктор Дмитриевич, директор учебного центра.
Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана.
Россия, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5.
E-mail: stcre@bmsu.ru

Статья поступила в редакцию 20 июля 2011 г.

© Локтионов Е. Ю., Протасов Ю. Ю., Телех В. Д., 2012

Экспериментальные данные об изменении оптических характеристик конденсированных сред (особенно в коротковолновой области спектра) при различных температурах разрознены и немногочисленны (за исключением ряда материалов микроэлектроники [6, 7] и отражающей оптики для мощных ИК-лазеров [8]) и относятся преимущественно к специально подготовленным образцам [5, 9—12] или расплавам [13]. Несмотря на существование ряда разработок спектрофотометров, предназначенных для массового анализа оптических характеристик веществ, находящихся в различном агрегатном состоянии [14], задачи по определению оптических характеристик конденсированных веществ в широком температурном диапазоне с их использованием оказываются трудно осуществимыми. Существует ряд методических и инструментальных особенностей выполнения оптических измерений при высоких температурах и в коротковолновой области спектра. Так, для уменьшения влияния сигнала термолюминесценции и планковского излучения при высоких температурах исследуемых мишеней (а также фотолюминесценции, например полимеров) необходимо использовать источники зондирующего излучения с высокой спектральной яркостью. Необходимость исследования температурной зависимости спектральных коэффициентов отражения металлов в вакууме обусловлена тем, что скорость образования оксидных пленок на поверхности мишени экспоненциально зависит от температуры.

Молибден является наиболее распространенным и часто используемым в ФЭУ ВПМ тугоплавким металлом [2]. Высокая температура плавления ($T_{пл} \sim 2896$ К), легкость механической обработки и небольшая (для тугоплавких металлов) плотность (в зависимости от температуры $\rho = 9100\text{—}10200$ кг/м³) делают целесообразным его применение для изготовления элементов конструкций, работающих при температурах до 2000—2500 К. Молибден обладает наибольшими среди тугоплавких материалов спектральными коэффициентами отражения в видимой и коротковолновой области спектра [15]. Значение дебаевской температуры для него $T_D \sim 470$ К [16] (для $T \geq T_D$ известна аналитическая зависимость изменения спектральных коэффициентов отражения от температуры для частот излучения, меньше плазменной [17]). Согласно теории Друде [18], коэффициент поглощения металлов, как и поглощательная способность любых тел (вне зависимости от их природы), в соответствии с законом Кирхгофа возрастает с увеличением температуры, что подтверждается результатами [9, 19, 20], полученными в ИК-области спектра при низких температурах.

Основная цель данной работы — измерение оптических характеристик молибдена в широких температурных и спектральных диапазонах.

Ниже кратко описаны разработанные измерительная оптическая схема и методика эксперимента по исследованию оптических характеристик конденсированных сред в УФ-, БИК-диапазоне спектра и в температурном интервале исследуемых образцов $T \sim 300\text{—}2500$ К при допороговых для развитого поверхностного испарения значениях плотности мощности зондирующего излучения ($I_0 \sim 10^{12}$ фотон/см²·с). Описание методики и экспериментальной установки для определения оптических характеристик конденсированных сред в ВУФ-диапазоне спектра в вакууме при температурах $T \sim 77\text{—}300$ К приведено в [21].

Описание экспериментальной установки

Оптическая схема разработанной экспериментальной установки представлена на рис. 1.

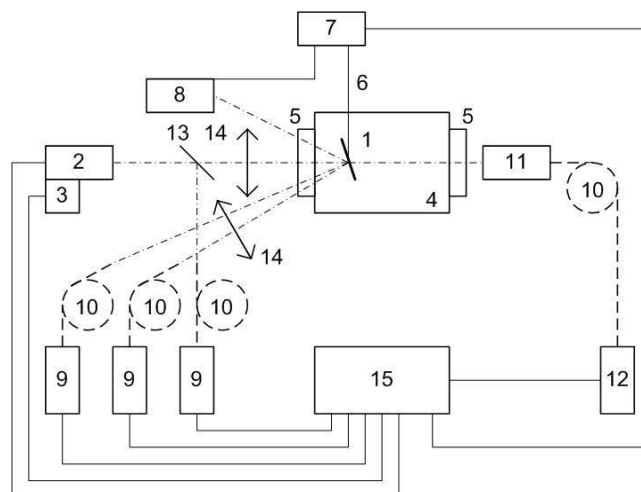


Рис. 1. Схема экспериментального модуля для исследования температурной зависимости спектральных коэффициентов отражения:

- 1 — мишень; 2 — наносекундный лазерный комплекс с параметрическими генераторами света; 3 — шаговый двигатель перестройки длины волны зондирующего лазерного излучения; 4 — вакуумная камера; 5 — кварцевое окно вакуумной камеры; 6 — хромель-копелевая термопара; 7 — осциллограф; 8 — двухслойный фотодиод; 9 — широкодиапазонный спектрометр; 10 — оптоволоконно; 11 — коллиматор; 12 — волоконный иттербиевый лазер для нагрева мишени; 13 — кварцевая светоделительная пластинка; 14 — кварцевая линза; 15 — персональный компьютер

Экспериментально-диагностический модуль состоит из следующих основных узлов:

источник зондирующего излучения на основе Nd:YAG-лазера, реализованного в виде многофункционального лазерного комплекса 2 (на базе лазера LQ529A фирмы Solar LS с параметрами: длительность импульса $\tau_{0,5} \sim 10^{-8}$ с, длины волн $\lambda = 213, 266, 355, 532, 1064$ нм, частота повторения

$f = 1 - 10$ Гц) с параметрическими генераторами света ($\lambda \sim 260-420, 520-1188$ нм);

приемники излучения — широкодиапазонные ($\lambda \sim 190-1100$ нм) компактные волоконные спектрометры 9 (марки S-100, Solar LS), регистрирующие длину волны и интенсивность (динамический диапазон 12 бит) как зондирующего, так и отраженного излучения;

греющий непрерывный (с возможностью модуляции до ~ 5 кГц) волоконный иттербиевый лазер 12 (марка ЛК-100-В, производство НТО "ИРЭ-Полус", параметры: мощность максимальная $P_{\max} = 100$ Вт, длина волны $\lambda = 1070$ нм);

вакуумная камера 4 (с объемом $V \approx 5 \cdot 10^{-4}$ м³), откачиваемая безмасляным вакуумным агрегатом (марка TSH071E, фирма Pfeiffer Vacuum) до давления $p \sim 10^{-4}$ Па.

Нагрев мишени 1 осуществляется с тыльной стороны. На лицевой (отражающей) стороне мишени закреплена хромель-копелевая термопара 6 (измеряемая разность температур горячего и холодного спаев ΔT до 10^3 К, для регистрации более высоких температур применены методики оптической пирометрии спектрального отношения [22] с использованием двойного фотодетектора (ФДПК-2, ЗАО "Техноэксан")) и анализа планковского спектра излучения нагретого тела (с помощью одного из спектрометров 9, рассинхронизованного с импульсами зондирующего излучения). Расположение термопары на расстоянии ~ 1 мм от отражающей площадки при тыльном нагреве мишени позволяет минимизировать разницу истинной и измеряемой температур. Для уменьшения габаритов лазерной установки в горизонтальной плоскости блоки нелинейного преобразования частоты лазерного излучения скомпонованы на трех уровнях. Диаметр пятна диафрагмированного зондирующего излучения на исследуемой поверхности составляет ~ 2 мм, диаметр пятна нагревающего излучения ~ 6 мм.

В экспериментальном цикле регистрировалось изменение спектрального коэффициента отражения $R(\lambda, T)$ конденсированной мишени по сравнению с нормальными условиями. Температурные и спектральные измерения синхронизованы с импульсом зондирующего лазерного излучения посредством внутреннего генератора синхроимпульсов лазерного комплекса 2. Исследуемый образец 1 для уменьшения теплоотвода фиксируется тонкостенными керамическими трубками. Сканирование по спектру зондирующего излучения осуществляется при стационарной температуре, которая поддерживается изменением интенсивности нагревающего лазерного излучения при наличии обратной связи с сигналом термопары. Контроль деградации исследуемой поверхности осуществ-

ляется путем периодической повторной регистрации оптических характеристик при нормальной температуре. Изменение длины волны зондирующего излучения осуществляется по заданному алгоритму (при наличии обратной связи со спектрометром опорного сигнала) поворотом нелинейного оптического кристалла (ВВО) при помощи микрометрического винта с приводом от шагового двигателя 3.

Абсолютная погрешность определения температуры исследуемых образцов в диапазоне $T = 300-2500$ К составляет $\Delta T = \pm 25$ К, паспортное спектральное разрешение используемых спектрометров $\Delta \lambda \sim 1$ нм, относительная погрешность определения изменения коэффициента отражения ± 5 %. В ВУФ-области спектра при температурах 77 и 300 К спектральные коэффициенты отражения были определены на источнике синхротронного излучения "Сибирь-1" в соответствии с методикой, подробно описанной в [21].

Для определения оптических характеристик металлов, как правило, используются тонкие пленки (толщиной $\delta \sim 10^0-10^2$ нм), нанесенные на массивные подложки. Однако ряд особенностей отражения пленок (структура поверхности, увеличение рассеяния зондирующего излучения при уменьшении толщины пленки [20]) не позволяет использовать результаты этих измерений при анализе режимов радиационного теплообмена с реальными поверхностями конструкционных материалов ФЭУ ВПМ. Для проведения тестовых экспериментов нами использована механически полированная Мо-мишень ($R_z = 0,45$ мкм) с размерами $6 \times 6 \times 1,2$ мм. Профилограмма поверхности мишени приведена на рис. 2.

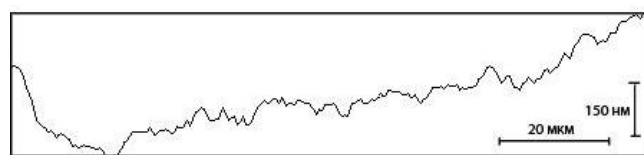


Рис. 2. Профилограмма поверхности исследуемой Мо-мишени

Результаты измерений

Как показано на рис. 3, спектральные коэффициенты отражения исследуемой Мо-мишени при комнатной температуре находятся в хорошем согласии со справочными данными [15]. Однако в УФ-диапазоне (длина волны излучения сопоставима с характерным размером шероховатости поверхности исследуемого образца) из-за увеличения доли рассеянного излучения возникают существенные различия в измеряемых величинах для монокристаллического [15] и механически полированного образцов.

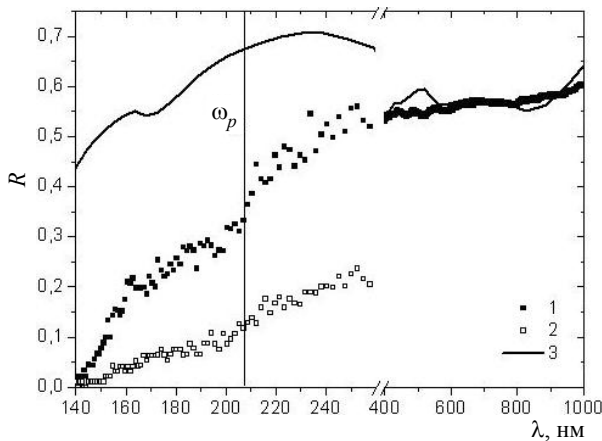


Рис. 3. Спектральные коэффициенты отражения Мо-мишени в УФ- и ВУФ-диапазоне спектра при температурах $T \sim 300$ К (1) и $T \sim 77$ К (2); 3 — справочные данные для монокристалла [23]

Как известно, действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической постоянной $\tilde{\epsilon}$ металла могут быть представлены как:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} + \epsilon_s, \quad \epsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + 1/\tau^2)\omega\tau}, \quad (1)$$

где ω_p — плазменная частота;

τ — время электронной релаксации;

ϵ_s — вклад от возбуждения высокоэнергетичных электронов.

При нормальном падении коэффициент отражения может быть рассчитан в соответствии с законом Френеля:

$$R = \left| (\tilde{\epsilon}^{1/2} - 1) / (\tilde{\epsilon}^{1/2} + 1) \right|^2. \quad (2)$$

Для ряда металлов (в том числе для молибдена) в диапазоне частот зондирующего излучения $(\omega_p\tau)^2 \gg (\omega\tau)^2 \gg 1$. Тогда в соответствии с (1) и (2) может быть рассчитано значение коэффициента отражения вне зависимости от частоты излучения:

$$R = 1 - \frac{2}{\omega_p\tau}. \quad (3)$$

Соотношение между электропроводностью и временем электронной релаксации описывается выражением Лоренца—Зоммерфельда:

$$\tau = \frac{m^* \sigma}{ne^2}, \quad (4)$$

где n — концентрация свободных электронов;

m^* , e — эффективная масса и заряд электрона, соответственно.

При температурах выше дебаевской T_D для большинства металлов электропроводность σ , а значит, и время релаксации τ изменяется обратно

пропорционально температуре. Поэтому с учетом неявных зависимостей от температуры остальных параметров производная коэффициента отражения по температуре для $T \geq T_D$ может быть записана как [17]:

$$\frac{dR}{dT} = -\frac{2}{\omega_p\tau T}, \quad (5)$$

где плазменная частота для Мо $\omega_p \sim 9,12 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, время электронной релаксации $\tau \sim 6 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ [24]. Характер этой зависимости показывает, что изменение спектральных коэффициентов отражения в абсолютном выражении остается неизменным (при $\omega < \omega_p$). Расчетные значения dR/dT в диапазоне температур $T_D \leq T < 1200$ К находятся в хорошем соответствии с результатами наших измерений (рис. 4) и экспериментальных результатов, полученных в [11] для W . Заметное изменение характера этой зависимости при $T < T_D$ позволяет использовать предложенную методику для приближенного определения дебаевской температуры различных веществ (обычно для этого используются методы рентгеновской дифракции [25]). Результаты исследований спектральных коэффициентов отражения для тех же образцов металлов в УФ- и ВУФ-диапазоне спектра при температурах $T = 77\text{--}300$ К, выполненные нами на источнике синхротронного излучения "Сибирь-1" Курчатовского центра, показывают, что в области низких температур знак dR/dT становится положительным, т. е. с уменьшением температуры мишени происходит уменьшение спектральных коэффициентов отражения молибдена (см. рис. 3) (в отличие, например, от титана), что, отчасти, подтверждается и справочными данными для интегрального коэффициента отражения [4].

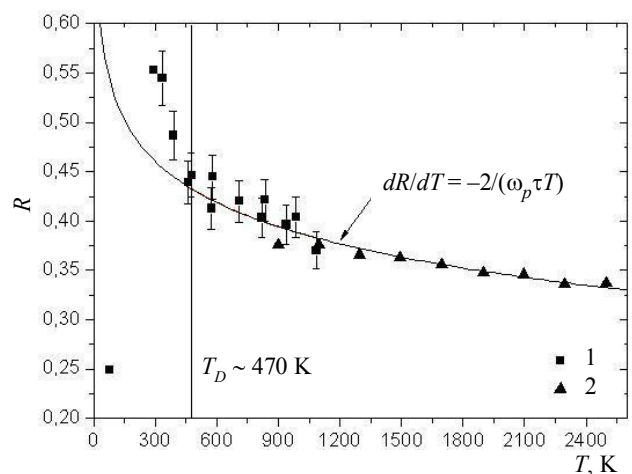


Рис. 4. Изменение характера температурной зависимости спектрального ($\lambda \sim 650$ нм) коэффициента отражения Мо-мишени: 1 — данные авторов; 2 — данные работы [26]

Влияние образования оксидных пленок на поверхности мишени на результаты наших измерений оценено путем повторного определения отражательной способности исследуемых образцов при комнатной температуре после отжига (нагрева). При температурах исследуемой поверхности $T < 1200$ К этот эффект незначителен. При дальнейшем нагреве в среднем вакууме ($p \sim 10^{-4}$ Па) происходит необратимое уменьшение спектральных коэффициентов отражения. Как показано в [27], эта деградация определяется глубиной разрежения воздуха в вакуумной камере и практически исчезает при остаточном давлении $p < 10^{-6}$ Па, т. е., очевидно, связана с образованием оксидных пленок на исследуемой поверхности.

Заключение

В работе получены новые экспериментальные данные о температурной зависимости оптических характеристик $R(\lambda, T)$ молибдена в вакууме. Представленные результаты могут быть использованы для приближенного определения дебаевской температуры, оценки распределения температуры по поверхности конденсированной мишени с высоким пространственно-временным разрешением при импульсном лазерном воздействии [12] и являются разделом генерируемой базы экспериментальных и расчетно-теоретических данных теплофизических, оптических и транспортных свойств конструкционных материалов фотонных энергоустановок высокой плотности мощности, структура которой описана в [28].

Работа выполнена при поддержке
Минобрнауки РФ (ГК № 16.518.11.7016)
и РФФИ (грант 11-08-00843-а)

Литература

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том (в 4 книгах)/Под. ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000.
2. Мармер Э. Н., Гурвич О. С., Мальцева Л. Ф. Высоко-температурные материалы. — М.: Металлургия, 1967.
3. Блох А. Г., Журавлев Ю. А., Рыжков Л. Н. Теплообмен излучением: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
4. Новицкий П. А., Степанов Б. М. Оптические свойства материалов при низких температурах: Справочник. — М.: Машиностроение, 1980.
5. Царькова О. Г. // Труды ИОФАН им. А. М. Прохорова. 2004. Т. 60. С. 30.
6. Gervais F. O., Lobo R. S. M., Licheron M. et al. // Ferroelectrics. 1996. V. 177. No. 1. P. 107.
7. Furuse H., Mori N., Kubo H. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. No. 20. P. 205101-5.
8. Decker D. L., Hodgkin V. A. // Proc. ASTM. 1981. V. STP759-EB. P. 190.
9. Мотулевич Г. П. // Труды ФИАН им. П. Н. Лебедева. 1971. Т. 55. С. 3.
10. Шестаков Е. Н., Латышев Л. Н., Чеховской В. Я. // ТВТ. 1977. Т. 15. № 2. С. 292.
11. Nagatsu M., Takada N., Tsukishima T. et al. // J. Nucl. Mater. 1995. V. 220—222. P. 846.
12. Maity S., Banerjee A., Mitra C. // Proc. SPIE. 2010. V. 7792. P. 77920D-7.
13. Fukuyama H., Waseda Y., High-Temperature Measurements of Materials. — Berlin-Heidelberg: Springer, 2009.
14. Jansen E.D., van Leeuwen T. G., Motamedi M. et al. // Lasers in Surgery and Medicine. 1994. V. 14. No. 3. P. 258.
15. Weber M. J., ed. Handbook of optical materials. — Boca Raton: CRC Press, 2003.
16. Великодний А. Н., Заварицкий Н. В., Игнатьева Т. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 12. С. 597.
17. Ziman J. M. Electrons and Phonons. The Theory of Transport Phenomena in Solids. Oxford: Oxford University Press, 2001.
18. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. — М.: Наука, 1973.
19. Лексина И. Е. // Труды ФИАН им. П. Н. Лебедева. 1974. Т. 72. С. 150—207.
20. Brandt T., Huevel M., Gompf B. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. No. 20. P. 205409.
21. Иванов С. Н., Локтионов Е. Ю., Протасов Ю. Ю. // Прикладная физика. 2010. № 6. С. 12.
22. Фрунзе А. В. // Фотоника. 2009. № 4. С. 32.
23. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition. Ed. Lide D. R. — Boca Raton: Taylor and Francis, 2010. (CD-ROM Version, 2010).
24. Foiles C. L. Electrical Resistivity, Thermoelectrical Power and Optical Properties. — Berlin-Heidelberg: Springer, 1985.
25. Herstein F. H., Smuts J. // Philosoph. Mag. 1963. V. 8. No. 87. P. 367.
26. Хрусталева Б. А. и др. // Теплофизика высоких температур. 1963. Т. 1. № 1. С. 17.
27. Тимченко Н. А. Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия твердых тел на синхротроне "Сириус": Дис. ... на соиск. др-ра физ.-мат. наук: 01.04.05. — Томск, 2004.
28. Термодинамические, оптические и транспортные свойства рабочих веществ плазменных и фотонных энергетических установок (в 3 томах)/Под. ред. Ю. С. Протасова. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002.

About the temperature dependence of a molybdenum spectral reflection coefficient in vacuum

E. Yu. Loktionov, Yu. Yu. Protasov, V. D. Telekh

Bauman Moscow State Technical University, 5 Second Baumanskaya str., Moscow, 105005, Russia
E-mail: stcpe@bmstu.ru

For the temperature interval of $T = 77 - 2500$ K, the experimental results of investigation of a molybdenum spectral reflection coefficient $R(\lambda, T)$ in vacuum are submitted in the range

of quantum energy $h\nu = 1 - 10$ eV. The diagnostic module for experimental analysis of optical features of condensed matters is shown.

PACS: 07.60.Hv, 41.60.Ap, 78.20.Ci

Keywords: reflection coefficient, molybdenum, laser heating, diagnostic module, measurement.

Bibliography — 28 references.

Received July 20, 2011

* * *