

УДК 621.3.032.21

Д.А. ВОРОНОВИЧ¹, А.А. ТАРАН¹, Н.Ю. ШИЦЕВАЛОВА²,
А.В. ЛЕВЧЕНКО², В.Б. ФИЛИППОВ²¹Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, УкраинаСПЕКТРАЛЬНЫЕ ($\lambda = 0,65$ мкм) ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБНОСТИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ БОРИДОВ ЛЮТЕЦИЯ

Представлены экспериментальные данные о спектральных излучательных способностях монокристаллических образцов додекаборида лютеция трех кристаллографических направлений [100], [110], [111], тетраборида лютеция с направлением [001] и диборида лютеция с направлением [001] и их зависимости от температуры. С помощью методов растровой электронной микроскопии, микрозондового и рентгеновского анализов изучены структура и состав приповерхностных слоев этих монокристаллов до и после их нагрева, и установлена взаимосвязь между спектральным коэффициентом излучения и составом и структурой поверхности.

Ключевые слова: бориды лютеция, монокристалл, спектральная излучательная способность, фазовый состав, структура поверхности, истинная и яркостная температуры.

Введение

1. Постановка проблемы в общем виде
и ее связь с научно-практическими задачами

Для физики твердого тела крайне важным является знание теплофизических характеристик веществ, к которым относятся и излучательные способности материалов. Известно, что спектральная излучательная способность (спектральный коэффициент излучения) ε_λ определяет наряду с интегральной излучательной способностью ε_T энергетические затраты на нагрев эмиттера в катодно-подогревательном узле. Чем меньше ε_λ и ε_T , тем меньше энергетические затраты на нагрев катода. Кроме того, по известному значению ε_λ можно рассчитать истинную (термодинамическую) температуру T при измерении яркостной температуры T_y его поверхности [1].

Так, например, для получившего широкое распространение такого катодного материала, как гексаборид лантана LaB_6 , $\varepsilon_\lambda = 0,7$ ($\lambda = 0,65$ мкм) при $T = 1900$ К [2]. Такое значение ε_λ соответствует тому, что истинная температура превышает измеряемую яркостную температуру на 60 К.

Создание баз данных по излучательным способностям материалов и, в первую очередь, катодных материалов, перспективных для их использования в роли термоэмиттеров полых катодов электрических ракетных двигателей, представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

2. Обзор публикаций
и формулировка нерешенных задач

Известно, что в бинарной системе лютеций – бор существует четыре индивидуальные фазы – диборид LuB_2 , тетраборид LuB_4 , додекаборид LuB_{12} и гектоборид лютеция LuB_{66} [3]. Спектральная излучательная способность в системе Lu – В ранее была измерена только на поликристаллических образцах LuB_{12} при $T = 1000$ К ($\varepsilon_\lambda = 0,7$) [4]. Сведения о значении ε_λ для монокристаллов LuB_{12} , LuB_4 и LuB_2 отсутствуют.

Цель работы – определение спектральных излучательных способностей ε_λ монокристаллов LuB_{12} , LuB_4 и LuB_2 и их температурных зависимостей в широком температурном диапазоне. В связи с тем, что при нагреве в вакууме имеют место фазовые переходы додекаборид лютеция \rightarrow тетраборид лютеция, а тетраборид лютеция \rightarrow диборид лютеция [5], в работе решались следующие задачи:

- измерение ε_λ исходных монокристаллов LuB_{12} , LuB_4 и LuB_2 ;
- определение ε_λ после нагрева монокристаллов и фазового перехода $\text{LuB}_{12} \rightarrow \text{LuB}_4$, $\text{LuB}_4 \rightarrow \text{LuB}_2$;
- исследование структуры и фазового состава поверхности после проведения измерений ε_λ для всех изученных монокристаллов в системе Lu – В, а также определение взаимосвязи структуры и состава со значениями ε_λ .

Результаты исследований и их обсуждение

1. Получение монокристаллов LuB_n ($n=2, 4, 12$) и методика проведения экспериментов

Исследуемые монокристаллы LuB_2 , LuB_4 и LuB_{12} были выращены методом бестигельной зонной плавки [6 – 10]. Получение монокристаллов LuB_{12} [100], [110], [111] с использованием ориентированных затравок детально описано в [10], монокристалл LuB_4 выращен по методу, описанному в [11] для YB_4 , а получение монокристалла LuB_2 представлено в [8].

Выращенные монокристаллы представляли собой цилиндрические слитки диаметром 5 – 6 мм и длиной до 40 мм с монокристалльным ядром и внешним кольцом (практически отсутствующим в случае LuB_{12} и LuB_4 и составляющим доли мм для LuB_2), которое состояло из крупных зерен, разориентированных относительно ядра.

Результаты рентгенофазового анализа (дифрактометр HZG-4A, Cu K_α -излучение с Ni фильтром либо Co K_α -излучение с Fe фильтром) от всей плоскости поперечного сечения кристаллов (отшлифованные пластинки, вырезанные перпендикулярно оси роста кристаллов) продемонстрировали как их однофазность, так и монокристалльность (единственность отражения, иногда сопровождающегося отражением 2-го порядка) (вставки на рис. 1, а – в). Дополнительные отражения в спектре LuB_2 (вставка на рис. 1, д) принадлежат зернам во внешнем кольце с другой ориентацией.

Для монокристаллов LuB_4 и LuB_{12} ориентация и степень структурного совершенства определялись по эпиграммам (рис. 2), полученным в сплошном излучении W (дифрактометр HZG-4A). У LuB_2 и LuB_4 в процессе спонтанного роста реализовывалось естественное направление [001], монокристаллы LuB_{12} [100], [110], [111] получены с использованием ориентированных затравок. Отсутствие расщепления пятен на эпиграммах свидетельствовало об отсутствии блоков с разориентацией, более чем несколько десятых градуса (точность метода). Структурное совершенство монокристаллов LuB_2 определялось только по дифрактограммам (вставка на рис. 1, д), так как из-за быстрой аморфизации поверхности эпиграммы были неинформативны.

Дислокационная структура исходных монокристаллов LuB_{12} изучалась с помощью электронного микроскопа ПЭМ-У методом тонких фольг. Плотность дислокаций оценивалась менее, чем в 10^6 см^{-2} .

Полученные монокристаллы были использованы для подготовки экспериментальных образцов LuB_{12} [100], [110], [111], LuB_4 [001] и LuB_2 [001] в

форме прямоугольных параллелепипедов с размерами $8 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$. Торцевые грани каждого образца были отшлифованы с помощью алмазных порошков; зернистость исходного равнялась 40 мкм, окончательная доводка была выполнена с помощью порошка с зернистостью 5/3 мкм.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения торцевых граней исходных экспериментальных образцов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭМ-106; на вставках рис. 1 – соответствующие им дифрактограммы.

На одной из меньших граней электроэрозионным способом выполнено цилиндрическое отверстие диаметром 0,3 мм (отношение глубины отверстия к его диаметру не менее 7), которое выступало в качестве модели абсолютно черного тела для определения истинной температуры оптическим пирометром ЛОП-72 с использованием красного светофильтра ($\lambda = 0,65 \text{ мкм}$).

Исследуемые монокристаллы нагревались в вакуумной камере 3 (рис. 3) при непрерывной откачке магниторазрядным насосом НОРД-100 при давлении $p < 10^{-3} \text{ Па}$. При пропускании электрического тока через силовые токовводы 1 и нагреватель 4 (трубку из сплава Mo – Re) происходил нагрев образца 5 тепловым излучением.

Для уменьшения тепловых потерь образец и нагреватель были окружены экранами 8.

Во избежание протекания электрического тока по экранам последние были отделены изоляторами 2 от силовых токовводов 1. Температура образцов определялась с помощью пирометра через смотровое окно 7.

До измерения истинной и яркостной температур проводилось обезгаживание образцов и нагревательного элемента в течение 5 ч при постепенном увеличении температуры от комнатной до $T = (1200 \div 1250) \text{ К}$.

По измеренным яркостной T_λ и истинной T температурам рассчитывалась спектральная излучательная способность

$$\varepsilon_\lambda = \exp \left\{ \frac{C}{\lambda} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\lambda} \right) \right\},$$

где пирометрическая постоянная $C = 1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{К}$ [1], λ – длина волны излучения.

Относительная погрешность определения ε_λ не превышала 15 %.

На графиках $\varepsilon_\lambda(T)$ рассчитанные значения спектральных излучательных способностей приведены в виде отдельных точек, а гладкие кривые на графиках $\varepsilon_\lambda(T)$ являются полиномиальными аппроксимациями значений ε_λ (порядок полинома больше 2 и меньше 6).

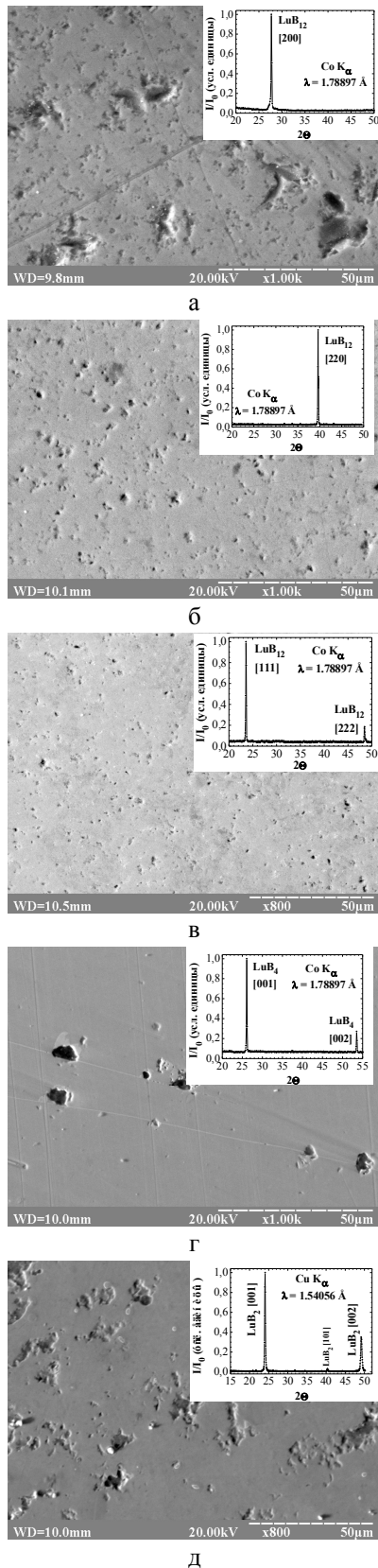


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения исходных торцевых поверхностей экспериментальных образцов и соответствующие им дифрактограммы: а – LuB₁₂ (100), б – LuB₁₂ (110), в – LuB₁₂ (111), г – LuB₄ (001), д – LuB₂ (001)

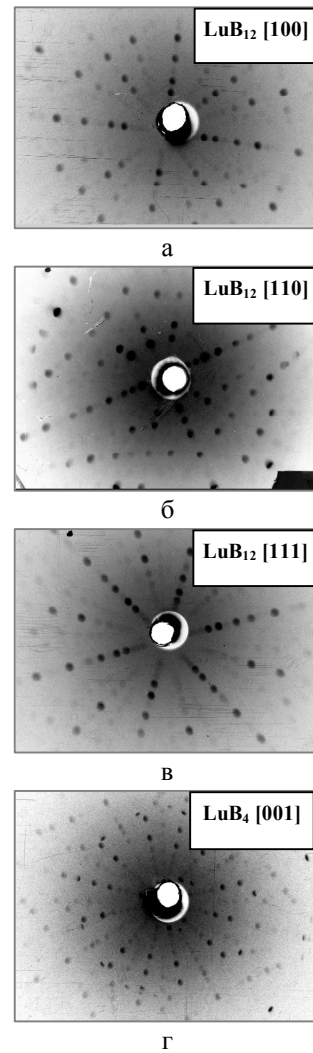


Рис. 2. Эпиграммы исходных монокристаллов: а – LuB₁₂ [100], б – LuB₁₂ [110], в – LuB₁₂ [111], г – LuB₄ [001]

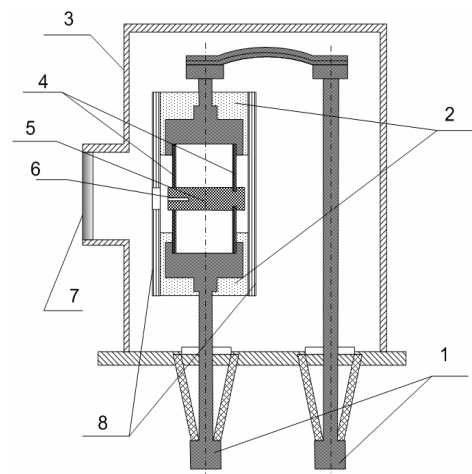


Рис. 3. Схема стенда для определения излучательной способности материалов: 1 – силовые токовводы, 2 – изоляторы, 3 – вакуумная камера, 4 – нагреватель, 5 – исследуемый образец, 6 – отверстие, моделирующее абсолютно черное тело, 7 – смотровое окно, 8 – экраны

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим вначале результаты по измерению ϵ_λ монокристаллов LuB_{12} [100], [110] и [111] (рис. 4). Исследования ϵ_λ LuB_{12} проводились в температурном диапазоне от 1220 до 1830 К в течение 6 – 8 ч.

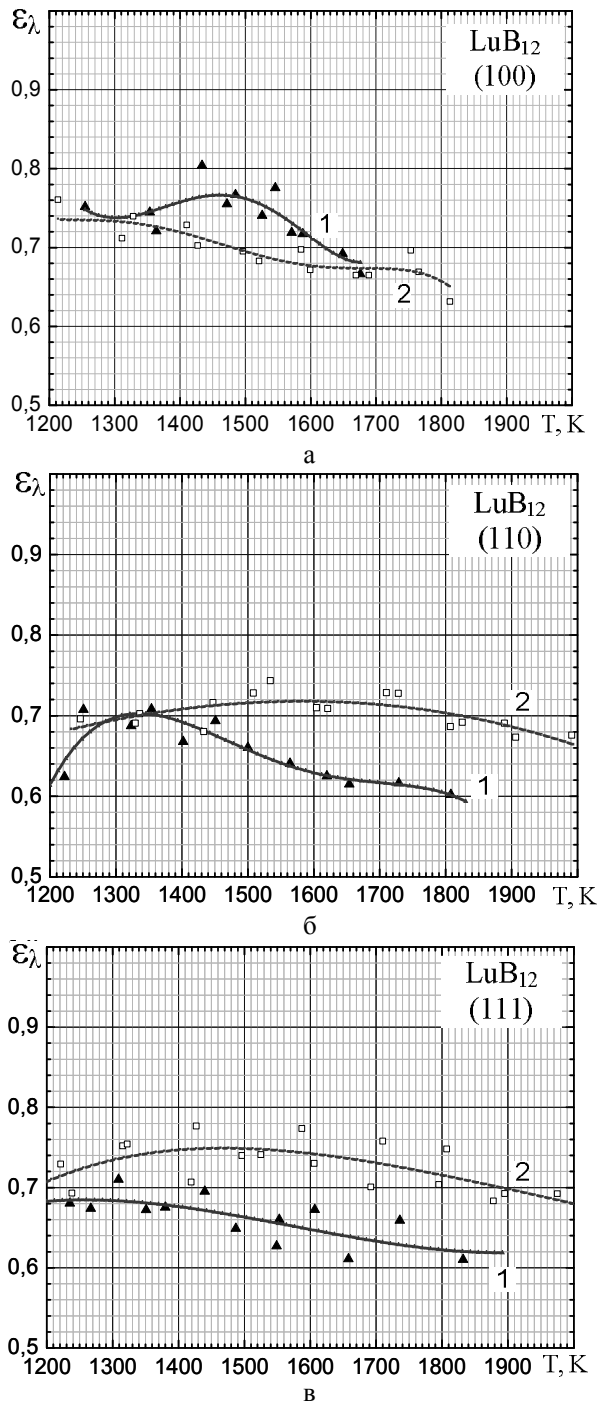


Рис. 4. Температурные зависимости спектральных излучательных способностей монокристаллов LuB_{12} : а – (100), б – (110), в – (111); 1 – до отжига, 2 – после отжига

Как видно из рис. 4 (кривые 1), максимальными значениями ϵ_λ среди образцов LuB_{12} характеризуется грань (100) (ϵ_λ находится в пределах значений от 0,66 до 0,76, снижаясь с ростом температуры). Значения ϵ_λ граней (110) и (111) приблизительно равны и меньше значений ϵ_λ LuB_{12} (100).

В дальнейшем проводился отжиг экспериментальных образцов LuB_{12} . Время и температура отжига были различными для разных граней: для (100) – $T = 1550$ К, $t = 10$ ч; для (110) и (111) – $T = 1900$ К, $t = 40$ ч.

Как и ожидалось, из-за преобладающего испарения бора с рабочей поверхности произошло изменение фазового состава приповерхностного слоя монокристаллических образцов LuB_{12} [5]: додекаборид трансформировался в тетраборид лутеция, причем приповерхностный слой представляет собой текстурированный поликристалл с преимущественной ориентацией [001] (рис. 5).

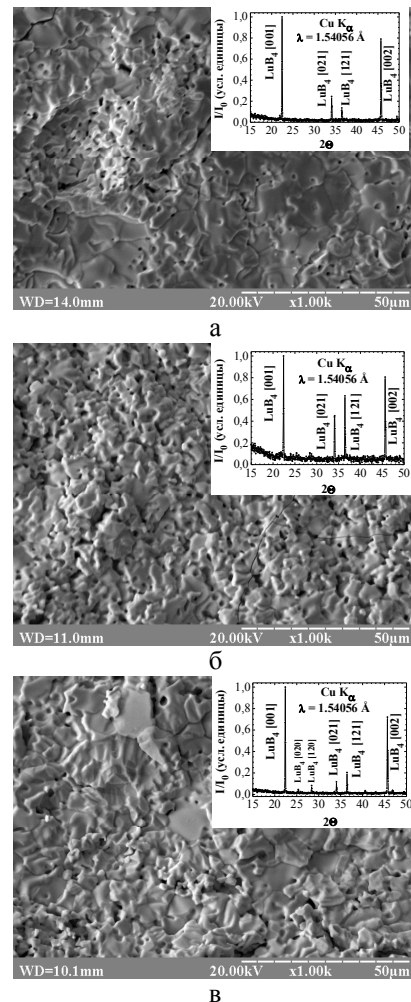


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения торцевых поверхностей экспериментальных образцов LuB_{12} после проведенных измерений и соответствующие им дифрактограммы: а – (100), б – (110), в – (111)

Измеренные значения ε_λ исходных монокристаллов LuB_{12} , после отжига трансформировавшихся в LuB_4 (001), представлены на рис. 4 (кривые 2). При этом значения ε_λ исходного LuB_{12} (100) после отжига уменьшились, а для (110) и (111) – увеличились. Это различие в значениях ε_λ обусловлено, в первую очередь, различием в микроскопической структуре поверхностей, образовавшегося LuB_4 : поверхность торцов, полученных в результате отжига LuB_{12} (110) и (111), является более неоднородной, чем поверхность, полученная после отжига LuB_{12} (100) (рис. 5). Эта неоднородность проявляется в наличии больших выступов и впадин, а также большего количества микропор на поверхности, т. е. кораллоподобной структурой (рис. 5 б, в). Данное предположение полностью соответствует тому, что шероховатые поверхности материалов характеризуются большими значениями ε_λ по сравнению с гладкими [12].

Так как приповерхностный слой LuB_{12} перестраивается преимущественно в LuB_4 (001), то в дальнейшем были выполнены измерения ε_λ монокристаллического образца LuB_4 (001). На рис. 6 (кривая 1) представлена зависимость $\varepsilon_\lambda(T)$ исходного монокристалла LuB_4 (001), полученная в течение 3 ч для температурного диапазона от 1210 до 1960 К.

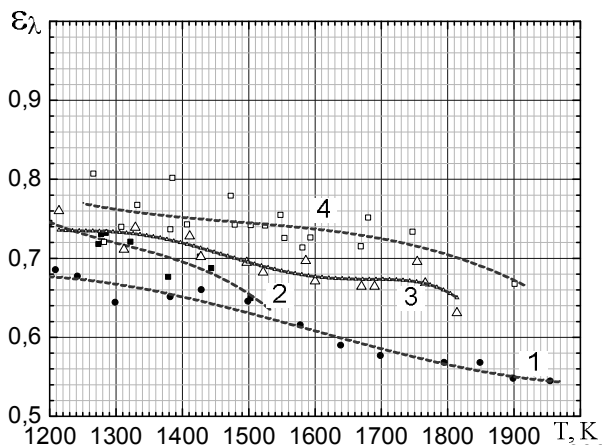


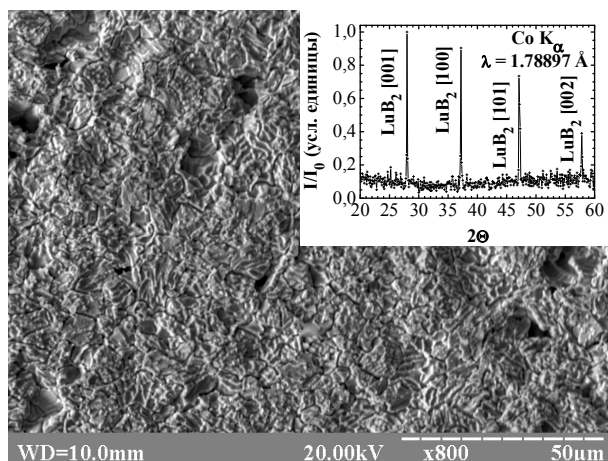
Рис. 6. Температурные зависимости спектральных излучательных способностей образцов:
1 – исходный LuB_4 (001),
2 – исходный LuB_2 (001),
3 – LuB_4 (001) – результат фазового превращения LuB_{12} (100),
4 – LuB_2 – результат фазового превращения LuB_4 (001)

Согласно результатам дифрактометрии поверхность монокристаллического образца LuB_4 (001) после отжига при $T = 1500$ К в течение 8 ч трансформировалась в поликристаллический LuB_2 . Поэтому следующим нашим шагом было измерение

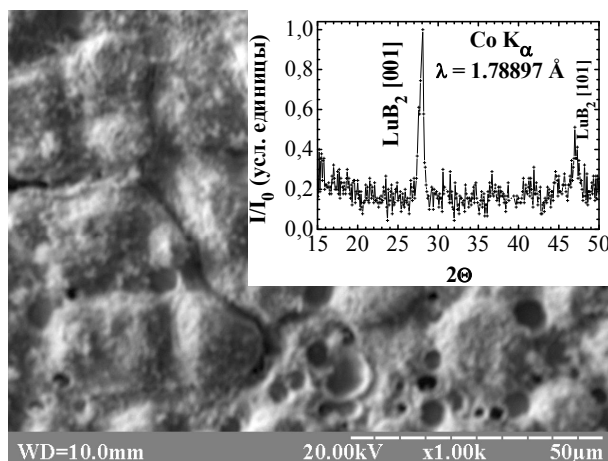
ε_λ для исходного монокристалла LuB_2 (001) (рис. 6, кривая 2).

Как следует из проведенных экспериментов, значения ε_λ поверхностей LuB_4 , трансформировавшихся из LuB_{12} , и поверхностей LuB_2 , трансформировавшихся из LuB_4 , характеризуются более высокими значениями ε_λ по сравнению с исходными монокристаллическими поверхностями LuB_4 (001) и LuB_2 (001) соответственно. Это обусловлено шероховатостью (выступами, впадинами и порами) поверхностей образцов после отжига (рис. 7).

Исходный монокристалл LuB_4 (001) характеризуется самыми низкими значениями ε_λ среди всех изученных монокристаллов в системе Lu – В (как исходных, так и после фазовых превращений). На том же рис. 6 (кривая 4) представлена зависимость $\varepsilon_\lambda(T)$ монокристалла LuB_4 (001) после его перестройки в LuB_2 (001).



а



б

Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения торцевых поверхностей экспериментальных образцов после проведенных измерений и соответствующие им дифрактограммы:
а – LuB_4 (001) после перестройки в LuB_2 ,
б – LuB_2 (001)

У исходного образца LuB_2 (001) после 12 ч нагрева при $T = (1200 \div 1500)$ К изменения фазового состава поверхности не наблюдалось (рис. 7, б).

Таким образом, излучательные свойства боридов лютеция определяются как фазовым составом, так и структурой поверхности. При отжиге монокристаллического образца LuB_{12} (100) в приповерхностном слое происходит образование фазы LuB_4 с незначительным изменением топографии поверхности, что приводит к уменьшению ϵ_λ . В приповерхностном слое монокристаллических образцов LuB_{12} (110) и (111) также образуется LuB_4 , но образовавшиеся поверхности существенно более неоднородны, что приводит к увеличению ϵ_λ . Поверхностный слой монокристаллического образца LuB_4 (001) при отжиге трансформируется в LuB_2 , а сама поверхность отличается существенной неоднородностью, что приводит к увеличению ϵ_λ .

Выводы

Впервые определены значения спектральных ($\lambda = 0,65$ мкм) излучательных способностей и их температурные зависимости для монокристаллических образцов боридов лютеция LuB_{12} (100), (110) и (111); LuB_4 (001) и LuB_2 (001). Минимальными значениями ϵ_λ в системе Lu – В характеризуется LuB_4 (001) ($\epsilon_\lambda = 0,68 \div 0,54$) в температурном диапазоне от 1210 до 1960 К, снижаясь с ростом температуры.

Максимальными значениями ϵ_λ характеризуется LuB_{12} (100) ($\epsilon_\lambda = (0,75 \div 0,66)$) в температурном диапазоне от 1250 до 1680 К).

Величины ϵ_λ полностью определяются составом и структурой поверхности изученных монокристаллов.

Литература

1. Излучательные свойства твердых материалов [Текст]: справ. / Л.Н. Латышев, В.А. Петров, В.Я. Чеховский, Е.Н. Шестаков; под. общ. ред. А.Е. Шейндлина. – М.: Энергия, 1974. – 472 с.
2. Серебрякова, Т.Н. Коэффициенты излучения некоторых тугоплавких соединений [Текст]/

Т.Н. Серебрякова, Ю.Б. Падерно, Г.В. Самсонов // Оптика и спектроскопия. – 1960. – Т. 8, № 2. – С. 410-412.

3. Massalski, T.V. (Editor-in-Chief) Binary Alloy Phase Diagrams [Электронный ресурс] / T.V. Massalski. – Second Edition Plus Updates. – Ohio: ASM International, 1996. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см.

4. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения [Текст]: справ. / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

5. Phase transformations in lutetium borides at heating in vacuum [Text] / A. Taran, D. Voronovich, N. Shitsevalova [et al.] // J. Solid State Phen. – 2011. – Vol. 172 – 174. – P. 464-469.

6. Ратников, Д.Г. Бестигельная зонная плавка [Текст] / Д.Г. Ратников. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.

7. Багдасаров, Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава [Текст] / Х.С. Багдасаров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.

8. Preparation of earth rare diborides and their some properties [Text] / G. Levchenko, A. Lyashchenko, A. Dukhnenko [et al.] // Book of Abstract E-MRS Fall Meeting. – Warsaw University of Technology, Poland, 2009. – P. 212.

9. Mason, D.R. Zone Leveling and Crystal Growth of Peritectic Compounds [Text] / D.R. Mason, J.S. Cook // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32, № 3. – P. 475-477.

10. Low-temperature thermal properties of yttrium and lutetium dodecaborides [Text] / A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov [et al.] // J. Physics: Cond. Matter. – 2005. – Vol. 17, № 38. – P. 5971-5985.

11. Characterization of the electronic properties of YB_4 and YB_6 using ^{11}B NMR and first-principles calculations [Text] / B. Jäger, S. Paluch, W. Wolf [et al.] // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 383, № 1 – 2. – P. 232-238.

12. Свет, Д.Я. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения [Текст] / Д.Я. Свет. – М.: Наука, 1968. – 236 с.

13. Особенности термоэмиссионных свойств монокристаллов GdB_4 и GdB_6 [Текст] / Е.К. Островский, А.А. Таран, А.В. Ковалев [и др.] // Порошковая металлургия. – 1990. – № 3. – С. 75-80.

Поступила в редакцию 10.06.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф., главный научный сотрудник кафедры двигателей и электроустановок космических летательных аппаратов А.И. Оранский, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Харьков.

**СПЕКТРАЛЬНІ ($\lambda = 0,65$ мкм) ВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ЗДАТНОСТІ
МОНОКРИСТАЛІВ БОРИДІВ ЛЮТЕЦІЮ**

Д.О. Воронович, А.О. Таран, Н.Ю. Шицевалова, А.В. Левченко, В.Б. Філіпов

Наведено експериментальні дані щодо спектральних випромінювальних здатностей монокристалів додекабориду лютецію трьох кристалографічних напрямів [100], [110], [111], тетрабориду лютецію з напрямом [001] і дибориду лютецію з напрямом [001] та їх залежності від температури. За допомогою методів растрової електронної мікроскопії, рентгенівського мікроаналізу, рентгенофазового аналізу вивчено структуру та склад приповерхневих шарів цих монокристалів до та після їх нагріву, та встановлено взаємозв'язок між спектральним коефіцієнтом випромінювання ϵ_λ та складом і структурою поверхні.

Ключові слова: бориди лютецію, монокристал, спектральна випромінювальна здатність, фазовий склад, структура поверхні, істинна та яскравісна температури.

**SPECTRAL EMISSIVITY ($\lambda = 0,65$ μm)
OF LUTETIUM BORIDE SINGLE CRYSTALS**

D.A. Voronovich, A.A. Taran, N.Yu. Shitsevalova, G.V. Levchenko, V.B. Filipov

The spectral emissivity experimental data of lutetium dodecaboride with three crystallographic direction [100], [110], [111], lutetium tetraboride with [001] direction and lutetium diboride with [001] direction single crystals and its temperature dependences are presented. The near-surface layers structure and composition of these single crystals before and after their heating were studied by scanning electron microscopy method, X-ray microanalysis, X-ray phase analysis, and relation between ϵ_λ and surface composition and structure was established.

Key words: lutetium borides, single crystal, spectral emissivity, phase composition, surface structure, actual and brightness temperatures.

Воронович Даниил Александрович – ст. преподаватель кафедры физики, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина.

Таран Анатолий Алексеевич – канд. физ.-мат. наук, профессор ХАИ, заведующий кафедры физики, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина.

Шицевалова Наталия Юрьевна – канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., ст. научн. сотр. лаборатории тугоплавких соединений редкоземельных элементов, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев, Украина.

Левченко Анна Васильевна – научн. сотр. лаборатории тугоплавких соединений редкоземельных элементов, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев, Украина.

Филиппов Владимир Борисович – канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., руководитель лаборатории тугоплавких соединений редкоземельных элементов, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев, Украина.