Р. А. Миронов (), к. ф.-м. н. А. В. Ланин, к. ф.-м. н. М. О. Забежайлов, А. Е. Крюков, А. И. Ганичев, д. т. н. М. Ю. Русин

> ГНЦ РФ АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.93:66.085

СПЕКТРАЛЬНАЯ И ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

Определены спектральная (в диапазоне длин волн 1-25 мкм) и интегральная излучательная способность реакционно-связанного нитрида кремния и ее температурная зависимость в диапазоне от комнатной температуры до 1573 К. Рассмотрено влияние примесей никеля и оксида иттербия на оптические свойства материала. Сравниваются результаты трех методов определения излучательной способности: по спектрам коэффициента полного отражения при комнатной температуре, по спектрам коэффициента диффузного отражения при температуре до 1173 К и при помощи пирометрии частичного излучения.

Ключевые слова: нитрид кремния, спектральная излучательная способность, пирометрия частичного излучения.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе нитрида кремния ак-тивно используется в технике благодаря удачному сочетанию теплофизических и механических свойств [1]. Унос тепла излучением с поверхности нитрида кремния при температурах эксплуатации выше 1000 К может играть ключевую роль для широкого круга применений. Основной характеристикой радиационного теплопереноса с поверхности материала является излучательная способность, которая связана с оптическими свойствами материала. Нитрид кремния имеет ширину запрещенной зоны 3,5-5,5 эВ и, следовательно, является прозрачным для видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов длин волн вплоть до начала полос решеточного поглощения (9-10 мкм). Керамика на основе нитрида кремния формально должна быть отнесена к классу частично прозрачных. Для частично прозрачных материалов, например алюмооксидной и кварцевой керамики, характерны светлая окраска, низкая излучательная способность и ее зависимость от толщины слоя [2-5]. Известно [1], что окраска керамики на основе нитрида кремния может существенно меняться в широких пределах от белого до темно-серого цвета в зависимости от условий получения и наличия добавок и примесей.

> ⊠ P. A. Миронов E-mail: manarom@yandex.ru

Цвет частично прозрачной керамики определяется особенностями ее показателя поглощения в видимой области спектра; его вариации свидетельствуют о большом влиянии технологии получения материала на его спектр поглощения. В литературе имеются данные об излучательной способности керамики на основе нитрида кремния [4-7], однако значения и характер температурных зависимостей сильно разнятся. Вероятной причиной расхождений литературных данных является различие в технологии получения материалов. Указанные особенности делают актуальной задачу определения излучательной способности керамики на основе нитрида кремния в зависимости от технологии получения материала, а также состава добавок.

В настоящей работе исследовали два материала на основе реакционно-связанного нитрида кремния с добавкой оксида иттербия и никеля. Спектральную излучательную способность в диапазоне длин волн 1-25 мкм определяли по измеренному коэффициенту полного отражения при помощи ИК – Фурье-спектрометра двумя способами. В первом случае измерения проводили с интегрирующей сферой при комнатной температуре, во втором — с температурной приставкой в диапазоне температур от комнатной до 1173 К. Монохроматическую излучательную способность определяли при помощи пирометра частичного излучения в диапазоне температур от 1073 до 1573 К. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии добавок на излучательную способность реакционносвязанного нитрида кремния и могут быть использованы для теплофизического расчета конструкций из материалов, аналогичных исследованным в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы реакционно-связанного нитрила кремния с добавкой оксида иттербия Yb₂O₃ RBSN(YbO) и никеля RBSN(Ni) имели плотность 2,65 и 2,62 г/см³ и открытую пористость 8-10 и 16-17 % соответственно. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН-6 (НПП «Буревестник»). Образцы для измерения на интегрирующей сфере представляли собой диски диаметром 49 и толщиной ~5 мм. Поверхность образцов подвергали алмазной шлифовке с двух сторон. Шероховатость поверхности составляла 0,6-0,8. Образец для измерения на высокотемпературной приставке был изготовлен из RBSN(Ni) и представлял собой параллелепипед размерами 3,4×3,4×0,6 мм. Измерения при помощи пирометра проводили на диске из RBSN(Ni) диаметром ~40 и толщиной 1 мм. Все исследованные образцы были непрозрачны на просвет.

Спектральную полусферическую излучательную способность образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) определяли при комнатной температуре на Фурье-спектрометре iS50 (Nicolet) с интегрирующей сферой IntegratIR (PIKE) в диапазоне длин волн 1–25 мкм. В качестве эталона использовали зеркало с золотым покрытием.

Измерения спектральной излучательной способности проводили на Фурье-спектрометре iS50 (Nicolet) с приставкой диффузного отражения DiffusIR (PIKE) и высокотемпературной печью (рис. 1). В качестве эталона использовали пластинку из нихрома размером, аналогичным исследованному образцу, с напыленным на нее золотым покрытием. Для устранения влияния излучения печи спектры эталона измеряли для каждой температуры. Температурную зависимость спектрального коэффициента отражения золота учитывали согласно [4].

Угол падения излучения на образец был близок к нормальному, отраженное излучение собиралось в диапазоне углов ± 60° относительно нормали.

Согласно закону Кирхгофа для непрозрачных материалов спектральная полусферическая излучательная способность є (λ , T) равна спектральной полусферической поглощательной способности и определяется по формуле

 $\varepsilon \left(\lambda, \, T \right) = 1 - R(\lambda, \, T),$

где λ — длина волны; *T* — температура; *R*(λ, *T*) — коэффициент полного отражения, который представляет собой сумму диффузной и зеркальной составляющих.



Рис. 1. Схема измерения спектров диффузного отражения при температурах до 1173 К: *1* — печь сопротивления с цилиндрическим спиральным нагревателем; *2* — образец (эталон)

По известной спектральной полусферической излучательной способности определялась интегральная излучательная способность є (*T*) по формуле

$$\varepsilon(T) = \frac{\int b(\lambda, T) \cdot \varepsilon(\lambda, T) d\lambda}{\int b(\lambda, T) d\lambda},$$
(1)

где *b*(λ, *T*) — спектральная плотность излучения абсолютно черного тела (формула Планка).

Монохроматическую направленную излучательную способность в диапазоне 1023-1573 К определяли при помощи пирометра частичного излучения Modline 5 (IRCON) с эффективной длиной волны 0,85-1,10 мкм в режиме одностороннего нагрева (рис. 2).

Исследуемый образец нагревался при помощи промежуточного нагревателя — диска из нихрома толщиной ~2,5 и диаметром 30 мм. Нагрев производился при помощи индуктора с



Рис. 2. Измерение монохроматической излучательной способности: 1 — пирометр; 2 — место крепления термопар; 3 — исследуемый образец; 4 — промежуточный нагреватель; 5 — теплоизоляция; 6 — пятно регистрации

автоподстройкой частоты. Температуру образца измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары. Пирометр располагали на расстоянии ~330 мм от поверхности образца таким образом, чтобы размер пятна регистрации составлял ~1,5 мм. Точку регистрации располагали симметрично положению термопар относительно центра образца. При каждом значении температуры (по показаниям термопары) на образце проводили подстройку излучательной способности пирометра таким образом, чтобы показания пирометра и термопары совпадали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) показал наличие α - и β -Si₃N₄ в качестве основных фаз. Кроме того, RBSN(Ni) содержал NiSi₂ и Ni₂Si, а RBSN(YbO) — Yb₂Si₂O₇ и Yb₂SiO₅. Анализ спектров коэффициента полного отражения (рис. 3) в области волновых чисел 1300 — 460 см⁻¹ хорошо согласуется по положе-



Рис. 3. Спектры полного отражения исследованной керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния в области фундаментальных полос поглощения



Рис. 4. Зависимость спектральной излучательной способности от температуры, измеренной при помощи высокотемпературной приставки к Фурье-спектрометру (НТ) и интегрирующей сферы (IS); Руготеtry — монохроматическая нормальная излучательная способность. Сравнение с литературными данными [4–7]

нию полос с литературными данными о спектрах поглощения α - и $\beta\mbox{Si}_3N_4$ [8, 9].

Спектры ИК-отражения близки для обоих материалов, оба имеют полосы на 682 и 571 см⁻¹, характерные для α - и β -Si₃N₄ соответственно. Определенное уширение полосы поглощения на 1095 см⁻¹ в RBSN(Ni) может быть следствием наличия силицидов никеля, которые имеют характеристическую полосу поглощения в районе 1110–1118 см⁻¹. Не удалось идентифицировать полосу в районе 471 см⁻¹, наблюдаемую в образце RBSN(YbO).

Визуально образец RBSN(Ni) имел темносерую, а RBSN(YbO) белую с зеленоватым оттенком окраску. Темный цвет спеченной керамики на основе нитрида кремния в ряде работ [10, 11] связывают с частицами кремния, наличие которых подтверждается данными рамановской спектроскопии [11] и просвечивающей электронной микроскопии [10]. В статье [11] отмечается, что включения кремния могут быть настолько малого размера (8-10 нм), что не будут давать четкой картины при рентгеновской дифракции. Поглощение в видимой и ближней ИК-области также может быть связано с фазами оксинитридов [11], примесями алюминия и кальция [12], углеродом [13], силицидообразующими добавками *d*-элементов [1]. В частично прозрачных материалах абсолютное значение коэффициента полного отражения существенно зависит как от поглощения в материале, так и от рассеяния в нем. Рассеяние в материале определяется его структурой — размером и формой фазовых неоднородностей, например пор. Различие в открытой пористости образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) в 1,5-2,0 раза свидетельствует о существенной разнице в структуре материалов. Таким образом, темная окраска образца RBSN(Ni) также может быть связана с особенностями спектральной зависимости рассеяния.

Спектральная излучательная способность образцов RBSN(Ni) и RBSN(YbO) наиболее существенно различается в области длин волн 1-4 мкм (рис. 4). При очень близком значении в районе 4 мкм на длине волны 1 мкм разница достигает 16 %. Природа такого расхождения аналогична различию в цвете. Спектральная излучательная способность образца RBSN(Ni), измеренная при 300 и 1173 К, различается не более чем на 1-2 % в области 1-8 мкм. Измерения, выполненные при помощи интегрирующей сферы и высокотемпературной приставки, различаются на 3-5 %. При этом данные, полученные первым способом, более достоверны. Основная причина ошибок при измерении с использованием высокотемпературной приставки заключается в том, что отраженное образцом излучение регистрируется в диапазоне углов ± 60° относительно нормали при ± 90° для интегрирующей сферы. Так как поверхность нихромового эталона с золотым напылением для

42

измерения при помощи высокотемпературной приставки была преимущественно зеркально отражающей, а поверхность образца диффузноотражающей, данные измерения выполнены с систематической ошибкой, приводящей к завышению величины излучательной способности. Образцы, использованные для измерения при помощи интегрирующей сферы и высокотемпературной приставки, были близки по состоянию поверхности, поэтому данная ошибка может быть оценена в 3–5 %. Погрешность определения спектральной излучательной способности при помощи интегрирующей сферы может быть оценена в 2 %.

В области длин волн 3-8 мкм результаты настоящей работы согласуются с литературными данными [4-7] в пределах 5-7 %. Однако в области 1-3 мкм между результатами различных авторов наблюдаются значительные расхождения, доходящие до 20 %. Наиболее вероятной причиной подобного расхождения являются различия в составе и структуре рассматриваемых материалов. В публикации [4] приведены результаты измерения спектральной нормальной излучательной способности нитрида кремния при 1223 К в атмосфере аргона. В статье [5] приведены данные о спектральной направленной излучательной способности керамики на основе нитрида кремния, спеченного при 1673 К. В работе [6] исследовали горячепрессованный нитрид кремния с добавками оксидов иттрия и алюминия. Образец был полирован и имел шероховатость на уровне 1 мкм. Определялась нормальная спектральная и интегральная излучательная способность, образец нагревали в вакууме. Погрешность определения излучательной способности авторы оценили в 2-6 %. Авторы работы [7] определяли направленную излучательную способность при диффузном

освещении, образец нагревали излучением от пламени кислородно-ацетиленовой горелки [14].

Спектры излучательной способности (см. рис. 4, табл. 1) были использованы для расчета интегральной излучательной способности (рис. 5, табл. 2) в соответствии с формулой (1).

Литературные данные об интегральной излучательной способности также сильно разнятся. Температурная зависимость, приведенная в публикации [5], демонстрирует падение, а в статье [6] рост с повышением температуры. Согласно формуле (1), температурная зависимость интегральной излучательной способности определяется температурным смещением



Рис. 5. Интегральная излучательная способность (обозначения такие же, как на рис. 4): НТ (1) — зависимость рассчитана по спектральной излучательной способности, измеренной при комнатной температуре, без учета изменения спектральной излучательной способности в зависимости от температуры; НТ — с учетом изменения спектральной излучательной способности в зависимости от температуры; IS (1973 К) — для образца после отжига. Сравнение с литературными данными [5, 6]

Таблица 1. Спектральная излучательная способность керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния

Образец	Температура, К	Длина волны, мкм						
		1	2	4	6	8		
RBSN (Ni) – HT	300	0,88	0,92	0,95	0,97	0,94		
	873	0,88	0,93	0,955	0,98	0,95		
	1173	0,89	0,94	0,96	0,98	0,96		
RBSN (Ni) – IS	300	0,86	0,91	0,92	0,94	0,97		
RBSN (Ni) Pyrom	1023	0,87	-	-	-	-		
	1173	0,89	-	-	-	-		
	1573	0,9	-	-	-	-		
RBSN (YbO) – IS	300	0,7	0,85	0,91	0,92	0,94		

Таблица 2. Интегральная излучательная способность керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния

Ofnagou	Длина волны, мкм, при температуре, К								
Образец	300	473	873	1273	1473	1673	1873		
RBSN (Ni) – HT	0,86	0,90	0,93	0,94	_	-	_		
RBSN (Ni) – IS	0,85	0,87	0,90	0,91	0,91	0,91	0,91		
RBSN (Ni) – IS (1973 K)	0,89	0,90	0,88	0,86	0,85	0,84	0,84		
RBSN (YbO) – IS	0,82	0,86	0,90	0,89	0,88	0,87	0,85		

функции Планка и изменением спектральной излучательной способности в зависимости от температуры. Полученные нами данные о спектральной излучательной способности свидетельствуют о том, что она слабо меняется с повышением температуры вплоть до 1573 К. Однако при более высоких температурах и длительном нагреве происходит окисление нитрида кремния. Для того чтобы показать влияние процесса окисления на рис. 5, представлены данные для образца RBSN(Ni) после его нагрева в воздушной атмосфере со скоростью 6.8 К/мин до 1973 К и последующим инерционным остыванием в течение 800 мин. Анализ ИКспектров отражения образца, подвергнутого отжигу, показал наличие аморфного диоксида кремния и кристобалита. После отжига наблюдается падение излучательной способности с ростом температуры.

Библиографический список

1. *Petzow, G.* Silicon nitride ceramics, in structure and bonding / *G. Petzow, M. Herrmann.* — Berlin – Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — P. 47–167.

2. **Миронов, Р. А.** Расчетно-экспериментальное определение температурной зависимости спектральных и интегральных коэффициентов излучения кварцевой керамики различной пористости / *Р. А. Миронов, М. О. Забежайлов, М. Ю. Русин* [и др.] // Теплофизика высоких температур. — 2016. — Т. 54, № 5. — С. 724–732.

3. **Миронов, Р. А.** Расчетно-экспериментальное определение температурной зависимости интегральной излучательной способности алюмооксидной керамики / Р. А. Миронов, М. О. Забежайлов, С. П. Бородай // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 51–54.

Mironov, R. A. Theoretical-experimental determination of the temperature dependence of the integral emissivity of an alumina ceramic / R. A. Mironov, M. O. Zabezhailov, S. P. Borodai // Refractories and Industrial Ceramics. -2014. - Vol. 55, Ne 5. - P. 424-427.

4. Излучательные свойства твердых материалов ; под ред. А. Е. Шейндлина. — М. : Энергия, 1974. — 474 с.

5. **Touloukian, Y. S.** Thermophysical properties of matter — the TPRC data series. Vol. 8. Thermal radiative properties. Nonmetallic solids / Y. S. Touloukian, D. P. DeWitt [eds.]. — New York : Plenum Publishing Corp., 1972. — 1890 p.

6. Neuer, G. Spectral and total emissivity measurements of highly emitting materials / G. Neuer // Int. J. Thermophysics. -1995. -Vol. 16, Ne 1. -P. 257-265.

7. **Ravindra**, **N**. **M**. Temperature — dependent emissivity of silicon — related materials and structures / *N*. *M*. *Ravindra* [et al.] // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. — 1998. — Vol. 11, № 1. — P. 30–39.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что на спектральную излучательную способность реакционно-связанного нитрида кремния существенно влияет состав примесей. Так. добавка оксида иттербия приводит к снижению спектральной излучательной способности на 20 % по сравнению с с ее величиной при добавке никеля. Для исследованных образцов нитрида кремния вплоть до температур начала активного окисления (1573–1673 К) спектральная излучательная способность слабо зависит от температуры. В интервале 300-1873 К интегральная излучательная способность нитрида кремния с добавкой никеля составляет 0,85-0,93, нитрида кремния с добавкой оксида иттербия 0,82-0,90. Интегральная излучательная способность образцов нитрида кремния с добавкой никеля в интервале 1000–1573 К слабо меняется в зависимости от температуры.

 Luongo, J. P. Infrared characterization of alfaand beta-crystalline silicon nitride / J. P. Luongo // J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology. — 1983. — P. 1560–1562.

 Naiman, M. L. Effect of nitridation of silicon dioxide on its infrared spectrum / M. L. Naiman [et al.] // J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology. — 1984. — P. 637–640.

10. **Herrmann, M.** Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics. Part I. Experimental data / *M. Herrmann, O. Goeb //* J. Europ. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21. — P. 303–314.

11. **Rouxel, T.** Free silicon and crystallization in silicon nitride based ceramics and in oxynitride glasses / *T. Rouxel, B. Piriou* // J. Applied Physics. — 1996. — Vol. 79, № 12. — P. 9074–9079.

12. Ye, J. Introduction of color center into beta- Si_3N_4 single crystal /J. Ye [et al.] // Journal of Luminescence. — 2000. — Vol. 87–89. — P. 574–576.

13. *Herrmann, M.* Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: I. Fabrication and mechanical properties at room temperature / *M. Herrmann, C. Schuber* // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 81, № 5. — P. 1095–1108.

14. *Markham, J. R.* Bench top Fourier transform infrared based instrument for simultaneously measuring surface spectral emittance and temperature / *J. R. Markham* [et al.] // Review of Scientific Intruments. — 1993. — Vol. 64, № 9. — P. 2515–2533.

Получено 02.11.16 © Р. А. Миронов, А. В. Ланин, М. О. Забежайлов, А. Е. Крюков, А. И. Ганичев, М. Ю. Русин, 2017 г.