

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. A. Petrov, T. E. Zapadaeva, Temperature dependence of the IR spectral absorption coefficient of lithium, magnesium, potassium, and barium–fluoride single crystals,

*TVT*, 1992, Volume 30, Issue 1, 69–75

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt3189>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.87

May 21, 2025, 14:01:01



УДК 535.34 © 1992 г.

*Т. Е. Западаева, В. А. Петров*

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ В ИК-ОБЛАСТИ

Проведено экспериментальное исследование спектральных коэффициентов поглощения монокристаллов фторидов лития, магния, кальция, бария в ИК-области, в интервале температур 293–873 К. На основе полученных результатов и наиболее достоверных литературных данных рассчитаны аппроксимирующие зависимости.

Кристаллы фторидов лития, магния, кальция, бария находят широкое применение в различных областях оптики и инфракрасной техники. В ряде случаев они используются при высоких температурах в качестве окон, обтекателей и других устройств. Для расчета этих устройств необходимы спектральная и температурная зависимости коэффициента поглощения  $k(\nu, T)$  фторидов, используемые также при расчетах радиационно-кондуктивного теплообмена в установках для выращивания кристаллов или изготовления оптической керамики. Однако до настоящего времени в литературе опубликовано мало достоверных данных о коэффициенте поглощения при высоких температурах.

В данной работе исследуется температурная зависимость спектрального коэффициента поглощения монокристаллов фторидов лития, магния, кальция, бария методом измерения пропускания плоских образцов кристаллов на двухлучевом спектрофотометре UR-20 фирмы «Carl Zeiss» в спектральном интервале 600–2300  $\text{см}^{-1}$  при температурах от комнатной до 873 К.

Исследования проводились на воздухе. Нагрев образца осуществлялся в специально сконструированной высокотемпературной цилиндрической кювете, помещаемой в кюветное пространство спектрофотометра. Кювета изготовлена на основе стандартного кюветодержателя, прилагаемого к спектрофотометру (рис. 1). На кварцевой трубке 1 длиной 120 и диаметром 45 мм намотан нихромовый проволочный нагреватель 2, концы которого выведены к изолированным клеммам. На проволоку, с целью теплоизоляции, уложен асбестовый шнур 3. Собранный нагреватель плотно вставляется в алундовую трубку 4 диаметром 55 мм. Вся сборка закладывается в водоохлаждаемый корпус 5, который крепится к кюветодержателю. В середину кварцевой трубки вставляется медный цилиндр 6 с отверстием 35,5 мм, в котором размещаются исследуемые образцы 7.

Образцы изготовлены в виде шайб диаметром 35 и толщиной 2–15 мм. Необходимо отметить, что значительную трудность при снятии температурной зависимости пропускания представляет определение температуры образца. Она измерялась хромель-алюмелевой термопарой 8, заложенной в стенке кюветы по образующей ее внутренней цилиндрической поверхности. Королек термопары подводился к цилиндрической поверхности образца. Для установления соответствия между показаниями этой термопары и температурой образца в месте прохождения через него луча излучения из осветителя спектрофотометра проводился специальный градуировочный эксперимент. В кювету помещались два сложенных вместе оди-

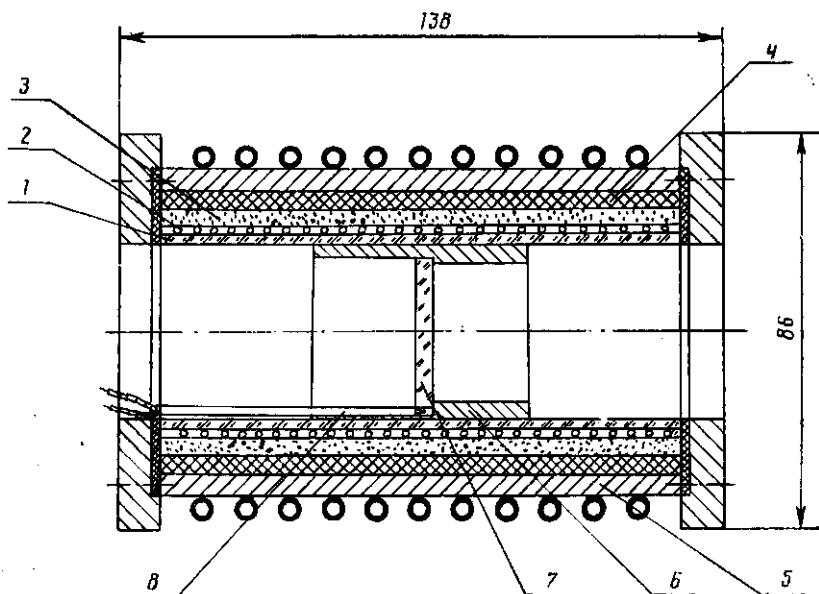


Рис. 1. Схема конструкции нагреваемой кюветы

наковых образца с толщиной, равной половине толщины образца, пропускание которого измерялось. Между ними закладывались две хромель-алюмелевые термопары: королек одной находился в центре образцов, королек другой — на расстоянии 5 мм от края образцов. При нагреве кюветы для ряда стационарных температурных состояний определялась зависимость показаний термопар, размещенных между образцами, от показаний термопары, заложеной в стенку кюветы. Нагрев осуществлялся в интервале температур 293—900 К. Этот эксперимент показал, что разность температур между центром и краем образца не превышает 20 К, а показания термопар, размещенных между образцами, значительно ниже, чем показания термопары, размещенной в стенке кюветы. При температуре 873 К в центре образца температура стенки кюветы выше на 50—70 К в зависимости от материала образца. При измерении пропускательной способности фторидов на основании измерений температуры стенки кюветы устанавливались тепловые режимы, соответствующие температурам образца 473, 673, 873 К.

Коэффициент поглощения кристаллов рассчитывался по формуле

$$k_v = -\frac{1}{H} \ln \left[ \frac{-(1-R_v)^2 + \sqrt{(1-R_v)^4 + 4P_v^2 R_v^2}}{2P_v R_v^2} \right]$$

где  $H$  — толщина образца,  $P_v$  — измеренное пропускание образца,  $R_v = (n-1)^2 / (n+1)^2$  — коэффициент отражения,  $n$  — показатель преломления. Значения показателя преломления  $n$  взяты из справочника [1].

В эксперименте определялась поправка, учитывающая собственное тепловое излучение образцов, которое особенно существенно в длинноволновой области спектра. В ходе эксперимента проводился контроль за отсутствием окислительных процессов на поверхности образцов с помощью повторного снятия спектра пропускания при комнатной температуре после проведения высокотемпературных исследований. Согласно [2], связанные с окислением необратимые изменения в образцах фторидов, исследуемых на воздухе, начинают сказываться лишь при температурах выше 873 К.

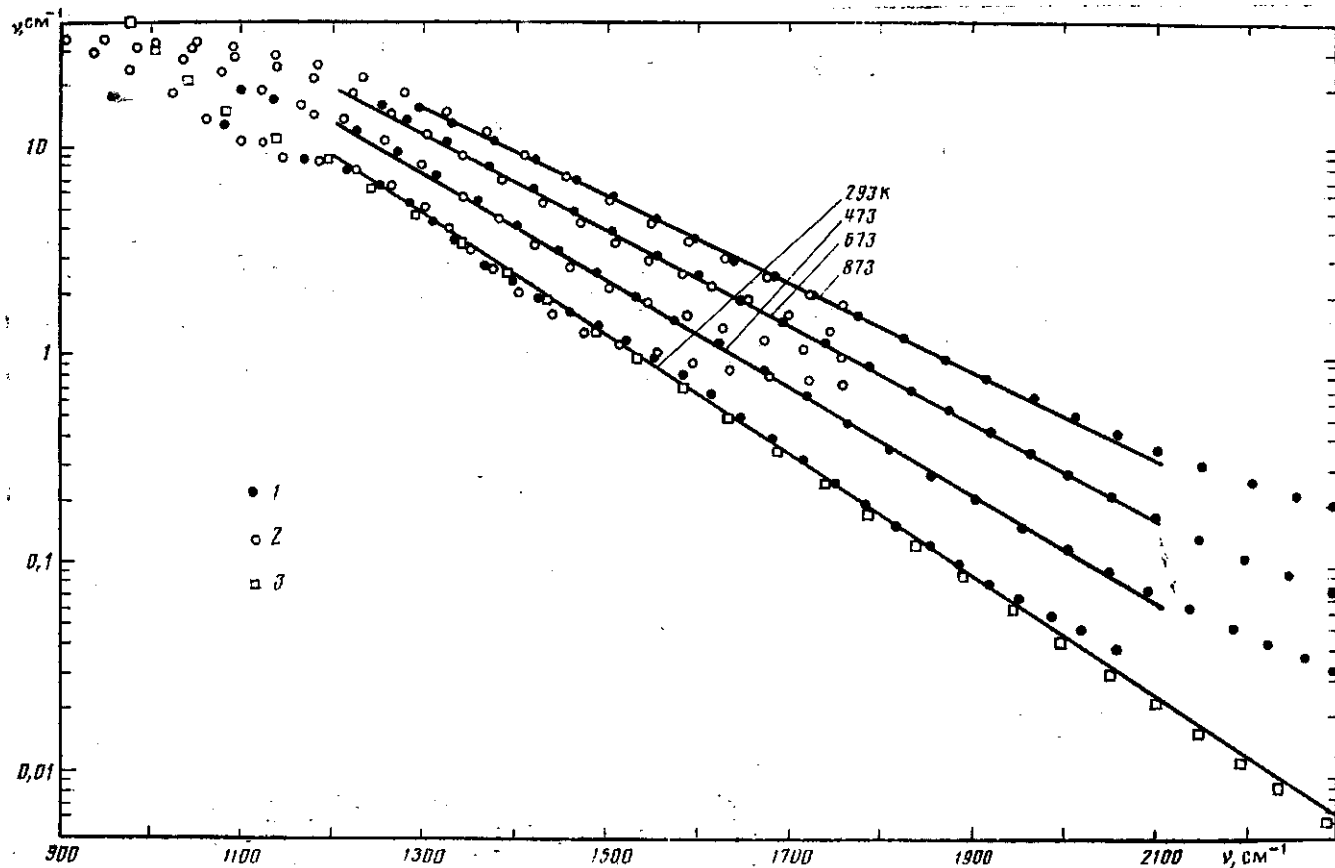


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения фторида лития от волнового числа и температуры: 1 — данные авторов 293 К, 473 К, 673 К, 873 К; 2 — [4] (293 К, 473 К, 673 К, 873 К); 3 — [5] (293 К); кривые — аппроксимирующие зависимости

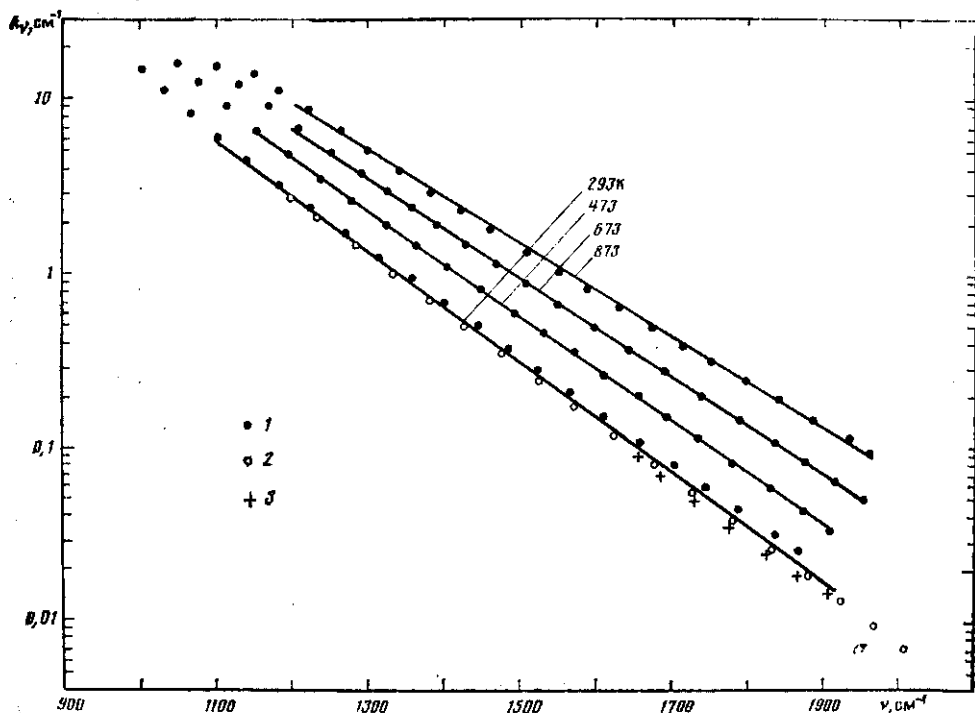


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения фторида магния от волнового числа и температуры: 1 — данные авторов (293, 473, 673, 873 K); 2 — [5] (293 K); 3 — [6] (293 K); кривые — аппроксимирующие зависимости

Наши исследования это подтвердили. Повторно измеренные спектры пропускания образцов совпали с исходными — с точностью не хуже 0,2%.

Данная методика позволяла проводить измерения в инфракрасной области спектра в диапазоне изменений коэффициента поглощения  $\sim 0,01$ – $20 \text{ см}^{-1}$ . Расчет погрешности измерений проводился по методу [3]. Общая предельная погрешность при доверительной вероятности 0,95 в худшем случае не превышала 17%.

Для каждого вещества при комнатной температуре исследовались образцы различной толщины от 2 до 15 мм ( $\text{LiF}$ — $H=2, 4, 6, 8, 15$ ;  $\text{MgF}_2$ — $H=2, 4, 10, 15$ ;  $\text{CaF}_2$ — $H=2, 4, 6, 10, 15$ ;  $\text{BaF}_2$ — $H=2, 4, 6, 14, 15$  мм), а при нагреве — образцы двух толщин — 2 и 15 мм.

На рис. 2–5 представлены результаты исследований авторами температурной зависимости спектрального коэффициента поглощения монокристаллов фторидов, а также литературные данные. Наши данные, полученные на образцах различной толщины, представлены в виде обобщенных кривых, рассчитанных с использованием метода наименьших квадратов. Расхождения между результатами для образцов различной толщины одного вещества не превышают 15%, что лежит в пределах погрешности измерений. Результаты измерений показывают, что в исследованной авторами части области полупрозрачности (в области многофононного поглощения) наблюдаются близкий к экспоненциальному спад коэффициента поглощения с увеличением величины волнового числа при всех значениях температур и его рост с увеличением температуры. Это согласуется с результатами [10], где для кристаллов сапфира сделаны расчеты вкладов различных  $n$ -фононных процессов в суммарное поглощение. Вклад отдельных  $n$ -фононных процессов в коэффициент поглощения характеризуется

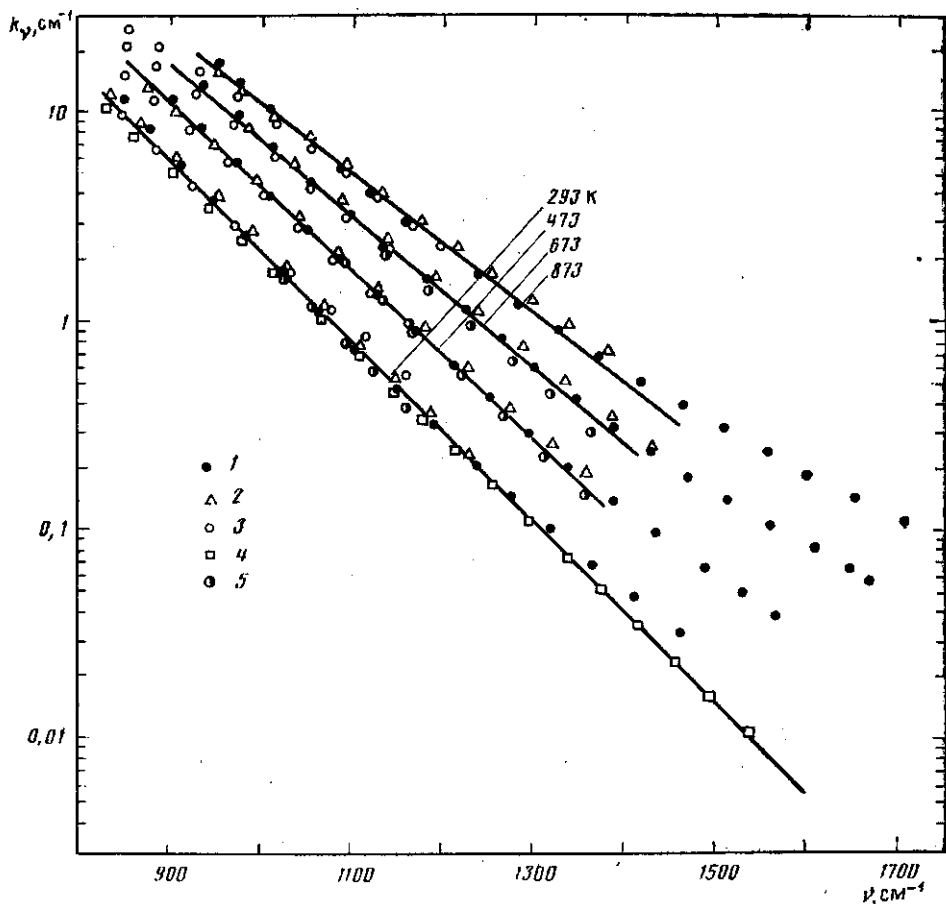


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения фторида кальция от волнового числа и температуры: 1 — данные авторов (293, 473, 673, 873 К); 2 — [7] (293, 473, 673, 873 К); 3 — [4] (293, 473, 673, 873 К); 4 — [5] (293 К); 5 — [8] (293, 473, 673 К); кривые — аппроксимирующие зависимости

зависимостью от волнового числа, близкой к распределению Гаусса, с максимумами, приходящимися на различные частоты. Суммирование этих вкладов может привести к зависимости коэффициента поглощения от волнового числа  $\nu$ , близкой к экспоненциальной. Однако на этой кривой возможно появление локальных максимумов и минимумов. Полученные авторами результаты показали, что наряду с общей тенденцией приближения к линейной зависимости  $k=f(\nu)$  форма кривой является слабо волнообразной. Это более заметно при комнатной температуре, а с ростом температуры волны в зависимости  $k(\nu)$  «размываются». Монокристалл LiF в области 1150–1500  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре имеет наиболее ярко выраженные области локальных минимумов и максимумов, которые с ростом температуры «размываются» и смещаются в область меньших значений волновых чисел.

В литературе опубликованы результаты ряда работ по определению спектральной и температурной зависимостей коэффициента поглощения монокристаллов фторидов в области многофононного поглощения. Однако имеющийся разброс данных, отсутствие аппроксимирующих зависимостей и представление результатов измерений в виде мелкомасштабных графи-

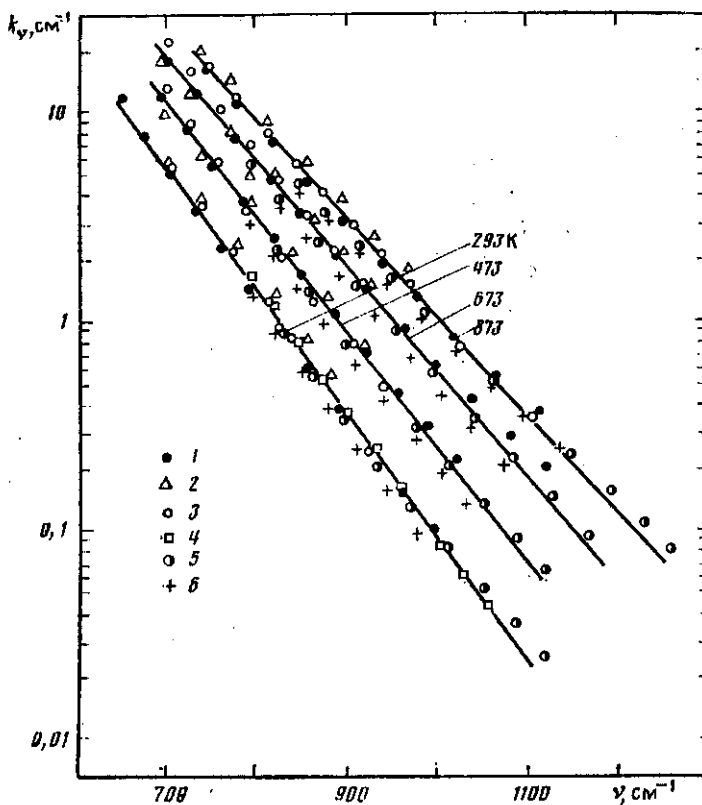


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения фторида бария от волнового числа и температуры: 1 — данные авторов (293, 473, 673, 873 K); 2 — [7] (293, 473, 673, 873 K); 3 — [4] (293, 473, 673, 873 K); 4 — [5] (293 K); 5 — [8] (293, 473, 673, 873 K); 6 — [9] (293, 473, 673, 873 K); кривые — аппроксимирующие зависимости

ков затрудняют использование этих данных при проведении расчетов радиационно-кондуктивного теплообмена.

Анализ литературных данных позволил авторам отобрать работы с наиболее достоверными, на их взгляд, значениями коэффициента поглощения монокристаллов фторидов лития, магния, кальция, бария [4–9], приведенными на рис. 2–5. В [4, 5, 7–9] коэффициент поглощения определялся по пропускательной способности образцов, в [6] — фотоакустическим методом. Измерения температуры проводились термодарами, заложенными вблизи образцов. В целях более наглядного представления все литературные и наши экспериментальные данные показаны в виде точек с произвольным шагом.

Расхождения значений коэффициента поглощения в рассмотренных данных в области 700–800  $\text{см}^{-1}$  составляют величину порядка 20–30% при комнатной температуре. В области малых значений коэффициента поглощения расхождения достигают 50% и более. С ростом температуры эти расхождения увеличиваются, по-видимому, из-за возможных ошибок, связанных с измерением температуры образца. Несмотря на эти расхождения, в данной работе сделано обобщение литературных [4–9] и полученных авторами экспериментальных данных.

Согласно теоретическим расчетам [10], зависимость  $k(\nu)$  носит волнообразный характер. Такой характер наблюдается и в эксперименте, особенно при комнатной температуре. Однако авторы сочли возможным для

Значения коэффициентов экспоненциальной зависимости  $k_{\nu} = Ae^{B\nu}$   
для фторидов лития, магния, кальция и бария

Материал	293 К			473 К		
	A, см <sup>-1</sup>	B, см	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	A, см <sup>-1</sup>	B, см	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>
LiF	22 819	-0,006545	1200-2300	15 611	-0,005884	1200-2100
MgF <sub>2</sub>	19 188	-0,007355	1100-1900	19 366	-0,006954	1150-1900
CaF <sub>2</sub>	46 227	-0,010006	850-1600	47 202	-0,009330	850-1350
BaF <sub>2</sub>	64 126	-0,013416	650-1100	71 666	-0,012584	700-1050

Материал	673 К			873 К		
	A, см <sup>-1</sup>	B, см	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	A, см <sup>-1</sup>	B, см	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>
LiF	11 284	-0,005294	1200-2100	8 133	-0,004808	1200-2050
MgF <sub>2</sub>	15 536	-0,006478	1200-1950	12 090	-0,006025	1200-1950
CaF <sub>2</sub>	33 737	-0,008460	900-1350	19 417	-0,007531	950-1300
BaF <sub>2</sub>	49 809	-0,011371	700-1150	45 269	-0,010704	750-1150

каждой отдельной изотермы аппроксимировать зависимость  $k$  от волнового числа достаточно простой экспоненциальной функцией  $k=Ae^{B\nu}$ . Эти зависимости показаны на рис. 2-5 сплошными линиями. В связи с тем, что для кристаллов фторида магния авторам не известны опубликованные данные для температур выше 293 К, эти зависимости практически совпадают с экспериментальными результатами авторов (рис. 3). Не везде аппроксимирующие зависимости перекрывают весь спектральный диапазон проведенных экспериментальных исследований. Во многих случаях авторы были вынуждены ограничить частотный диапазон аппроксимации с тем, чтобы не использовать более сложные аппроксимирующие зависимости  $k(\nu)$ .

В таблице представлены значения коэффициентов  $A$  и  $B$  экспоненциальных зависимостей, полученных осреднением с помощью метода наименьших квадратов результатов данной работы и указанных выше результатов других авторов, для фторидов лития, магния, кальция, бария при температурах 293, 473, 673, 873 К. В таблице также приведены спектральные интервалы  $\Delta\nu$ , в которых проводилась аппроксимация данных. Полученные аналитические зависимости удобно использовать в расчетах радиационного и радиационно-кондуктивного теплообмена, поскольку сглаживание отдельных максимумов и минимумов, обусловленных влиянием вкладов процессов многофононного поглощения различной кратности, практически не влияет на точность температурных распределений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н., Дистлер Г. П., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
2. Черневская Э. Г. // ОМП. 1971. № 2. С. 37.
3. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978. 261 с.
4. Сергеев О. А., Мень А. А. Теплофизические свойства полупрозрачных материалов. М.: Изд-во стандартов, 1977. 288 с.
5. Deutsch T. F. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. N 12. P. 2091.
6. Nordvik A., Schlossberg H. // Appl. Opt. 1977. V. 16. N 1. P. 101.
7. Васильченко Г. Н., Венераки И. Э., Соколов В. А. // Промышленная теплотехника. 1983. Т. 5. № 6. С. 68.
8. Lipson H. G., Bendow B. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 6. P. 2614.
9. Oppenheim U. P., Goldman A. // Opt. Soc. Am. 1964. V. 54. N 1. P. 127.
10. Thomas M. E., Joseph R. I., Tropf W. J. // Appl. Opt. 1988. V. 27. N 2. P. 239.