

ФОНОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ

© 2013 г. Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,

Российская Федерация, 125009, Москва, ул. Моховая, 11, стр. 7

E-mail: taranov@cplire.ru

Поступила в редакцию 13.04.2012 г.

Установлена связь коэффициента диффузии тепловых фононов субтерагерцовых частот с системой межзеренных границ, размером и структурой зерен, технологическими условиями синтеза керамики. Показано, что температурная зависимость коэффициента диффузии фононов при гелиевых температурах определяется спектральными свойствами межзеренного слоя, что позволяет оценить средние по образцу значения его толщины и акустического импеданса. Исследованы условия возникновения и характеристики “щели” в собственном фононном спектре керамики. Изучены особенности транспорта фононов субтерагерцовых частот в керамике на основе сегнетоэлектриков, твердых растворов электролитов, керметах.

DOI: 10.7868/S0033849413080044

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к структурным особенностям керамики связан с формированием новых функциональных свойств, обусловленных их микро- и нанодисперсной структурой. Однако процессы изготовления керамики требуют контроля особенностей структуры кристаллитов (зерен) и межзеренных границ (МГ) как ключевого элемента, определяющего физические свойства керамических материалов [1, 2].

Характер и структура МГ, как правило, исследуются методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Эти исследования подтверждают существование непрерывных межзеренных слоев в керамических материалах, толщина которых составляет единицы нанометров [3]. Вместе с тем объем материала, анализируемый методами электронной и атомно-силовой микроскопии, ограничен, что не позволяет сделать выводы об усредненных характеристиках МГ и их связи с физическими характеристиками материала [4].

В то же время информация об особенностях структуры материала содержится в кинетических характеристиках его фононной системы.

При понижении температуры (энергии) фононов, когда возникают условия для конкуренции между временами их упругого τ_0 и неупругого τ^* рассеяния, возможен широкий набор режимов, описывающих транспорт фононов в материалах со структурными дефектами [5]. При условии

$\tau_0 \ll \tau_b \ll \tau^*$ (τ_b — время баллистического распространения в исследуемом образце) возможно формирование режима диффузии, когда тепловой импульс слабонерновесных фононов упруго рассеивается на дефектах структуры при отсутствии неупругих процессов фонон-фононного взаимодействия. Как правило, это условие выполняется при гелиевых температурах (2...4 К) практически для всех плотных диэлектрических оксидных материалов с дефектами. При этом длины волн тепловых фононов $\Lambda_{ph} \cong 10...50$ нм соизмеримы с характерными размерами элементов структуры керамик (МГ, поры, нанофрагменты другой фазы).

Цель данной работы — исследование особенностей структуры и фононного спектра нано- и микроструктурированных материалов.

1. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Используемая методика исследования структуры керамики является развитием метода “тепловых импульсов” [6] и основана на измерении температурных зависимостей транспортных характеристик слабонерновесных тепловых фононов (НФ) в режиме диффузии в области гелиевых температур. При нагреве металлической пленки инжектора фононов до температуры T_h , при которой $\delta T = T_h - T_0 \ll T_0$, можно исследовать температурные зависимости НФ путем изменения температуры термостата T_0 . При этих условиях неупругими фонон-фононными процессами

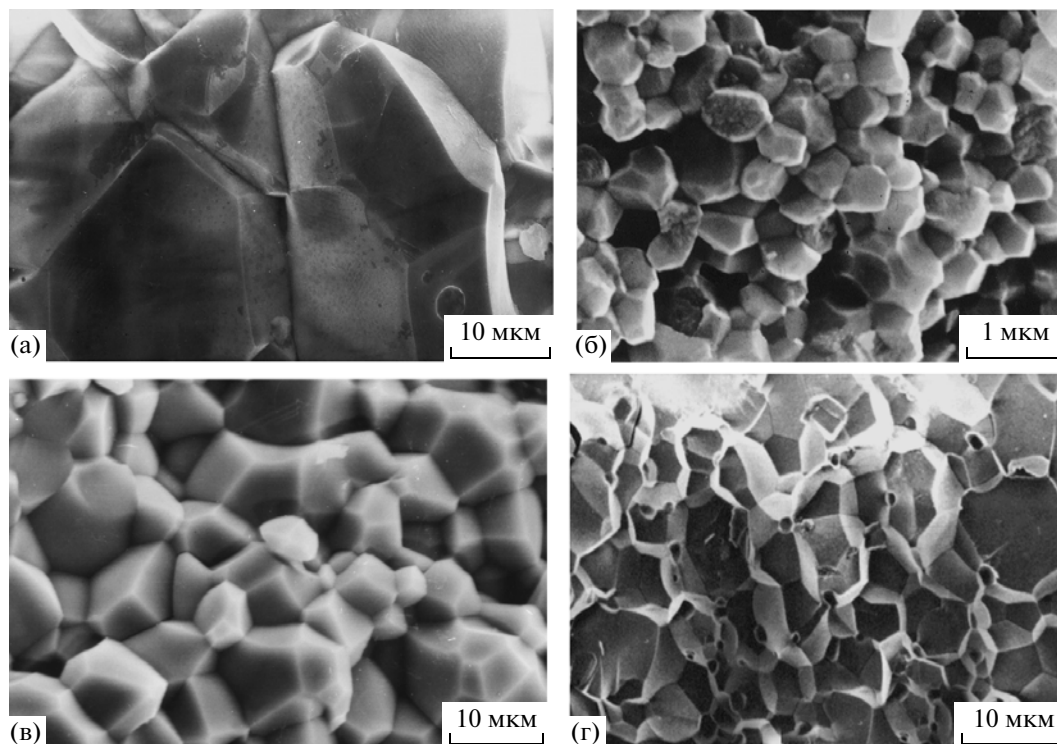


Рис. 1. Сколы образцов керамики: а – Al_2O_3 ; б – $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (YSZ); в – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG); г – сегнетоэлектрическая керамика PMN.

можно пренебречь, а эффективность рассеяния НФ определяется только структурными особенностями материала. Регистрируемый на противоположной инжектору грани образца сверхпроводящим болометром (Sn, In) импульс НФ хорошо описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

где $D = K/c_V$ – коэффициент диффузии, K , c_V – теплопроводность и теплоемкость материала соответственно.

При этом экспериментально измеряемой величиной является время прихода максимума диффузионного сигнала $t_m = L^2/2D(T)$ (“плоский” источник); $D(T) = lV/3$, где L – размер образца, D – коэффициент диффузии, l – длина свободного пробега НФ, v – средняя по поляризациям скорость звука.

Возможность реализации режима диффузии НФ в керамике в области гелиевых температур обоснована в [7]. В работе [8] показано, что частоты упругорассеиваемых НФ, формирующих максимум регистрируемого болометром диффузионного сигнала, соответствуют максимуму спектральной плотности планковского распределения фононов в пленке инжектора: $\hbar\omega \cong 3kT$ (k – постоянная Больцмана), что позволяет рассматривать транспорт НФ в рамках одночастотной модели.

На рис. 1 приведены микрофотографии сколов различных образцов керамики, полученных методом электронной сканирующей микроскопии. Все образцы имеют плотную поликристаллическую структуру. При гелиевых температурах длины свободного пробега фононов в монокристаллах диэлектриков, как правило, составляют доли сантиметра. Поэтому в керамике при выполнении условия $l/R \gg 1$ механизм транспорта фононов можно представить как их баллистическое распространение в зерне с вероятностью f_w перехода в соседние зерна. При этом можно полагать, что рассеяние фононов определяется только структурой межзеренного слоя. Если выполняется условие $qR \gg 1$ (q – волновой вектор фонона), то фонанный спектр материала аналогичен спектру колебательных возбуждений материала зерна, а МГ может быть представлена как плоский слой конечной толщины d с отличным от материала зерна акустическим импедансом [9].

В режиме диффузии НФ в образце керамики для масштаба времени $t \gg t_0$ (t_0 – время нахождения фонона в зерне) коэффициент диффузии $D \sim R^2/t_0$. В плотной керамике $t_0 \sim \frac{R}{vf_w}$ и, соответственно,

$$D \sim Rvf_w. \quad (2)$$

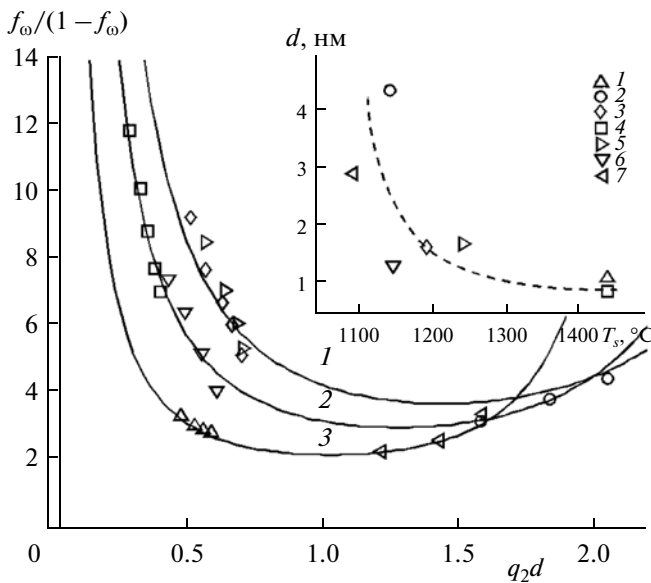


Рис. 2. Расчетные кривые 1–3 величины $f_{\omega}/(1-f_{\omega})$ – вероятности прохождения потока фононов из зерна в зерно через границу толщиной d в зависимости от q_2d для значений $\rho_2v_2/\rho_1v_1 = 0.6, 0.7, 0.75$ соответственно. Экспериментальные точки: 1 – образец 528.1, 2 – образец 798.3, 3 – образец 798.4, 4 – образец 722.1, 5 – образец 799.5, 6 – образец 712.2, 7 – образец 236 согласно табл. 1. На вставке – зависимость величины d от температуры отжига.

Из выражения (2) следует, что в рамках предложенной модели $D \sim R$, а основной величиной, определяющей температурную зависимость $D(T)$, является f_{ω} . Если проекция волнового вектора НФ сопоставима с толщиной МГ, то можно ожидать резонансный характер зависимости f_{ω} , т.е. как возрастающей, так и убывающей зависимости $D(T)$. Задача вычисления величины f_{ω} для случая “плоской” МГ конечной толщины решена в [9].

2. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МГ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ YSZ И YAG:1%Nd

Методика определения акустического импеданса и толщины МГ на основе анализа температурных зависимостей $D(T)$ в общем случае тонкой и толстой МГ изложена в [10]. Экспериментальные результаты сопоставлены с выражением

$$l = l_0 \frac{f_{\omega}}{1 - f_{\omega}} \quad (3)$$

из работы [11], где l – эффективная длина свободного пробега НФ в слоистой периодической структуре с периодом R в условиях отсутствия рассеяния НФ в материале зерна. Средняя длина пробега НФ в зерне до акта рассеяния на границе $l_0 = 0.6R$ [12].

На рис. 2 представлены кривые зависимости величины $f_{\omega}/(1-f_{\omega})$ от акустической толщины МГ q_2d , где q_2 – волновой вектор НФ в области МГ, рассчитанные согласно [9] для ряда значений отношений акустических импедансов МГ и зерна $z_2/z_1 = \rho_2v_2/\rho_1v_1$.

Кривые на рис. 2 иллюстрируют сильную зависимость величины $f_{\omega}/(1-f_{\omega})$ от q_2d . Это есть результат резонансного механизма из-за различия ρ_2v_2 и ρ_1v_1 и близости толщины МГ d и проекции волнового вектора инжектированных фононов. Таким образом, межзеренный слой, действуя как резонансная структура, обуславливает зависимость прохождения теплового импульса от температуры, причем, как упомянуто выше, производная этой зависимости может быть как положительной, так и отрицательной.

Там же приведены экспериментальные значения $l(T)/l_0$ для образцов 5–11 из табл. 1. Сопоставление расчетных кривых $f_{\omega}/(1-f_{\omega})$, с экспериментальными значениями $l(T)/l_0$ осуществляли следующим образом: для конкретного образца при $T = 3.8$ К проводили сечение семейства теоретических зависимостей при соответствующих значениях $l_{3.8\text{K}}/l_0$. Точки пересечения с кривыми, соответствующими значениям ρ_2v_2/ρ_1v_1 , определяют ряд значений q_2d . Полагая $q_2 \approx \frac{3kT}{\hbar v_2}$, определяем значения d . Координаты остальных точек температурной зависимости для данного образца соответствуют экспериментальным значениям $l(T)/l_0$ и $q_2(T)d$ (для значения d , вычисленного на предыдущем шаге).

Кривая с наилучшим согласием расчета с экспериментом позволяет определить толщину межзеренного слоя d , т.е. отношение ρ_2v_2/ρ_1v_1 .

На вставке на рис. 2 показана зависимость величины d в образцах 5–11, свидетельствующая о сильной зависимости толщины МГ от температуры спекания.

На рис. 3 представлены аналогичные результаты для образцов 1–4, полученных при воздействии ультразвука (УЗВ) на стадии компактирования. Наблюдается уменьшение d при увеличении мощности ультразвука.

Дополнительные исследования структуры образцов 1–4 методами сканирующей зондовой микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [13] показали, что УЗВ помимо изменения дисперсности структуры YSZ в процессе компактирования активирует диффузию ионов иттрия при формировании фазового состава в интерфейсных областях зерен. Это объясняет разброс экспериментальных результатов на рис. 3 при мощности УЗВ, равной 1 и 2 кВт.

Таблица 1

№ образца	Технологическая маркировка образца	Состав фаз, молекулярные %	Режим прессования порошка		Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	Микротвердость, ГПа	Размер области когерентности <i>r</i> , нм	Размер зерна <i>R</i> , нм	Длина свободного пробега <i>l</i> , нм	<i>l/R</i>
			давление, МПа	УЗВ, кВт							
1	1-57	ZrO ₂ : 2.8%Y ₂ O ₃	350	0	1650	5.45	11.6	77	430	930	2.16
2	953	ZrO ₂ : 2.8%Y ₂ O ₃	350	1	1650	5.58	12.85	54	350	2140	6.11
3	9-58	ZrO ₂ : 2.8%Y ₂ O ₃	350	2	1650	5.58	12.82	64	345	950	2.75
4	3-63	ZrO ₂ : 2.8%Y ₂ O ₃	350	3	1650	5.24	8.9	79	420	2040	4.86
5	236	ZrO ₂ : 2.8%Y ₂ O ₃	135	—	1100	6.1	17	63	63	126	2.0
6	798.3	ZrO ₂ : 4.1%Y ₂ O ₃	135	—	1150	6.1	16.5	78	78	206	2.6
7	798.4	ZrO ₂ : 4.1%Y ₂ O ₃	135	—	1200	6.1	16.5	84	84	256	3.0
8	722.1	ZrO ₂ : 4.1%Y ₂ O ₃	135	—	1450	5.595	16	120	120	504	4.2
9	799.5	ZrO ₂ : 4.1%Y ₂ O ₃	135	—	1250	6.1	17	95	95	286	3.2
10	712.2	ZrO ₂ : 9.8%Y ₂ O ₃	135	—	1155	5.95	16	115	115	328	2.43
11	528.1	ZrO ₂ : 9.8%Y ₂ O ₃	135	—	1450	5.89	16	100	100	319	1.77

На рис. 4 приведены расчетная зависимость $f_{\omega}/(1-f_{\omega})$ и экспериментальные результаты $l(T)/l_0$ для образцов YAG:1% Nd (на вставке) от акустической толщины МГ q_2d в образцах оптически прозрачной керамики YAG:1%Nd из [14]. Зависимость представляет собой правый скат резонансной кривой для случая отношения импедансов материала зерна (YAG, $\rho = 4.55$ г/см³, $v = 5.6 \times 10^5$ см/с) и материала МГ (SiO₂ аморфный, $\rho_2 = 2.02$ г/см³, $v = 4.05 \times 10^5$ см/с) $z_2/z_1 = 0.32$. Предполагалось, что МГ представляет собой тонкий слой аморфного SiO₂ (незначительное количество SiO₂ до-

бавляли с целью уменьшения пористости образцов [15]).

Соответствующие экспериментальные значения для всех образцов ложатся на расчетную кривую, что свидетельствует об удовлетворительном качестве предложенной модели. Рассчитанные значения толщины МГ изменялись от 0.2 до 0.5 нм в зависимости от условий отжига.

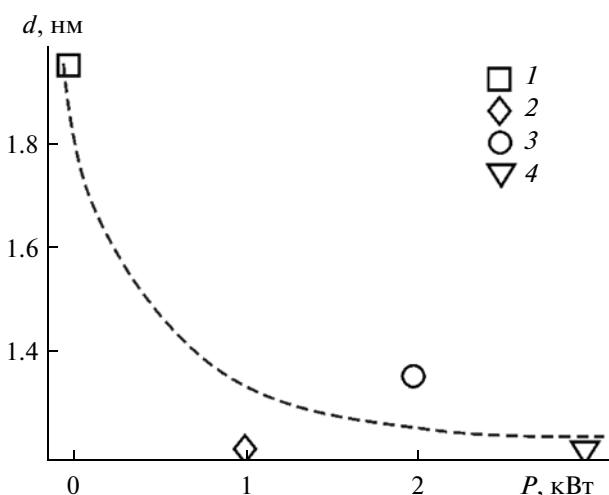


Рис. 3. Зависимость толщины МГ от мощности УЗВ для разных образцов: 1 – образец 1-57, 2 – образец 953, 3 – образец 9-58, 4 – образец 3-63 согласно табл. 1.

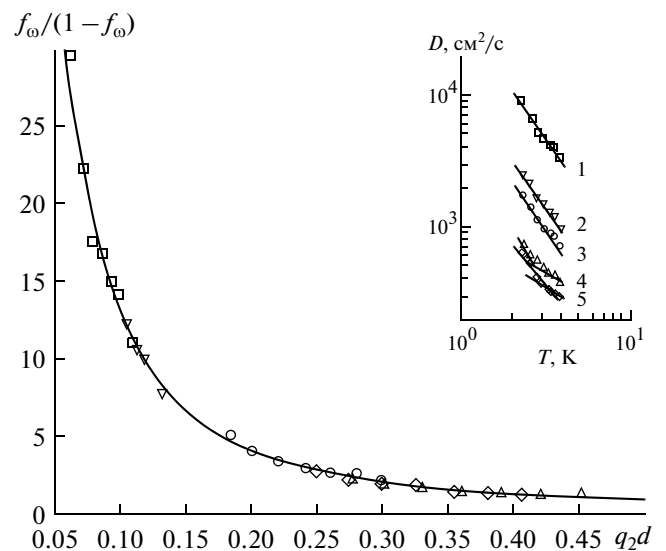


Рис. 4. Расчетная зависимость $f_{\omega}/(1-f_{\omega})$ от q_2d в керамике YAG:1%Nd. На вставке – исходные экспериментальные данные $D(T)$ для образцов 1–5: 1 – $L = 0.44$ см, $R = 27$ мкм; 2 – $L = 0.175$ см, $R = 11$ мкм; 3 – $L = 0.143$ см, $R = 30$ мкм; 4 – $L = 0.141$ см, $R = 31$ мкм; 5 – $L = 0.108$ см, $R = 22$ мкм.

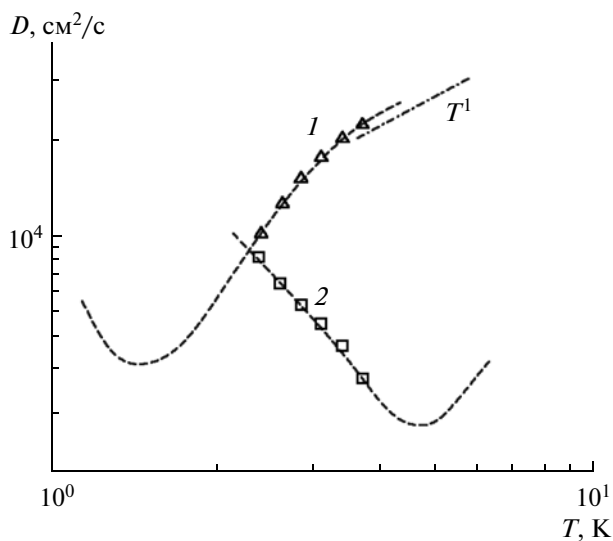


Рис. 5. Экспериментальная зависимость $D(T)$ в монокристаллах LiF. Кривая 1 – необлученный образец с числом дислокаций $N = 10^6 \text{ см}^{-2}$; кривая 2 – образец, подвергнутый γ -облучению дозой 10^6 рад. Штриховая кривая – качественный ход зависимости $D(T)$, характерный для флаттер-механизма рассеяния. Штрихпунктирная линия – зависимость $D(T) \sim T$.

В керамике $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$, Lu_2O_3 , синтезированной при отсутствии SiO_2 [16, 17], оцененные значения толщины МГ были сравнимы с постоянной решетки материала зерна. Во всех случаях при выполнении условия $qR \gg 1$ наблюдались общие закономерности: увеличение коэффициента диффузии НФ с ростом зерна и его уменьшение с увеличением толщины МГ.

3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ LiF

Исследуемые образцы оптически прозрачной керамики LiF [18] были приготовлены методом горячего формования согласно методике, описанной в [19]. Образцы выкалывали из монокристаллов в виде кубиков с размером ребра 1 см с естественными кристаллографическими гранями по плоскостям (100), затем подвергали горячему прессованию при $T = 973 \text{ К}$ и различной статической нагрузке. Измеряемые образцы керамики имели форму пластин толщиной 1.6–5 мм и характеризовались степенью деформации 30–65% от исходного размера монокристалла.

Возможные механизмы рассеяния фононов в области температур $T \ll \Theta$ (Θ – температура Дебая) в монокристаллах LiF рассмотрены в [20]. В работе [21] показано, что в области Не-температур рассеяние НФ в монокристаллах LiF с числом дислокаций $N = 10^6\text{--}10^7 \text{ см}^{-2}$ определяется конкуренцией механизмов, связанных с деформациями,

возникающими в кристалле вокруг дислокаций, и флаттер-эффектом, обусловленным раскачиванием дислокационных сегментов в поле упругой плоской волны и последующим переизлучением фонона. Когда длина волны фонона $\lambda \ll l_d$ – средней длины дислокационных сегментов, то $\tau^{-1} \sim T^{-1}$, $D = (1/3)v^2\tau$, $D(T) \sim T$ и наблюдается флаттер-эффект. При $\lambda \gg l_d$ (более низкие температуры) фононы воспринимают дислокацию как линейный дефект и рассеиваются за счет дополнительных напряжений в ее окрестности по закону $\tau^{-1} \sim T(D(T) \sim 1/T)$. Таким образом, в области низких температур может существовать резонанс при $\lambda \cong l_d$.

На рис. 5 представлен коэффициент диффузии НФ $D(T)$ в монокристалле с числом дислокаций $N = 10^6 \text{ см}^{-2}$ (кривая 1) и таком же образце, подвергнутом γ -облучению дозой 10^6 рад (кривая 2). Появление дополнительных радиационных дефектов в облученном образце приводит к закреплению дислокаций, т.е. к уменьшению длины дислокационных сегментов и, как следствие, к смещению резонансного максимума в область более коротких длин волн НФ. Экспериментальные данные в исследованном диапазоне температур в случае кривой 1 ($\lambda \ll l_d$) и кривой 2 ($\lambda \gg l_d$) отражают правый и левый скаты резонансной кривой соответственно.

Полагая, что максимум регистрируемого болометром диффузионного сигнала формируют НФ, соответствующие максимуму спектральной плотности планковского распределения в пленке инжектора $\omega \approx \frac{3kT}{\hbar}$, можно оценить длины дислокационных сегментов в исследованных образцах. При $T = 3 \text{ К}$ скорость $v \cong 4 \times 10^5 \text{ см/с}$, $\lambda_{\text{ph}} \cong 20 \text{ нм}$. В необлученном монокристалле $l_d \geq 40 \text{ нм}$, в облученном $l_d \leq 10 \text{ нм}$.

На рис. 6а–6в представлены результаты электронной микроскопии сколов керамики LiF с различной степенью деформации.

На рис. 6а (степень деформации исходного материала 30%) зерна керамики имеют вид крупных блоков размерами $R = 200\text{--}300 \text{ мкм}$, границы которых в основном совпадают с кристаллографическими плоскостями монокристалла. Это позволяет предположить, что процесс деформации отражает дислокационный механизм релаксации напряжений в материале керамики. Во втором случае (рис. 6б) $R \cong 100 \text{ мкм}$ (степень деформации 65%) зерна развернуты относительно друг друга, что связано с релаксацией больших статических напряжений и, по-видимому, сменой механизма пластической деформации материала, когда дислокационный механизм уже не может обеспечить релаксацию возросших напряжений. В первом случае разрушение образцов происходит как по границам зерен (блоков), так и по зернам, во вто-

ром случае – преимущественно по границам зерен. При более высоком разрешении в образцах, деформированных в условиях горячего прессования >50%, на поверхности зерен наблюдается упорядочение элементов структуры размером $h \leq 10$ мкм, сходное с областями двойникования (рис. 6в).

Результаты исследований атомно-силовой микроскопии поверхности скола образца керамики LiF с промежуточной степенью деформации (46%) представлены на рис. 7, из которого видно, что наблюдаемые на рис. 6в элементы структуры зерен имеют слоистый характер. Из анализа изображений большего масштаба видно, что каждый элемент структуры состоит из ориентированных слоев, средняя ширина которых составляет 50...100 нм. Ширина слоев уменьшается по мере увеличения степени деформации и для наибольшей степени деформации (65%) лежит за пределами разрешающей способности прибора. То же самое наблюдалось и для средней высоты слоя.

На рис. 8 представлена температурная зависимость коэффициента диффузии $D(T)$ фононов субтерагерцовых частот в образцах керамики, полученных в условиях горячего прессования при деформации 30, 40 и 65% (кривые 1–3 соответственно). Чем выше степень деформации, тем больше значения коэффициента диффузии при данной температуре и тем круче температурная зависимость $D(T)$.

Как показано выше, по мере уменьшения толщины МГ ($q_2d \ll 1$) зависимость $D(T)$ стремится к $D(T) \sim T^{-2}$, что соответствует характеру зависимости 3 на рис. 8.

Тот факт, что в образце на рис. 6б скол проходит по границам зерен керамики, свидетельствует об уменьшении дефектности и, как результат, увеличении их прочности. При двойниковании в структуре зерен дефекты, связанные с напряжениями противоположного знака, аннигилируют на границах областей двойникования. В данном случае это может привести к “зачистке” структуры зерен керамики от дислокаций, способствовать улучшению оптических и теплофизических свойств материала. Во всех случаях $l/R \geq 3...7$ – отношение длины свободного пробега НФ к размеру зерна, а для структуры широких слоев $l/h > 50$, что свидетельствует о преимущественном рассеянии НФ на границах зерен и практическом отсутствии рассеяния внутри зерен на границах структур, представленных на рис. 7. Данный факт может свидетельствовать в пользу естественной кристаллографической природы границ, возникающих в процессе пластической деформации между слоями материала в структуре зерен.

Среднее значение толщины МГ в образце 3 (рис. 8) керамики, полученной из монокристалла при деформации 65%, составило 1.8 ± 0.3 нм, что

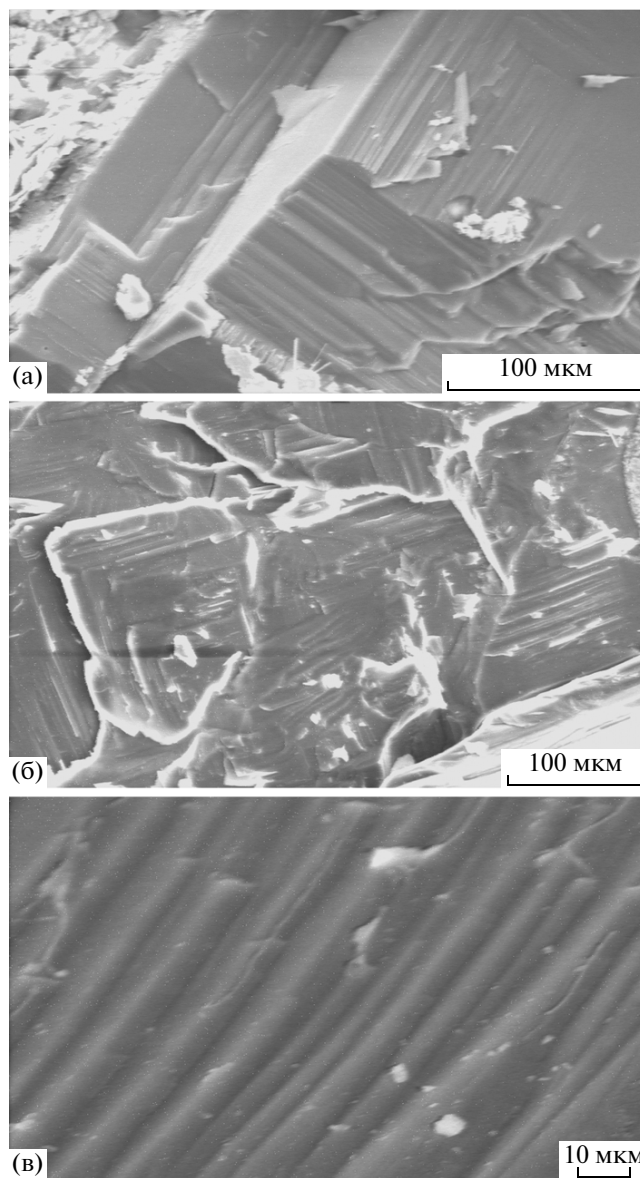


Рис. 6. Микрофотографии сколов образцов керамики LiF. Степень деформации 30% (а), 65% (б), >50% (в).

типично для образцов оксидной керамики и керамики CaF₂ [22].

4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ YAG:Nd³⁺

Уже первые эксперименты по фононной спектроскопии оптически прозрачной керамики на основе YAG и YAG:Nd показали, что толщины МГ $d \ll a_0$, где a_0 – постоянная решетки материала зерна ($a_0 = 1.2002$ нм) [23]. Было понятно, что столь малые по сравнению с длиной волны фотона значения не могут ограничивать использование такой керамики как лазерного материала. В то же время было показано, что возможно неод-

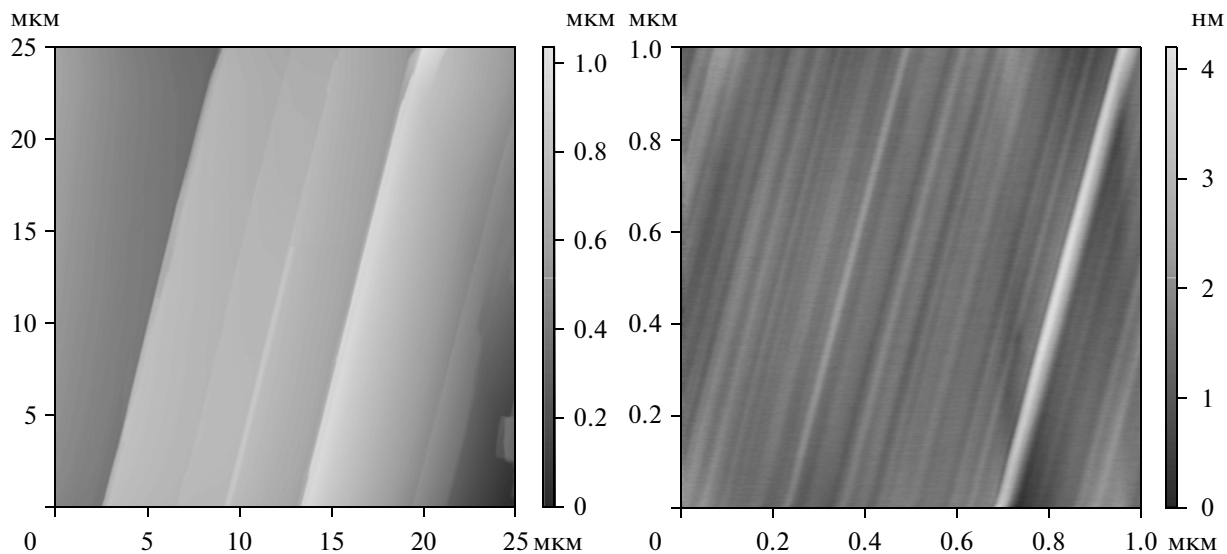


Рис. 7. Изображения сколов образцов керамики LiF со степенью деформации 46% в разном масштабе.

нородное распределение ионов активатора, связанное с вытеснением части тяжелых ионов Nd в область МГ в процессе синтеза. Результаты экспериментов на рис. 4 хорошо соответствуют модели МГ из [9].

По мере совершенствования технологии синтеза длины свободного пробега фононов в образцах керамики YAG стали сравнимы с аналогичными длинами пробега в монокристаллах твердых растворов YAG:Re [24]. При этом отношение

l/R достигало значения 200 и более. Этот факт свидетельствует о естественной кристаллографической природе МГ и в определенной степени противоречит предположению о МГ как слое конечной толщины. Наибольшие длины пробега фононов достигались в образцах, синтезированных методом осаждения с использованием вакуумного спекания при отсутствии внешнего давления на стадии компактирования образцов [25]. Можно предположить, что при оптимизации технологии синтеза керамики “идеальная” МГ является естественной кристаллографической границей типа границы двойникования в монокристаллах.

Сравнительный анализ кинетических характеристик и структуры образцов показал ряд различий, коррелирующих с размером зерна. Исследование сколов образцов методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показало, что образцы $R = 1...2$ мкм были продвойникованы по всему объему. Расстояние между плоскостями двойникования около 100 нм. При $R > 2$ мкм двойникование наблюдалось только в области МГ или отсутствовало совсем [24].

Как было упомянуто выше, процессы двойникования приводят к более совершенной структуре. Двойниковая граница при перемещении может эффективно вычищать кристалл от дефектов, но при этом не вносить заметного вклада в рассеяние НФ.

Можно привести результаты, косвенно свидетельствующие об увеличении количества дефектов и связанных с ними напряжений в структуре зерен по мере их роста. Так, разрушение образцов с размером зерен 1...2 мкм происходит в основном по МГ. В керамике с большим размером зе-

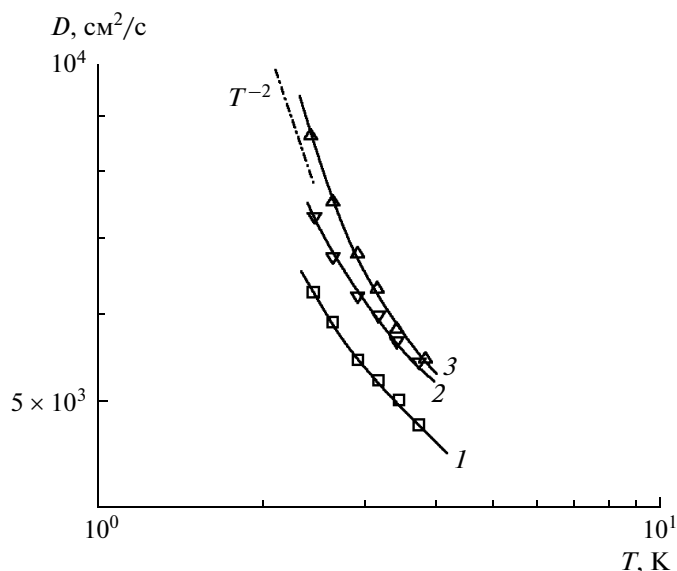


Рис. 8. Экспериментальная зависимость $D(T)$ в образцах керамики LiF. Кривые 1–3 соответствуют степени деформации исходных монокристаллов 30%; 45%; 65%. Штрихпунктирная линия – $D(T) \sim T^{-2}$.

рен ($R \geq 10$ мкм) преимущественно наблюдается разрушение самих зерен. Данный факт косвенно свидетельствует о меньшей прочности и наличии напряжений в структуре крупных зерен.

Вопрос о структурных дефектах и связанных с ними напряжениях и анизотропии зерен в керамике до настоящего времени остается открытым. Оптическая анизотропия $\sim 5\%$ в соседних зернах наблюдалась в образцах керамики Y_2O_3 при увеличении температуры отжига [26].

Косвенным свидетельством возникновения дополнительных напряжений по мере увеличения размеров зерна является зависимость l/R от размера зерна (рис. 9). При изменении $R = 1 \dots 30$ мкм значения l/R уменьшались на два порядка величины [24]. Кроме того, в образцах при $R = 1 \dots 2$ мкм с максимальной длиной свободного пробега НФ, синтезированных при отсутствии внешнего давления на стадии компактирования [25], асимптотики заднего фронта диффузионного сигнала $S(t)$ имели зависимость $S(t) \sim t^{-1/2}$, характерную для условий классической диффузии и “плоского” источника НФ (вставка на рис. 9, кривая 1). Асимптотики заднего фронта сигналов в образцах при $R > 10$ мкм показали “затягивание” сигнала, что может быть связано с переотражением НФ от МГ из-за анизотропии соседних зерен (кривые 2, 3).

Теоретический анализ диффузионного распространения НФ частотой 0.874 ТГц в плотной керамике на основе $\alpha-Al_2O_3$ с “нулевой” толщиной МГ, где рассеяние НФ было обусловлено только разориентацией кристаллитов (зерен) в сочетании с их упругой анизотропией, рассмотрен в [12]. Приведенное в работе выражение для длины свободного пробега НФ имеет вид:

$$l = l_0 \frac{1}{1 - \langle \cos \alpha \rangle}, \quad (4)$$

где $\langle \cos \alpha \rangle$ – средний косинус угла однократного рассеяния НФ.

В данном случае выражение (4) отражает рассеяние фононов на неоднородностях анизотропии в микроструктурированной поликристаллической среде. Приведенные факты могут быть свидетельством увеличения напряжений в структуре зерен по мере их роста при отсутствии двойникования, что должно привести к ухудшению акустических, теплофизических, оптических (деполяризации) характеристик материала и может быть связано с более жесткими условиями компактирования и синтеза.

5. РАСПРОСТРАНЕНИЯ НФ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКЕ. ЩЕЛЬ В ФОНОННОМ СПЕКТРЕ ($qR \sim 1$)

Предположение о плоской МГ указывает на то, что модель применима только для крупнозер-

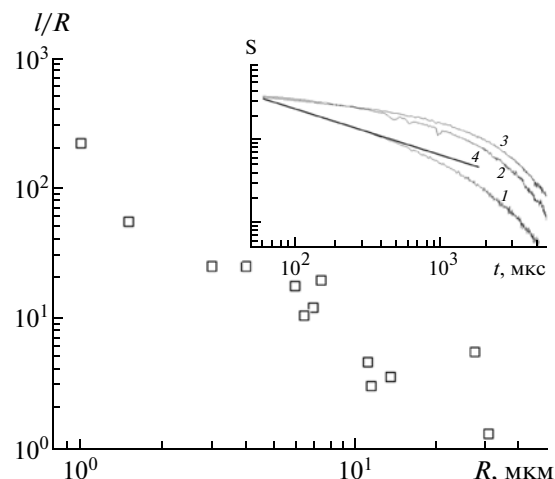


Рис. 9. Зависимость отношения l/R от размера зерна в образцах керамики YAG при $T = 3.8$ К. На вставке – асимптотики заднего фронта диффузионного сигнала НФ, регистрируемого болометром в образцах YAG: 1%Nd из табл. 2. Кривая 1 – образец 1, кривая 2 – образец 3, кривая 3 – образец 12, кривая 4 – асимптотика $t^{-1/2}$.

нистой керамики. В рамках этой модели нельзя описать зависимость коэффициента диффузии фононов $D(R)$ от размера зерна при приближении среднего размера зерна керамики к длине волны инжектируемых фононов.

Для того чтобы учесть конечную кривизну границы, в работах [27, 28] в качестве модели рассмотрена упругая среда плотностью ρ_0 , упругие свойства которой описываются одним модулем упругости K_0 (скалярная модель) с законом дисперсии фононов произвольной поляризации $\omega(q) = v_0 q$, ($v_0^2 = K_0/\rho_0$). В качестве основных центров рассеяния рассмотрены сферические оболочки с внешним радиусом R_g , толщиной и упругими параметрами v_1, ρ_1 ($K_1 = v_1^2 \rho_1$), моделирующие МГ. Материал внутри оболочки и вне ее моделируют зерна керамики.

Показано, что резонансное рассеяние на сферических оболочках при $\lambda \cong R_g$ возможно при выполнении условия $K_1/K_0 \ll 1$, при этом резонансная частота

$$x_r = \sqrt{\frac{K_1 R_g}{K_0 d}}. \quad (5)$$

Выполненный в рамках модели анализ частотного поведения коэффициента диффузии в зависимости от положения двух модельных параметров: резонансного уровня x_r и c_g (c_g – объемная доля сфер радиусом R_g) представлен на рис. 10 из работы [29].

Из рис. 10 следует, что для всех кривых при малых значениях x ($x = qR_g$) наблюдается рэлеевское

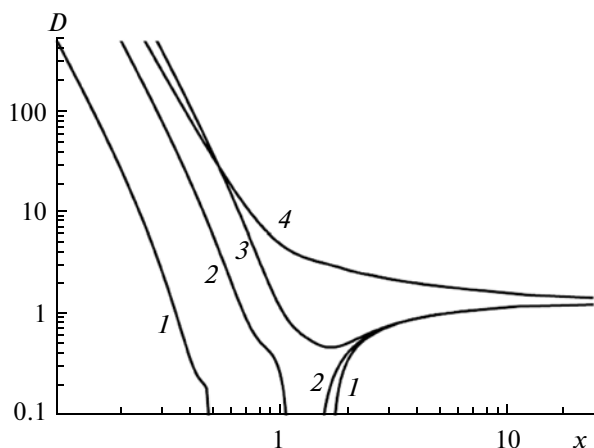


Рис. 10. Коэффициент диффузии $D(x)$, рассчитанный при $c_g = 0.5$ для различных значений резонансной частоты. Кривые 1–3 соответствуют $x_r = 0.5; 1.0; 1.5$. Кривая 4 – случай абсолютно твердых сфер из работы [29].

рассеяние $D \sim 1/q^4$, при больших – геометрическое рассеяние $D = lv_0$, $l = 2R_g/3c_g$. В промежуточной области $x \sim 1$ возникает щель.

Кривая 4 на рис. 10 относится к системе, содержащей абсолютно твердые сферы (хорошо стабилизированные границы), не приводящие к резонансному рассеянию. В области $x \sim 1$ при изменении упругих параметров граничного слоя керамики, определяющих x_r , в поведении коэффициента диффузии фононов можно наблюдать качественные изменения, включая непрозрачность объекта для фононов и изменение знака производной $\partial D/\partial T$.

В керамике наряду с границами зерен эффективными центрами рассеяния являются поры. В работе [29] показано, что поры (R_p) или другие включения с меньшим характерным размером, чем размер зерна $R_g/R_p > 1$, могут играть значительную роль даже при небольших концентрациях, смещая “щель” в более высокочастотную область.

На рис. 11 из [30] приведена зависимость $D(R)$ при $T = 3.8$ К для оксидной керамики разного состава. На вставке показаны кривые зависимости $D(R)$ для образцов керамик Al_2O_3 и YSZ, которые являются продолжением соответствующих кривых в область $R \leq 100$ нм. В обоих случаях резкий спад зависимости $D(R)$ наступает при $qR < 20$ ($v = 7.4 \times 10^5$ см/с для Al_2O_3 , $v = 4.33 \times 10^5$ см/с для YSZ), что может свидетельствовать о начале эффективного рассеяния НФ на зернах керамики при $R \sim 100$ нм. Наличие “щели” в спектре фононов субтерагерцовых частот предполагает возможность реализации параметра $qR \sim 1$, т.е. при $q \sim 10^6$ см $^{-1}$ размер зерна должен составлять 20...30 нм.

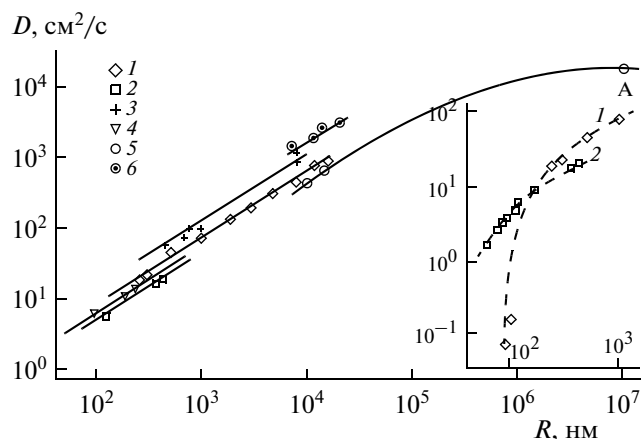


Рис. 11. Зависимость эффективного коэффициента диффузии фононов от среднего размера зерен при $T = 3.8$ К из работы [30] для следующих образцов: 1 – Al_2O_3 ; 2 – YSZ; 3 – Y_2O_3 ; 4 – TiO_2 ; 5 – YAG; 6 – YAG:1% Nd. На вставке – данные для образцов 1 и 2 в области $R < 1$ мкм.

Синтез однофазной наноструктурированной керамики с таким размером зерна затруднен. В то же время можно создать композиты, в которых наряду с основной фракцией стабильных зерен присутствует некоторое количество наноразмерной фазы другого материала. Синтез подобных композитов YSZ + Al_2O_3 был реализован в работе [31]. Особенностью данной структуры является наличие мелкодисперсной метастабильной фазы корунда $R = 20...40$ нм, которая по мере роста температуры синтеза T_s частично преобразовывается в более плотную α -фазу Al_2O_3 ($\rho = 3.97$ г/см 3), что приводит к образованию счетного количества наноразмерных усадочных пор. Наличие дополнительных наноразмерных центров рассеяния (метастабильной фазы корунда, усадочных пор) даже в сравнительно небольших концентрациях может привести к существенной перестройке спектра фононов – образованию “щели” и смещению ее верхней границы в область более высоких частот.

Наряду с образцами композитов YSZ + 14.3% Al_2O_3 исследовали образцы однофазной керамики YSZ (образцы 712, 713, 720, 721), синтезированные при тех же температурах T_s . Параметры исследованных в работе образцов приведены в табл. 2. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки толщиной $\sim 0.1...1$ мм и площадью ~ 0.5 см 2 . В работе [29] показано, что при $T_s \geq 1155^\circ\text{C}$ границы между зернами YSZ уже хорошо стабилизированы, т.е. рассеяние НФ не зависит от T_s . При этом $\partial D/\partial T < 0$ для всех однофазных образцов YSZ.

Характер зависимости $t_m(T)$ в композитах отличается как по абсолютным значениям, так и по знаку $\partial D/\partial T$, даже когда границы между зернами

Таблица 2

№ образца	Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	Размер зерна, нм	Длина образца $L, 10^{-2}$ см	Содержание фаз Al ₂ O ₃	
					α-фаза, вес. %	(β + γ)-фаза, вес. %
721	1092	5.49	84	2.65	0	0
713	1140	5.74	110	3.2	0	0
775	1140	5.22	92	2.0	25	75
712	1155	5.75	135	2.1	0	0
769	1155	5.21	64	2.1	32	68
720	1200	5.84	132	3.3	0	0
776	1200	5.26	84	2.75	62	38

основной фазы YSZ уже достаточно хорошо стабилизированы ($T_s = 1155^\circ\text{C}$, образец 769). В композитах YSZ + 14.3% Al₂O₃ (образцы 775, 769) $\partial D/\partial T > 0$ (рис. 12). Указанный факт связан с тем, что в этих образцах наряду с зернами матрицы YSZ присутствуют наноразмерные дефекты – зерна метастабильной фазы Al₂O₃ и поры.

В работе [31] показано, что рост части метастабильных фаз Al₂O₃ в матрице кубического оксида замедлен и при $T_s < 1200^\circ\text{C}$ размеры частиц метастабильной фазы не превышают 20...40 нм. В то же время в области температур $T_s = 1100...1200^\circ\text{C}$ наблюдается наибольшая динамика в формировании фазы α-Al₂O₃, которая сопровождается усадкой с образованием наноразмерных усадочных пор, которые увеличиваются по мере роста T_s .

Сформировавшиеся зерна α-фазы при $T_s = 1200^\circ\text{C}$ имели размер ~80 нм. Таким образом, картину формирования структуры композитов YSZ + 14.3% Al₂O₃, синтезированных при $T_s = 1140...1200^\circ\text{C}$, можно представить следующим образом. В матрице, состоящей из зерен (кристаллитов) кубической фазы YSZ $R \geq 100$ нм находятся наноразмерные фрагменты метастабильных фаз Al₂O₃, которые при увеличении T_s частично преобразуются в α-фазу Al₂O₃, испытывая при этом усадку, что приводит к образованию наноразмерных усадочных пор, локализованных рядом с зернами Al₂O₃ и увеличивающих свой размер по мере роста T_s . Увеличение температуры отжига до $T_s = 1200^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации наноструктурных дефектов (образец 776), активно рассеивающих НФ. Поэтому наблюдаемый на рис. 12 резкий характер зависимости $D(T)$ с производной $\partial D/\partial T > 0$ соответствует верхнему краю щели фоннного спектра в образцах 775, 769. Для образца 776, синтезированного при $T_s = 1200^\circ\text{C}$, количество наноразмерных дефектов уже значительно уменьшилось, поэтому зависимость $\partial D/\partial T < 0$ и рассеяние НФ в нем контролируют преимущественно хорошо стабилизированные МГ, как в образцах YSZ 712, 720. На рис. 13

показано влияние различных элементов структуры на формирование щели.

Таким образом, метод синтеза керамики на основе неупорядоченной среды позволяет создавать фоннные кристаллы с эффективным параметром периодичности, определяемым средним раз-

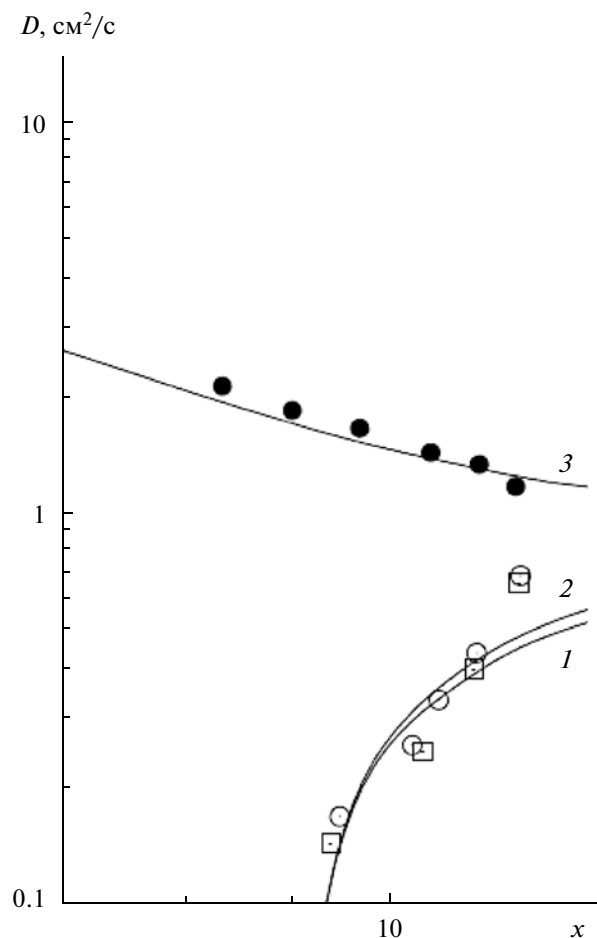


Рис. 12. Коэффициент диффузии композитов YSZ:Al₂O₃ из табл. 2: 1 – образец 775; 2 – образец 769; 3 – образец 776 ($x = qR_0$; $R_0 = 100$ нм).

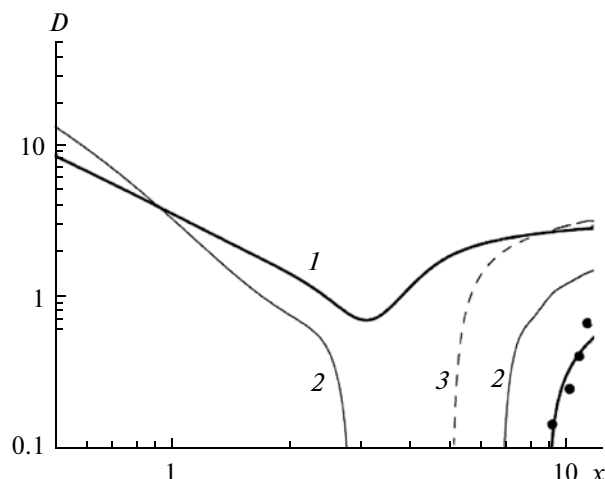


Рис. 13. Расчетная зависимость коэффициента диффузии в композите $YSZ:Al_2O_3$ при рассеянии фононов на оболочках зерен основной фазы YSZ (кривая 1), зерен метастабильной фазы Al_2O_3 (кривая 2), порах (кривая 3) и общий коэффициент диффузии для образца 775 (точки, эксперимент).

мером зерна, который является хорошо контролируемым параметром при производстве керамических материалов. Особенности фононного спектра керамики в области $qR \sim 1$ (наличие или отсутствие “щели” в спектре фононов) в значительной мере зависят от упругих свойствами МГ. Наличие включений другой фазы или пор с меньшим характерным размером, чем размер зерна основного материала (матрицы), даже в сравнительно небольших концентрациях смещает “щель” в спектре фононов в область более высоких частот.

6. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕПЛОВЫХ ФОНОНОВ В КЕРМЕТАХ НА ОСНОВЕ КОРУНДА

Другим примером, отражающим особенности кинетики фононов в области $qR \sim 1$, являются исследования композитов на основе поликристаллической матрицы корунда и наноструктурной фракции железа (керметы). Высокая температура плавления, твердость, износостойкость, химическая инертность, малый удельный вес — свойства, по которым керамика может превосходить металлы. В то же время отсутствие пластичности (хрупкость), низкие значения ударной вязкости ограничивают применение керамики как конструкционного материала. Введение в диэлектрическую керамическую матрицу металлической фракции позволяет создать композиционные материалы (керметы), совмещающие достоинства керамики и металлов. В качестве включений пластичного металла, как правило, используют Ag, Al, Ni, Fe и т.д. [32, 33].

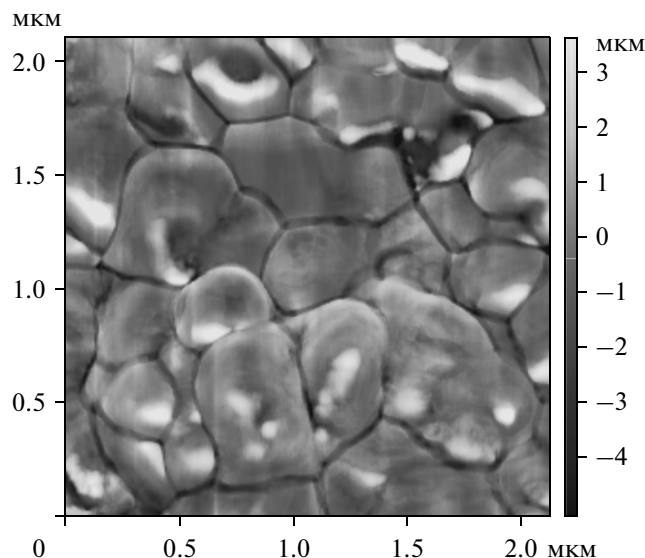


Рис. 14. Изображение образца $Al_2O_3:10\% Fe$ в режиме фазового контраста. Светлые участки соответствуют более мягкой металлической фазе.

Важное требование, предъявляемое к керметам — металлические включения должны плотно связывать керамическую матрицу, но не должны превышать критический размер, при котором термические напряжения могли бы индуцировать трещины вокруг зерен металла [34].

Наличие фракции металла в наноструктурных композитах может существенно изменять транспортные свойства фононов субтерагерцового диапазона не только по причине резонансного рассеяния на фрагментах структуры, но и вследствие эффективного электрон-фононного взаимодействия в зернах металла при условии $ql_{el} \gg 1$ [35] (q — волновой вектор фонона, l_{el} — длина свободного пробега электрона в металле).

Полученное методом атомно-силовой микроскопии изображение образца, содержащего фрагменты $R_{Fe} = 30-80$ нм, представлено на рис. 14.

Структурные параметры образцов, условия технологических режимов, измеренные значения коэффициента диффузии при $T = 3.86$ К, приведены в табл. 3.

Тот факт, что фрагменты нанодисперсной фракции металла могут являться “ловушками” НФ, следует из соотношения времени электрон-фононного взаимодействия τ_{el-ph} с временем баллистического пробега НФ в объеме зерна железа $\tau_R = R_{Fe}/vc$ (c — коэффициент выхода НФ из зерна: $10^{-2} < c < 1$). Если $\tau_{el-ph} \ll \tau_R$, то зерна металла могут являться “ловушками” для НФ. При $ql_{el} \gg 1$

имеем $\tau_{el-ph} = \frac{6\rho v}{\pi n m V_p \omega}$ [35], где n — концентрация

Таблица 3

№ образца	Состав фаз, вес. %	Температура/время спекания, °С/ч	Размер области когерентного рассеяния Al ₂ O ₃ , нм	Коэффициент диффузии при T = 3.86 К, D, см ² /с
1	Al ₂ O ₃ : 5%Fe	1400/0.5	155	4.24 × 10 ⁻²
2	Al ₂ O ₃ : 10%Fe	1400/0.5	94	3.26 × 10 ⁻²
3	Al ₂ O ₃ : 15%Fe	1400/0.5	79	2.30 × 10 ⁻²
4	Al ₂ O ₃ : 15%Fe	1450/2	>300	2.27 × 10 ⁻¹

железа, m – масса электрона, V_F – скорость Ферми. Оценки показывают, что неравенство выполняется при $\omega \geq 10^{12} \text{ с}^{-1}$. В то же время при $T = 4 \text{ К}$ величина $\omega = \frac{kT}{\hbar} 5 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, НФ частотой $\omega > (2...3)\frac{kT}{\hbar}$ из области фононного спектра, соответствующей максимуму спектральной плотности планковского распределения при $T = 4 \text{ К}$ и выше, успевают взаимодействовать с электронами металла.

В условиях эффективного электрон-фононного взаимодействия коэффициент диффузии НФ имеет значения на 1...2 порядка величины меньше, чем в аналогичной поликристаллической матрице Al₂O₃ [36]. Модель процесса распространения НФ при наличии центров захвата рассмотрена в работах [37, 38] при анализе экспериментальных результатов по распространению НФ в твердых растворах с парамагнитными центрами Y_{3-x}(Er, Ho)_xAl₅O₁₂, где процесс распространения δ -образного теплового импульса в бесконечной одномерной среде описывается двумя коэффициентами диффузии, характеризующими “быстрый” и “медленный” процессы.

Модель является феноменологическим обобщением микроскопической модели [39] и позволяет получить выражение для коэффициента диффузии в общем виде для центров захвата любой природы.

Если теплоемкости матрицы и металлических включений выражены в удельных единицах, то согласно [36] зависимость D от весовой концентрации железа p в этом случае имеет вид

$$D = \frac{D_0}{1 + \frac{pc_{Fe}}{(1-p)c_{Al_2O_3}}}. \quad (6)$$

Так как электронная теплоемкость железа при концентрации порядка 10 вес. % при гелиевых температурах примерно на два порядка превышает теплоемкость фононной подсистемы, то из выражения (6) следует, что с ростом концентрации железа D будет уменьшаться: $D \sim 1/p$. Поскольку при гелиевых температурах $c_{el}/c_{ph} \sim T^{-2}$, то $D \sim D_0 T^{-2}$. В обычной керамике величина D_0 определяется

упругим рассеянием фононов на границах зерен. Из рис. 10 видно, что подобную температурную зависимость можно получить для фононов с qR порядка нескольких единиц, что соответствует эксперименту.

На рис. 15 приведена экспериментальная и теоретическая зависимость $D(T)$ под номерами, указанными в табл. 3. Кривые 1'–4' соответствуют теоретической зависимости коэффициента диффузии в структуре поликристаллической матрицы Al₂O₃, рассчитанные согласно [29] без учета захвата НФ мелкими включениями фракции железа. Теоретические кривые 1–4, описывающие эксперимент, получены с учетом выражения (6), учитывающего отношение теплоемкостей в данной области температур. При этом наблюдается уменьшение абсолютных значений $D(T)$ на два порядка по сравнению с матрицей корунда и ослабление температурной зависимости $D(T)$ по

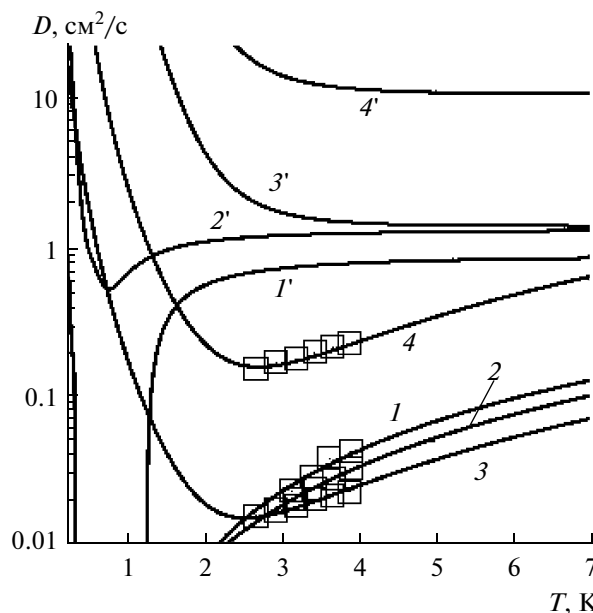


Рис. 15. Температурная зависимость $D(T)$ для образцов керметов из работы [36]. Кривые 1'–4' – теоретическая зависимость в структуре поликристаллической матрицы без фракции железа (D_0). Кривые 1–4 – теоретическая зависимость с учетом выражения (6), точки – экспериментальные данные согласно табл. 3.

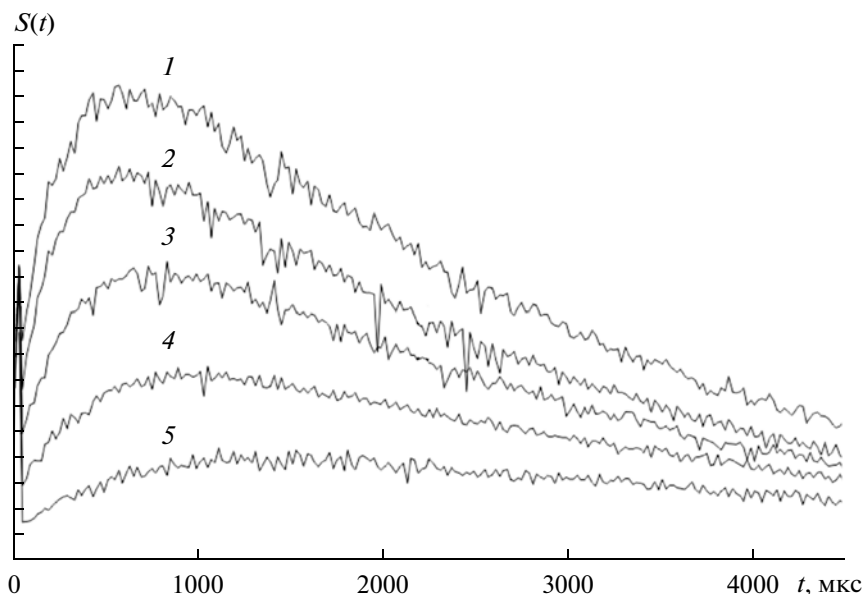
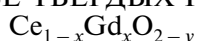


Рис. 16. Сигналы неравновесных фононов при различных температурах термостата для образца $\text{Ce}_{0.909}\text{Gd}_{0.091}\text{O}_{2-y}$. Кривые 1–5 соответствуют: $T = 3.76$ К; 3.64 К; 3.44 К; 3.13 К; 2.81 К.

мере роста концентрации фракции железа, что согласно [29] свидетельствует об увеличении резонансной частоты ω_r , обусловленной рассеянием НФ на фрагментах структуры исследуемого образца. Кривые 4 и 4 соответствуют образцу с более крупным размером зерен поликристаллической матрицы ($T/t = 1450/2$) и тем же, что и для кривых 3 и 3 нанодисперсной фракции железа. Значения коэффициента диффузии при этом возросли на порядок величины за счет ослабления резонансного характера рассеяния НФ на увеличившихся в размерах зернах фракции Al_2O_3 .

7. ТРАНСПОРТ СУБТЕРАГЕРЦОВЫХ ФОНОНОВ В СУБМИКРОННОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Метод фононной спектроскопии позволяет получать информацию как о структуре неупорядоченных систем, так и о релаксационных процессах в том случае, если энергия релаксации сопоставима с энергией фононов.

Так, исследования особенностей структуры монокристаллов твердых растворов замещения иттрий-редкоземельных алюминиевых гранатов $\text{Y}_{3-x}\text{Re}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Re} = \text{Er}, \text{Ho}$) методом фононной спектроскопии в субтерагерцовом диапазоне частот, проведенные в работах [40, 41], показали, что транспортные кинетические характеристики фононов могут сильно зависеть не только от количества, типа и позиции примеси замещения, но и от энергии образования дефекта, например вакансии в анионной подрешетке, которая в твер-

дых растворах определяется их положением относительно примесных атомов.

Конкретизировать структуру дефекта в этих работах не удалось из-за сложности расчета энергетических характеристик решетки со 160 атомами в элементарной ячейке YAG. В работах [42, 43] проведены расчеты энергетических характеристик вакансий в анионной подрешетке исследованных нами образцов керамики YSZ с той же кристаллической структурой, что и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$. Согласно результатам этих работ были рассчитаны энергии образования вакансии для всех возможных конфигураций. Оказалось, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией (основное состояние с энергией E_0) является та, в которой два иона иттрия находятся во второй координационной сфере от вакансии. В случае YSZ энергия всех остальных конфигураций, отделенных друг от друга энергетическим барьером высотой порядка $E \sim 1$ эВ, больше E_0 на 200–300 К.

Естественно, что мы не обнаружили влияния двухуровневых систем (ДУС) столь больших значений энергии ($\Delta \cong 200$ К) в YSZ на распространение субтерагерцовых фононов ($T \approx 4$ К) [10]. Однако в системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ в интервале $x = 0.09 \dots 0.3$ с той же структурой, что и YSZ, в тех же условиях эксперимента взаимодействие фононов с ДУС оказалось определяющим.

На рис. 16 представлены сигналы регистрируемого болометром импульса НФ для ряда температур в образце керамики состава $\text{Ce}_{0.909}\text{Gd}_{0.091}\text{O}_{2-y}$. Абсолютные значения длины свободного пробега НФ при $T = 3.76$ К составили $l = 4.6 \times 10^{-6}$ см и

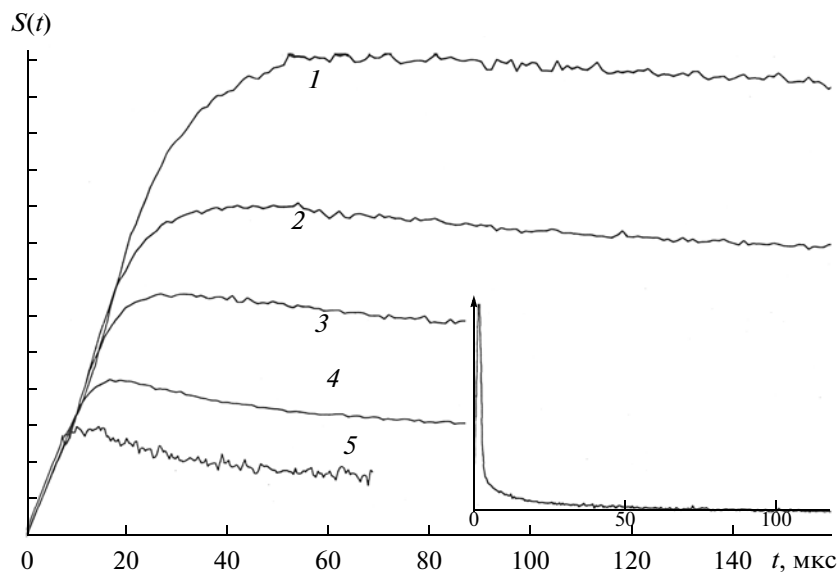


Рис. 17. Сигналы неравновесных фононов в образце керамики PZTL из работы [50], $L = 0.08$ см. Кривые 1–5 соответствуют: $T = 3.81$ К, 3.43 К, 3.17 К, 2.8 К, 2.49 К. На вставке – сигнал в образце керамики PZT, $L = 0.1$ см, $T = 3.82$ К.

уменьшались по мере уменьшения энергии НФ, что свидетельствовало об активационном характере процесса и интенсивном рассеянии НФ внутри зерна.

По аналогии с выражением (6)

$$D = \frac{D_0}{1 + n \frac{c_{\text{ДУС}}}{c_{\text{ph}}}} < D_0. \quad (7)$$

Здесь $c_{\text{ДУС}}$, c_{ph} – теплоемкости ДУС и фононов соответственно, n – количество ДУС, D_0 – коэффициент диффузии при отсутствии ДУС. Физический смысл выражения (7) заключается в том, что при большей теплоемкости подсистемы ДУС фонон в процессе диффузионного распространения по образцу с коэффициентом диффузии $D_0 = (1/3)l_0v$ может быть многократно захвачен ДУС, накопив тем самым время задержки.

В работе [44] найдено, что значение $\Delta = 8.53$ К позволяет получить лучшее для образцов соответствие с экспериментом. При этом для всех образцов $l_0 \cong 1.5 \times 10^{-4}$ см, а концентрация ДУС пропорциональна концентрации атомов гадолиния, но примерно на порядок меньше: $n = 0.08x$, что представляется вполне разумным значением с учетом присутствия в рассматриваемой системе ионов церия с другой степенью окисления.

Таким образом, в исследуемой системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ установлена природа и структура ДУС. Полученные результаты могут быть использованы при проведении расчетов полной энергии системы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$.

8. ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА НФ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С “РАЗМЫТЫМ” ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Интерес к исследованию транспорта НФ в области Не-температур в сегнетоэлектриках обусловлен наличием различных фазовых состояний, доменных структур, аномалиями низкотемпературной теплопроводности и теплоемкости [45, 46]. Возможный характер температурных зависимостей рассеяния НФ в этих материалах рассмотрен в работах [47, 48]. Исследуемые керамики, как правило, имели поликристаллическую структуру (рис. 1г).

На рис. 17 представлены кривые распространения теплового импульса для ряда температур в сегнетоэлектрической керамике PZTL ($\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{La}_x$), $x = 0.08$, в которой из-за введения примеси La появляются сильное ионное разупорядочение и нарушение трансляционной симметрии [45]. Для данной керамики характерны размытый (диффузионный) фазовый переход и средняя длина свободного пробега фононов $l \approx 10^{-6}$ см $\ll R$, при этом $t_m \sim T^5$. Аналогичная температурная зависимость наблюдалась в плавленом кварце [7]. В работе [49] показано, что зависимость $t_m \sim T^5$ может быть связана с избыточной (по сравнению с дебаевской) плотностью состояний, характерной для стеклоподобных материалов в области плато, когда $K = c_v D = \text{const}$.

На вставке на рис. 17 из работы [50] представлен сигнал фононной неравновесности для керамики PZT без примеси La. Время распространения равно единицам микросекунд. Можно использовать термин “квазибаллистиче-

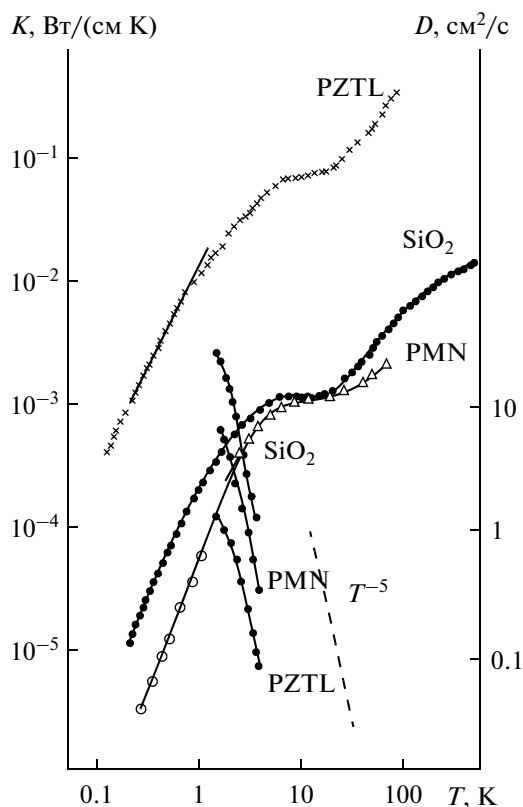


Рис. 18. Зависимость теплопроводности K образцов керамики, стекла и коэффициента диффузии $D = L^2/t_m$ из [50] от температуры.

ское" распространение. В керамике этого состава фазовый переход острый, а кинетические свойства фононов кристаллического типа [48].

Особенность рассеяния фононов на низкоэнергетических колебательных возбуждениях, характерных для диэлектрических стекол ($t_m \sim T^5$), наблюдалась также для твердых растворов керамики $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN-PSN) всех составов.

Для ряда исследованных нами материалов известны величины теплопроводности K и теплоемкости c_V в области гелиевых температур. Выражение $D = K/c_V$ позволяет вычислить значения коэффициента диффузии фононов и сравнить их с результатами наших экспериментов. Оказалось, что для монокристалла и керамики $BaTiO_3$ эти значения расходятся не более чем на 10% [45, 46]. Для керамики PMN, PZTL расхождение может достигать 100% [45, 51–53]. Мы не считаем такое расхождение принципиальным, поскольку возможны технологические различия при синтезе образцов.

Анализ данных по сегнетоэлектрикам со стеклоподобными кинетическими свойствами позволяет утверждать, что метод тепловых импульсов

четко регистрирует эти свойства в исследованном интервале температур по зависимости времени максимума сигнала фононной неравновесности от температуры $t_m \sim T^5$. На рис. 18 представлены кривые зависимости теплопроводности керамики PZTL, PMN, а также стекла SiO_2 из [45] от температуры с характерным участком "плато" в области ~ 10 К. Там же приведены зависимости эффективных коэффициентов диффузии, полученные в наших экспериментах для исследованных материалов [50]. С учетом факта, что максимум диффузионного сигнала, регистрируемого болометром, формируется за счет потока НФ, соответствующих максимуму спектральной плотности (для планковского распределения $\hbar\omega \cong 3kT$), температурные интервалы областей "плато" и зависимости $D \sim T^{-5}$ хорошо коррелируют.

Тот факт, что рассеяние на границах зерен не проявляется в керамике с размытым фазовым переходом в области низких температур, свидетельствует о прямом измерении коэффициента диффузии при температуре $T = 3.8$ К в монокристалле PMN. В пределах ошибки измерений коэффициент диффузии D одинаков для монокристалла и для керамического образца (рис. 1г). В то же время в керамике с "острым" фазовым переходом, например $BaTiO_3$, рассеяние НФ определяется структурой МГ [50]. Фазовый состав межзеренных слоев в значительной мере определяется условиями компактирования и синтеза. В работе [54] показано, что при компактировании керамики на основе твердого раствора $BaTiO_3-WTiO_3$ с одновременным УЗВ-воздействием фазовый состав интерфейсных областей зерен определяла термостимулированная диффузия атомов вольфрама из объема зерна. В исследованных образцах ($P > 800$ МПа, УЗВ 1.5...3 кВт) толщина МГ $d \approx 0.3$ нм, что соответствовало пленочной фазе WO_3 (постоянная решетки $a_0 = 0.3837$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кинетики НФ в области Нетемператур являются эффективным способом сравнительной оценки степени стабилизации МГ в керамических материалах в зависимости от условий их компактирования и синтеза. Полученные результаты отражают средние по образцу данные об акустическом импедансе и структуре МГ.

Процессы пластической деформации путем двойникования в структуре зерен позволяют улучшить теплофизические и оптические характеристики керамик.

Лучшее качество МГ, отсутствие напряжений в структуре зерен, а следовательно, и лучшие акустические, теплофизические и оптические свойства материала реализуются в керамике $YAG:Nd$, синтезированной методом осаждения с исполь-

зованием вакуумного спекания при отсутствии внешнего давления на стадии компактирования в условиях, когда основным механизмом пластической деформации, ответственным за формирование структуры зерен и МГ, является процесс двойникования, а средний размер зерна не превышает 1...2 мкм.

Акустическая прозрачность оксидной керамики YAG с элементами двойникования в структуре зерен и МГ в терагерцовом диапазоне частот сопоставима с монокристаллами твердых растворов YAG:Re. Показано, что в области гелиевых температур величина отношения длины свободного пробега фононов к среднему размеру зерна l/R может составлять несколько сотен, что свидетельствует о естественной кристаллографической природе МГ, отсутствии напряжений в структуре зерен.

Исследованы условия образования щели в фоннном спектре керамики в условиях $qR \sim 1$. Показано, что наличие или отсутствие щели в значительной мере определяют упругие свойства МГ. Наличие включений другой фазы или пор с характерным размером, меньшим размера зерна, даже в сравнительно малой концентрации смещает щель в область более высоких частот.

В композитах на основе наноструктурированной поликристаллической матрицы корунда с включением наноразмерных фрагментов железа наличие весовой доли $Fe < 5\%$ на два порядка подавляет транспорт фононов субтерагерцовых частот.

Установлена природа и энергия двухуровневых систем $\Delta = 8.53$ К, связанных с образованием равновесных конфигураций вакансий в анионной подрешетке относительно катионов примеси замещения (Gd) в $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$.

В сегнетоэлектрической керамике и монокристаллах с размытым фазовым переходом в области гелиевых температур транспортные характеристики НФ отражают аномалии стеклоподобного поведения, характерного для низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-4732.2012.9, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-00704) и программы Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siegel R.W. // Nanostructured Materials. 1994. V. 4. № 1. P. 121.
2. Гусев А.И. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 55.
3. Clarke D.R. // J. Amer. Ceramic Soc. 1987. V. 70. № 1. P. 15.
4. Ernst P., Kienzle O., Ruhle M. // J. Europ. Ceramic Soc. 1999. V.19. № 6–7. P. 665.
5. Левинсон И.Б. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 2. С. 1394.
6. von Gutfeld R.J., Nethercot Jr.A.H. // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. № 23. P. 641
7. Иванов С.Н., Козорезов А.Г., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. № 2. С. 600.
8. Ivanov S.N., Khazanov E.N., Paszkiewicz T. et al. // Zeitschrift für Physik. B. 1996. V. 99. № 4. P. 535.
9. Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н. и др. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. № 3. С. 546.
10. Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н. и др. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 1. С. 131.
11. Каган В.Д., Суслов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 9. С. 2672.
12. Каплянский А.А., Мельников М.Б., Феофилов С.П. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 6. С. 1434.
13. Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 6. С. 76.
14. Таранов А.В., Хазанов Е.Н. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 2. С. 595.
15. Lu J., Prabhu M., Xu J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 23. P. 3707.
16. Иванов В.В., Иванов С.Н., Кайгородов А.С. и др. // Неорганические материалы 2007. Т. 43. № 12. С. 1515.
17. Kaminskii A.A., Bagayev S.N., Ueda K. et al. // Laser Phys. Lett. 2006. V. 3. № 8. P. 375.
18. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Гайнутдинов Р.В. и др. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1126.
19. Басиев Т.Т., Воронов В.В., Коношук В.А. и др. // ДАН. 2007. Т. 417. № 5. С. 631.
20. Альшиц В.И., Инденбом В.Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 115. № 1. С. 3.
21. Альшиц В.И., Иванов С.Н., Соيفер Я.М. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 63.
22. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Федоров П.П. и др. // ДАН. 2009. Т. 424. № 3. С. 321.
23. Барабаненков Ю.Н., Иванов С.Н., Таранов А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 7. С. 421.
24. Акчурун М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Каминский А.А. и др. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 1. С. 93.
25. Yanagitani T., Yagi H., Hiro Y. Production of Yttrium Aluminum Garnet Fine Powder for Transparent YAG Ceramic. Jap. Patent № 10-1014011. Publ. 21 Apr. 1998.
26. Соловьева А.Е. // Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 808.
27. Salamatov E.I. // Phys. Stat. Sol. (c). 2004. V. 1. № 11. P. 2971.
28. Salamatov E.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. V. 244. № 6. P. 1895.
29. Иванов В.В., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 2. С. 339.
30. Каминский А.А., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. // РЭ. 2011. Т. 56. № 10. С. 1245.
31. Ivanov V.V., Paranin S.N., Khrustov V.R. // The Physics of Metals and Metallography. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S98.
32. Schicker S., Erny T., Garcia D.E. et al. // J. Europ. Ceramic Soc. 1999. V. 19. № 13–14. P. 2455.
33. Ji Y., Yeomans J.A. // J. Europ. Ceramic Soc. 2002. V. 22. № 12. P. 1927.

34. *Liu D.-M., Tuan W.H., Chiu Ch.-Ch.* // *Material Sci. and Engineering B.* 1995. V. 31. № 3. P. 287.
35. *Pippard A.B.* // *Philosophical Magaz. Ser. 7.* 1955. V. 46. № 381. P. 1104
36. *Карбань О.В., Саламатов Е.И., Таранов А.В. и др.* // *ЖЭТФ.* 2009. Т. 135. № 4. С. 758.
37. *Саламатов Е.И.* // *ФТТ.* 2002. Т. 44. № 5. С. 935.
38. *Саламатов Е.И.* // *ФТТ.* 2003. Т. 45. № 4. С. 691.
39. *Козорезов А.Г.* // *ЖЭТФ.* 1991. Т. 100. № 5. С. 1577.
40. *Иванов С.Н., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. и др.* // *ЖЭТФ.* 1989. Т. 94. № 5. С. 274.
41. *Иванов С.Н., Козорезов А.Г., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // *ЖЭТФ.* 1991. Т. 100. № 5. С. 1591.
42. *Ostanin S., Craven A.J., McComb D.W. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. № 22. P. 224109.
43. *Ostanin S., Salamatov E.* // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. № 17. P. 172106.
44. *Иванов В.В., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 137. № 1. С. 41.
45. *De Yoreo J.J., Pohl R.O., Burns G.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 9. P. 5780.
46. *Lawless W. N.* // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 14. № 1. P. 134.
47. *Kozub V.I., Rudin A.M., Schober H.R.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. № 9. P. 6032 .
48. *Козуб В.И., Рудин А.М.* // *ФТТ.* 1996. Т. 38. № 2. С. 337.
49. *Galperin Yu.M., Karpov V.G., Kozub V.V.* // *Advances in Phys.* 1989. V. 38. № 6. P. 669.
50. *Иванов С.Н., Смирнова Е.П., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // *ЖЭТФ.* 1999. Т. 115. № 2. С. 624.
51. *Fisher E., Hässler W., Hegenbarth E., Fritsberg V.I.* // *Phys. Stat. Sol.(a).* 1981. V. 66. № 2. P. K169.
52. *Henning I., Frach P., Hegenbarth E., Fritsberg V.I.* // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1982. V. 70. № 1. K7.
53. *Ackerman D.A., May D., Potter R.C., Anderson A.C.* // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. № 8. P. 3886.
54. *Karban O.V., Kanunnikova O.M., Khazanov E.N. et al.* // *Ceramics International.* 2013. V. 39. № 1. P. 497.