

# ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СУБТЕРАГЕРЦОВЫХ ФОНОНОВ В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ $Y_3Al_5O_{12}$ С ЭЛЕМЕНТАМИ ДВОЙНИКОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ

М. Ш. Акчурин<sup>а</sup>, Р. В. Гайнутдинов<sup>а</sup>, А. А. Каминский<sup>а</sup>, А. В. Таранов<sup>б</sup>, Е. Н. Хазанов<sup>б\*</sup>

<sup>а</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук  
119333, Москва, Россия

<sup>б</sup> Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук  
125009, Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 2008 г.

Изучена связь кинетических характеристик субтерагерцовых тепловых фононов со структурными особенностями зерен и межзеренных границ в оптически прозрачных керамиках на основе иттрий-алюминиевых гранатов. Проанализировано влияние процессов пластической деформации на формирование структуры керамик на основе кубических оксидов. Показано, что основным механизмом пластической деформации, ответственным за формирование естественных кристаллографических границ в исследованных образцах, является процесс двойникования.

PACS: 61.46.-w, 63.22.-m

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Функциональные свойства современных оксидных керамик, получаемых методом компактирования из нанопорошков, в значительной мере зависят от особенностей структуры синтезированного материала — размеров, упаковки, структуры кристаллитов (зерен) и межзеренных границ. Определяющую роль в процессах компактирования и последующего спекания играют процессы пластической деформации, которые, как правило, ответственны за формирование структурных особенностей и, следовательно, физических свойств получаемых керамик. Проявляемый в последнее время интерес к исследованиям керамик на основе кубических оксидов, получаемых по методу VSN (vacuum sintering and nanotechnology), связан с возможностью получения оптически прозрачных конструкционных материалов, а также их использования в качестве активной среды для лазерной генерации.

Одним из методов исследования структуры нано- и микрогетерогенных материалов и, в частности, межзеренных границ в керамиках и поликри-

сталлических материалах является анализ транспорта неравновесных фононов (НФ) в области гелиевых температур — метод тепловых импульсов.

В плотных крупнодисперсных диэлектрических керамиках ( $qR \gg 1$ ,  $q$  — волновой вектор НФ,  $R$  — размер зерна) в области гелиевых температур фононный спектр материала аналогичен спектру колебательных возбуждений материала зерна, а межзеренную границу можно моделировать плоским слоем конечной толщины  $d$  с акустическим импедансом, отличным от акустического импеданса материала зерна. Если при этом длина свободного пробега фононов  $l > R$  (т. е. распространение НФ в зерне является баллистическим), то можно предположить, что межзеренные границы являются основным фактором их рассеяния [1]. В работе [2] показано, что значения акустического импеданса и толщины межзеренной границы, оцененные согласно модели работы [1] из данных по кинетике НФ в области гелиевых температур в керамиках на основе иттрий-алюминиевых гранатов (YAG), достаточно сильно зависят от технологических условий их синтеза. При этом увеличение длины свободного пробега НФ соответствовало уменьшению толщины межзеренной границы.

\*E-mail: khazanov@cplire.ru

В работе [3] отмечалось, что в образцах оптически прозрачных керамик на основе YAG японской фирмы Konoshima Chemical Co. толщины межзеренных границ были в три-четыре раза меньше постоянной решетки материала зерна при его среднем размере  $R \approx 10$  мкм, что обеспечивало их высокие оптические и теплофизические свойства. В более поздней работе [4] приведены результаты по теплопроводности YAG той же фирмы с большей длиной свободного пробега тепловых фононов в области гелиевых температур, но с меньшим размером зерна ( $R = 3-7$  мкм). Это косвенным образом свидетельствовало о совершенствовании технологических процедур, позволивших улучшить структуру и уменьшить толщины межзеренных границ вплоть до атомных размеров, что вступает в противоречие с предположением о межзеренной границе как о плоском слое конечной толщины в модели работы [1]. Можно предположить, что при оптимизации технологии синтеза керамик «идеальная» межзеренная граница может являться естественной кристаллографической границей типа границы двойникования в монокристаллах.

В работе [5] при изучении тонкой морфологии сколов образцов керамик на основе кубических оксидов выявлено слоистое строение как самих зерен, так и зоны межзеренных границ. Анализ деформационной структуры исследуемых керамик позволил сделать вывод о том, что наблюдаемая слоистая структура обусловлена процессами двойникования по плоскости (111) в направлении [112], которые релаксируют напряжения при росте зерен и обеспечивают пластическую деформацию при компактировании исследуемых керамик.

Цель данных исследований — анализ особенностей транспорта субтерагерцовых НФ в оптически прозрачных керамиках на основе YAG с элементами двойникования в структуре зерен и межзеренных границ.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследовались структура образцов и температурные зависимости коэффициента диффузии  $D(T)$  тепловых НФ в области гелиевых температур в образцах оптически прозрачных керамик YAG и YAG : 1% Nd с рекордно малым размером зерна  $R = 1-2$  мкм фирмы Konoshima Chemical Co., а также структурные особенности образцов, изготовленных в ИРЭ РАН, с размером зерна  $R \geq 10$  мкм [2].

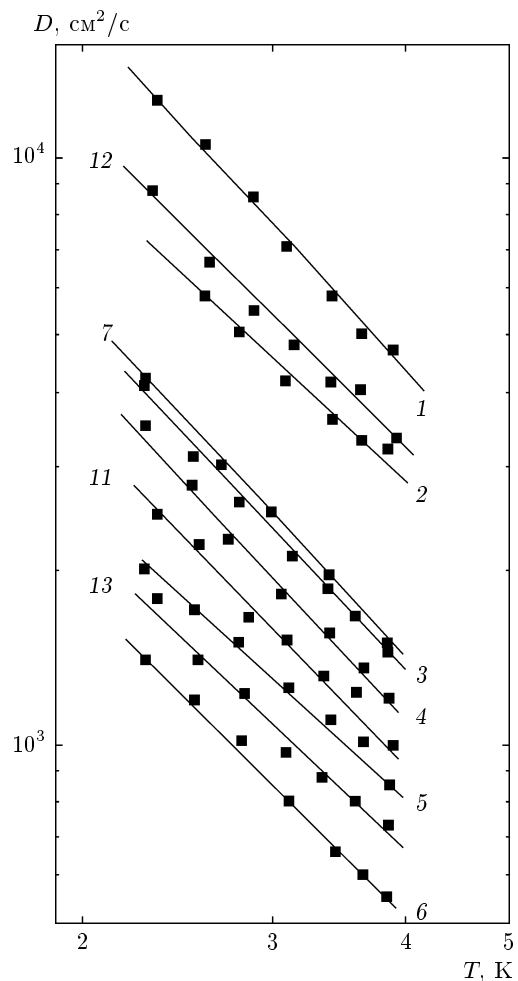


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии НФ при  $T = 3.86$  К в керамиках YAG (номера кривых соответствуют порядковым номерам в таблице)

Все образцы, различающиеся размером зерна и структурой межзеренных границ, были синтезированы по методу VSN. Диапазон изменения  $R$  в исследованных образцах составлял 1–30 мкм. Методика эксперимента и обработки результатов для случая, позволяющего использовать модель межзеренной границы конечной толщины, когда рассеяние НФ имеет резонансный характер (т.е. максимально, если проекция волнового вектора НФ сравнима с толщиной межзеренной границы), подробно изложена в работе [2].

На рис. 1 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии НФ  $D(T) = lv/3$  в образцах керамики YAG ( $v$  — средняя по поляризациям скорость звука в материале зерна). Параметры образцов и значения транспортных кинетических ха-

Таблица

	$L$ , см*	$R$ , мкм	$D$ (3.86 К), см <sup>2</sup> /с	$l$ (3.86 К), см	$l$ (3.86 К)/ $R$
1	0.31	1	$4.41 \cdot 10^3$	$2.36 \cdot 10^{-2}$	236
2	0.9	7	$2.37 \cdot 10^3$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	18
3	0.31	6.5	$1.46 \cdot 10^3$	$0.78 \cdot 10^{-2}$	12
4	0.31	6.5	$1.25 \cdot 10^3$	$0.67 \cdot 10^{-2}$	10.3
5	0.145	13.5	$0.86 \cdot 10^3$	$0.46 \cdot 10^{-2}$	3.4
6	0.16	11	$5.6 \cdot 10^3$	$0.3 \cdot 10^{-2}$	2.95
7	0.24	1–2	$1.5 \cdot 10^3$	$0.8 \cdot 10^{-2}$	54
8	–	3	–	$1 \cdot 10^{-2}$	25
9	–	4	–	$0.75 \cdot 10^{-2}$	25
10	–	7.5	–	$1.5 \cdot 10^{-2}$	20
11	0.175	11	$0.96 \cdot 10^3$	$0.51 \cdot 10^{-2}$	4.6
12	0.44	27	$3.2 \cdot 10^3$	$1.73 \cdot 10^{-2}$	5.76
13	0.143	30	$0.73 \cdot 10^3$	$0.39 \cdot 10^{-2}$	1.3

*Примечание.* \* $L$  — длина образца в направлении распространения НФ. Образцы 1–10 — Konoshima Chemical Co. (1–3 — YAG : 1% Nd; 4–7 — YAG; 8–10 — YAG, данные работы [4]); образцы 11–13 — ИРЭ РАН (YAG : 1% Nd) из работы [2].

рактических НФ при  $T = 3.86$  К приведены в таблице. Характер наблюдавшихся температурных зависимостей  $D(T) \propto T^{-2}$  в исследуемом интервале температур 2.3–3.9 К свидетельствует о рассеянии НФ на межзеренных границах в случае  $qd < 1$  (тонкая граница) [2]. Качественное представление о зависимости коэффициента диффузии НФ от параметров структуры в плотной керамике при баллистическом распространении НФ в зерне дает выражение [1]

$$D(T) \propto Rvf_\omega, \quad (1)$$

где  $f_\omega$  — вероятность прохождения НФ частоты  $\omega$  через межзеренную границу. Из выражения (1) следует, что  $D(T) \propto R$  при  $qR \gg 1$ , а температурная зависимость определяется зависимостью  $f_\omega(T)$ . Максимальное значение длины свободного пробега  $l$  наблюдалось в образце 1. Сопоставимые в тех же условиях эксперимента длины свободного пробега НФ наблюдались нами в монокристаллах твердых растворов  $(Y_{1-x}Re_x)_3Al_5O_{12}$  при  $x = 0.15–0.20$ . В этих материалах транспорт НФ определяется упругим рассеянием на «дефекте масс», обусловленном замещени-

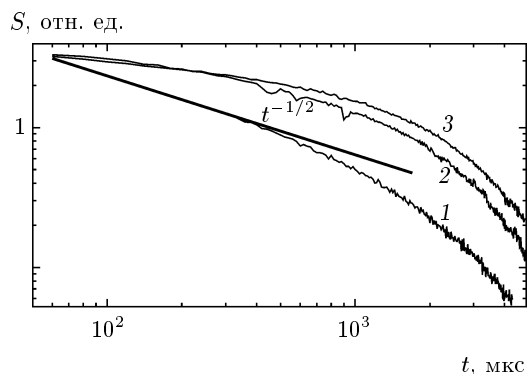


Рис. 2. Асимптотики заднего фронта диффузионного сигнала НФ, регистрируемого болометром, для образцов 1 (кривая 1), 6 (кривая 2) и 12 (кривая 3).  
Плоский источник НФ

ем иона  $Y^{3+}$  в основной координации ионом примеси редкоземельного металла  $Re^{3+} = Lu, Yb, Dy, \dots$  [6].

На рис. 2 представлены асимптотики заднего фронта диффузионного сигнала  $S(t)$  в ряде образцов из таблицы. Зависимость  $S(t) \propto t^{-1/2}$ , наблюдавшаяся в образце 1, характерна для условий классиче-

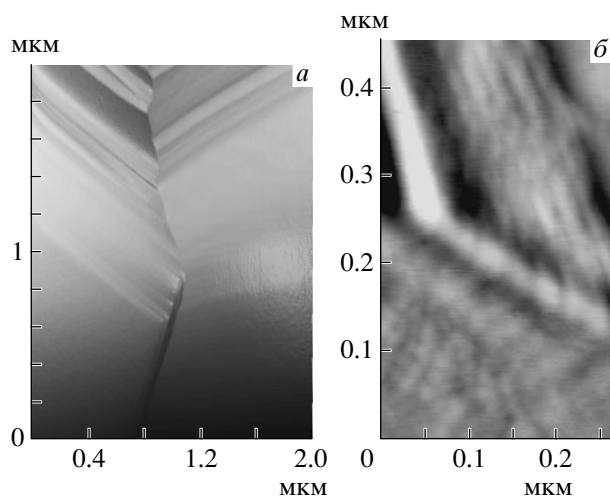


Рис. 3. Микрофотографии образца 1: а — кристаллиты; б — структура двойникования в области межзеренной границы

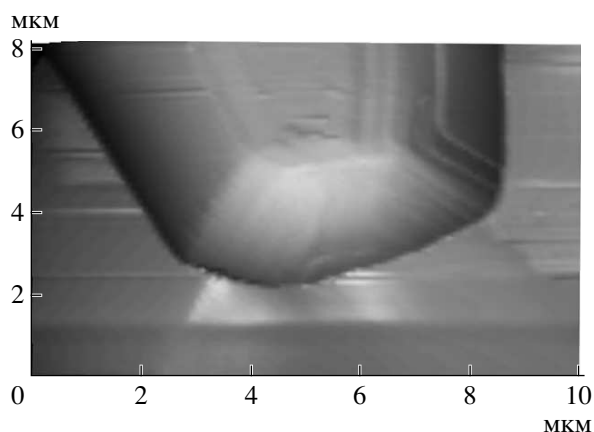


Рис. 4. Микрофотография образца 11

ской диффузии и плоского источника НФ, когда для всех НФ в тепловом импульсе, распространяющемся через исследуемый образец, имеет место упругое рассеяние, в данном случае — рассеяние на межзеренных границах. Приведены также асимптотики заднего фронта сигналов в образцах 3 [3] и 12 [2] с толщиной межзеренной границы  $d = 0.3-0.4$  нм. Наблюдаемое «затягивание» сигнала в этих образцах может быть связано как с отражением НФ от межзеренных границ из-за различия акустических импедансов материалов зерна и границ, так и с возможными переотражениями наиболее высокочастотных НФ в межзеренном слое конечной толщины.

Очевидно, что рассматривать межзеренные границы в образцах с размером зерна  $R = 1-2$  мкм с позиций конечной толщины, как это делалось в работах [2, 3], вряд ли корректно. На рис. 3 и 4 приведены микрофотографии образцов с размером зерна  $R = 1-2$  мкм (образцы 1, 7) и  $R = 11$  мкм (образец 11). Из рис. 3а видно, что в образцах зерна размером  $R = 1-2$  мкм состоят из областей двойникования во всем объеме зерна. Толщина двойниковых прослоек около 100 нм. В зоне межзеренных границ (рис. 3б) толщины областей двойникования составляли 10–20 нм. В образце 11 с размером зерна 11 мкм (рис. 4) процесс начального двойникования наблюдается лишь в области границ, при этом толщины областей двойникования составляли 70–100 нм. Из факта сравнимости по порядку величины длины свободного пробега НФ в образце 1 с длиной пробега в монокристаллах YAG [2] следует, что границы между двойниковыми прослойками практически не оказывают влияния на рассеяние НФ. Исследование образцов методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показало, что разрушение образцов с размером зерен 1–2 мкм происходит в основном по межзеренным границам. В керамиках с большим размером зерен наблюдается и разрушение самих зерен. Данный факт может свидетельствовать о меньшей прочности, т. е. о большей дефектности зерен, в которых области двойникования в объеме отсутствуют, по сравнению с зернами в образцах с малым размером зерна, когда области двойникования наблюдаются по всему объему зерна (рис. 3), что может вносить свой вклад в увеличение длины свободного пробега НФ.

В работах [7, 8] показано, что процесс двойникования может приводить к более совершенной структуре, так как дефектам энергетически невыгодно зарождаться и находиться в малых объемах, силами изображения они выносятся к границам, которые являются стоками для дефектов. К двойниковой границе из соседних зерен притягиваются дефекты, создающие напряжения противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе. Поэтому структура отдельных зерен и границ в таких материалах может быть более совершенна, т. е. граница двойникования при своем перемещении может эффективно вычищать кристалл от дефектов, а сама при этом не вносит заметных напряжений.

Механизмы двойникования и залечивания пор в керамиках на основе кубических оксидов обсуждаются в работах [5, 9]. В работе [5] показано, что двойникование в случае керамик на основе кубических оксидов — сдвиг слоев в плоскости (111) в направ-

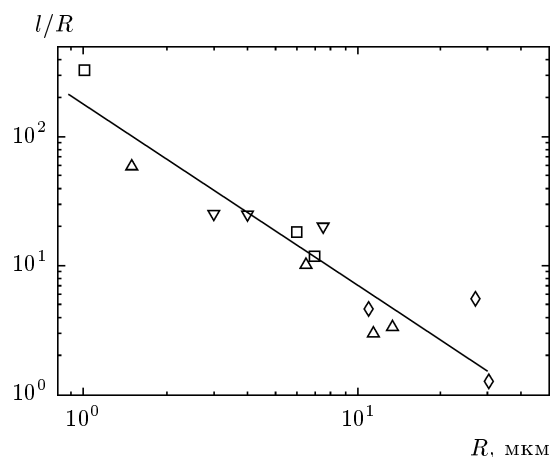


Рис. 5. Зависимость  $l/R$  от  $R$  в образцах YAG при  $T = 3.86$  К

лени [112] на расстояние  $a/\sqrt{6}$  (где  $a$  — параметр элементарной ячейки), приводит к новому кристаллографическому положению с разворотом структуры на  $60^\circ$ , что способствует устранению пор и упорядочению керамики в целом. При этом межзеренные границы более когерентны, чем в случае крупных зерен, что, по всей видимости, и объясняет столь высокое акустическое качество образцов 1 и 7 для НФ субграницевого диапазона.

Механизм диффузионного распространения НФ частоты 0.874 ТГц в плотной керамике на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с «нулевой» толщиной межзеренной границы, где рассеяние НФ обусловлено только разориентацией кристаллитов (зерен) в сочетании с их упругой анизотропией, рассмотрен в работе [10], где приведено выражение для длины свободного пробега НФ в направлении их первоначального распространения:

$$l = l_0 \frac{1}{1 - \langle \cos \alpha \rangle}, \quad (2)$$

где  $l_0 = 0.6R$  — средний баллистический пробег НФ до акта рассеяния на межзеренной границе в зерне в виде куба с ребром  $R$ ,  $\langle \cos \alpha \rangle$  — средний косинус угла однократного рассеяния НФ. При рассеянии на малые углы ( $l/R \gg 1$ ) коэффициент диффузии НФ  $D(T) \propto T^{-2}$ , что объясняет характер зависимостей на рис. 1.

Из структуры выражений (1) и (2) следует, что отношение  $l/R$  является характеристикой «качества» межзеренных границ керамического материала. На рис. 5 представлена зависимость  $l(R)$  для образцов из таблицы при  $T = 3.86$  К. Характер зависимости свидетельствует о том, что наибольшее отношение  $l/R$ , т. е. лучшее качество межзеренной

границы, а следовательно, лучшие акустические и теплофизические свойства материала реализуются в условиях технологических процедур, когда обеспечивается малый размер зерна, а основным механизмом пластической деформации, ответственным за формирование структуры, является процесс двойникования.

Наблюдение больших длин свободного пробега НФ в образцах с размером зерна 1–2 мкм, когда области двойникования существуют во всем объеме зерна, свидетельствует о том, что границы между областями двойникования практически не дают вклада в рассеяние НФ, а межзеренные границы являются преимущественно естественными кристаллографическими границами. Процессы двойникования в зернах и области межзеренных границ улучшают структуру материала, что позволяет надеяться на получение изотропного материала с акустическими и теплофизическими свойствами, близкими к монокристаллам YAG.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 07-02-12033-офи, 07-02-00391-а) и Программы Президиума РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов и др., ЖЭТФ **119**, 546 (2001).
2. А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **134**, 595 (2008).
3. Ю. Н. Барабаненков, С. Н. Иванов, А. В. Таранов и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 421 (2004).
4. Н. Yagi, Т. Yanagitani, Т. Numazawa, and К. Ueda, *Ceramics Int.* **33**, 711 (2007).
5. М. Ш. Акчурин, Р. В. Гайнутдинов, Р. М. Закалюкин, А. А. Каминский, ДАН **415**, 324 (2007).
6. Р. У. Efitsenko, Е. Н. Hazanov, S. N. Ivanov et al., *Phys. Lett. A* **147**, 135 (1990).
7. М. Ш. Акчурин, Р. В. Гайнутдинов, А. А. Каминский, *Поверхность* № 9, 78 (2006).
8. М. Ш. Акчурин, Р. В. Галиулин, *Кристаллография* **43**, 493 (1998).
9. М. Ш. Акчурин, Р. М. Закалюкин, *Кристаллография* **51**, 1059 (2006).
10. А. А. Каплянский, М. Б. Мельников, С. Н. Феofilов, ФТТ **38**, 1434 (1996).