

АКТИВНЫЕ СРЕДЫ

PACS 42.70.Hj; 81.05.Je; 71.36.+c

Особенности структуры диэлектрических лазерных оксидных керамик

А.А.Каминский, А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов, М.Ш.Акчурун

Изучена связь транспортных характеристик тепловых фононов субтерагерцевых частот со структурными особенностями однофазных диэлектрических лазерных кристаллокерамик на основе кубических оксидов, синтезированных в различных технологических режимах. Проанализировано влияние процессов пластической деформации на формирование структуры зерен и межзеренных слоев (границ), теплофизические, акустические, оптические и лазерные характеристики материала.

Ключевые слова: лазерная керамика, фононы, межзеренная граница, двойникование.

1. Введение

Одним из важных достижений лазерной физики последнего десятилетия, а также физики твердого тела и оптического материаловедения является создание нового

класса активных функциональных материалов – лазерных кристаллокерамик на основе кубических оксидов, активированных ионами трехвалентных лантаноидов Ln^{3+} [1–5]. С масштабами этих достижений для наиболее известных лазерных керамик знакомит табл.1.

Табл.1. Лазерные диэлектрические керамики, их генерирующие Ln^{3+} -ионы и каналы стимулированного излучения (СИ).

Кристалло-керамики	Пространственная группа	Лазерные Ln^{3+} -ионы и каналы их СИ					
		Pr^{3+}	Nd^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
Оксидные							
Sc_2O_3	$T_h^7 - Ia\bar{3}$	–	–	–	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [6]	–	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [7]
Y_2O_3	$T_h^7 - Ia\bar{3}$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [8]	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ [9]	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [10] $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ [11]	–	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [12]
$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2$	$T_h^7 - Ia\bar{3}$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [13]	–	–	–	–
$\{\text{Y}_3\}[\text{Al}_2](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ [14] $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [15] $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ [16]	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ [17]	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [18]	$^3H_4(^3F_4) \rightarrow ^3H_6$ [19]	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [20]
$\{\text{Y}_3\}[\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [21]	–	–	–	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [22]
$\{\text{YGd}_2\}[\text{Sc}_2](\text{Al}_2\text{Ga})\text{O}_{12}$	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$	–	–	–	–	–	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [23]
$\{\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\}[\text{Al}_2](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$	–	–	–	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ [24] $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ [5]	–	–
$(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{O}_3$	$T_h^7 - Ia\bar{3}$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [25]	–	–	–	–
$\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ta})\text{O}_3$	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [26]	–	–	–	–
Lu_2O_3	$T_h^7 - Ia\bar{3}$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [27]	–	–	$^3H_4(^3F_4) \rightarrow ^3H_6$ [28]	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [29]
$\{\text{Lu}_3\}[\text{Al}_2](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$	$O_h^{10} - Ia\bar{3}d$	–	–	–	–	–	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [30]
Фторидные							
$\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{YbF}_3$	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	–	–	–	–	–	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [31]
SrF_2	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ [32]	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [33]	–	–	–	–
Оксифторидные							
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$C_{6h}^2 - P6_3/m$	–	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [34]	–	–	–	–

Примечание: Таблица составлена на основе пионерских работ, опубликованных в научных реферируемых журналах.

А.А.Каминский, М.Ш.Акчурун. Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский просп., 59
А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов. Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, 125009 Москва, ул. Моховая, 11, стр. 7; e-mail: taranov@cplire.ru

Поступила в редакцию 8 июня 2012 г., после доработки – 15 августа 2012 г.

Проведенные исследования показали, что лазерные характеристики керамик существенным образом зависят от размеров и структуры их кристаллитов (зерен) и развитой системы межзеренных слоев (границ). Также было установлено, что теплопроводность керамик и одноименных монокристаллов при $T \geq 300$ К практически одинакова, а их механические (твердостные) характеристики

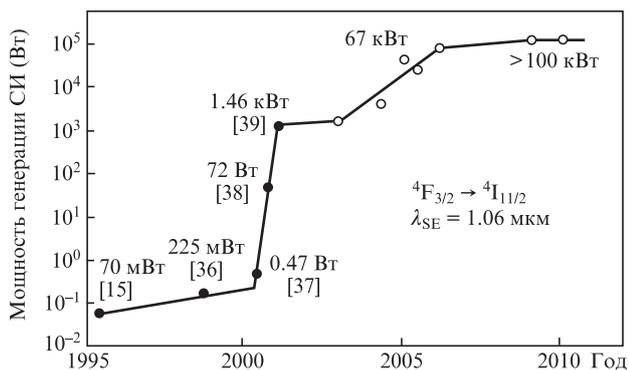


Рис.1. Эволюция 15-летних достижений в разработке керамических $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ -лазеров с диодно-лазерной накачкой. Представленная иллюстрационная зависимость выходной мощности составлена по данным обзоров [3, 5]. Светлые точки – достижения по материалам конференций, приведенные в [5].

заметно лучше, чем у монокристаллов. В большей степени это относится к широко используемой в настоящее время лазерной керамике на основе «гранатового» оксида $Y_3Al_5O_{12}$ (см., напр., [35]). Чтобы была понятна мотивация настоящей работы, которая посвящена главным образом этой «гранатовой» керамике, на рис.1 показана эволюционная картина генерационных достижений, полученных с лазерной керамикой $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ за годы ее исследования и применения – от 70 мВт выходной мощности в первых экспериментах до более 100 кВт в недавних лазерных разработках. Чтобы не перегружать рисунок ссылками, на нем указаны результаты только нескольких основных работ, которые и определили этот прогресс. Другие ключевые лазерные публикации достаточно подробно описаны в ряде обзоров (см., напр., [1–5]). Справедливости ради, отметим также работу 1990 г. по спектроскопии керамики $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ [40], один из авторов которой (Т. Yanagitani) с сотрудниками компании Konoshima Chemical разработал революционную технологию VSN (vacuum sintering and nanotechnology) изготовления высокопрозрачной лазерной керамики $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ [41]. Все достижения, показанные на рис.1, начиная с 2000 г. связаны с керамикой этой японской компании.

Основные требования, предъявляемые к данным материалам, – отсутствие напряжений в зерне, однородность распределения активатора, быстрый теплоотвод из области генерации, как будет показано ниже, контролируются структурой зерен и состоянием интерфейсных слоев в области их контакта. В настоящее время проблема улучшения качества керамики заключается в оптимизации структуры и размеров зерен и условий формирования контактных границ. Анализ характера и структуры границ в определенном объеме решается методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Эти исследования подтверждают существование непрерывных межзеренных слоев, толщина которых составляет единицы нанометров [42]. Вместе с тем, объем материала, анализируемого электронной и атомно-силовой микроскопией, ограничен и не позволяет делать выводы об усредненных характеристиках границ между зернами и их связи с теплофизическими, акустическими и оптическими характеристиками материала [43].

Эффективным методом исследования материалов со структурными дефектами является метод тепловых импульсов [44]. При понижении температуры (энергии) фононов, когда возникают условия для конкуренции между

временами их упругого (τ_0) и неупругого (τ^*) рассеяния, возможен широкий набор режимов транспорта фононов [45]. Наиболее информативный для исследования структурных дефектов и процессов транспорта фононов режим классической диффузии, когда тепловой импульс упруго рассеивается дефектами структуры в отсутствие неупругих процессов фонон-фононного взаимодействия. Условием наблюдения такого режима за время $t < \tau^*$ является соотношение $\tau_0 \ll \tau_b \ll \tau^*$ (τ_b – время баллистического распространения фононов). Эти условия выполняются при температурах жидкого гелия (2–4 К) практически для всех плотных оксидных керамик. При этом длины волн тепловых фононов $\lambda_{ph} \approx 10–50 \text{ нм}$ соизмеримы с характерными размерами элементов структуры керамики (межзеренные слои, поры, нанофрагменты другой фазы).

В работе [45] исследовались температурные зависимости транспортных характеристик фононов субтерагерцевых частот в режиме диффузии в области температур жидкого гелия. При данных условиях неупругими фонон-фононными процессами можно пренебречь, и эффективность упругого рассеяния фононов определяется только структурными особенностями материала. Нагрев металлической пленки инжектора до температуры T_h , такой, что $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$, позволяет исследовать температурные зависимости рассеяния путем изменения температуры термостата T_0 . Сигнал, регистрируемый на противоположной инжектору грани образца сверхпроводящим болометром, хорошо описывается решением уравнения диффузии. Экспериментально измеряемой величиной является время прихода максимума диффузионного сигнала $t_{max} = L^2/2D(T)$ («плоский» источник), где $D(T) = lv/3$, L – размер образца, D – коэффициент диффузии, l – длина свободного пробега фонона и v – средняя по поляризациям скорость акустических волн.

В работе [46] показано, что частоты упруго рассеиваемых фононов, формирующих максимум регистрируемого болометром диффузионного сигнала, соответствуют энергиям $\hbar\omega \approx (3–4)k_B T$ (здесь k_B – постоянная Больцмана), что позволяет рассматривать транспорт фононов в рамках одночастотной модели. В экспериментах по исследованию теплопроводности фононы данных частот определяют температурную зависимость коэффициента теплопроводности $K(T) = c_v D(T) \sim T$ в интервале температур 8–16 К, что и наблюдалось в работе [47] для керамики на основе «гранатового» оксида $Y_3Al_5O_{12}$.

Возможность реализации режима диффузии фононов в керамиках в области температур жидкого гелия показана в [48]. Методика чувствительна к незначительным изменениям структуры керамики и позволяет оценить средние по объему исследуемого образца значения акустического импеданса и толщины границ между зернами [49].

Задачей настоящей работы является исследование и оптимизация структуры зерен и межзеренных границ образцов лазерной кристаллокерамики на основе $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ с целью улучшения акустических, теплофизических и лазерных характеристик.

2. Структура межзеренных слоев

В области температур жидкого гелия в плотных микроструктурированных керамиках, когда выполняется условие $qR \gg 1$ (q – волновой вектор фонона, R – средний размер зерна), фононный спектр аналогичен спектру колебательных возбуждений зерен, а границы между зернами могут быть представлены как плоские слои конечной

толщины d с отличным от материала зерна акустическим импедансом [49]. Если длина свободного пробега фононов в керамике $l \gg R$, то можно полагать, что границы между зёрнами являются основным фактором, определяющим их рассеяние. При этом механизм транспорта фононов может быть представлен как баллистическое распространение фононов в зёрне с вероятностью f_ω их перехода в соседнее зёрно.

В режиме диффузии для масштаба времени $t \gg t_0$ (t_0 – время нахождения фонона в зёрне) коэффициент диффузии $D \sim R^2/t_0$, где $t_0 \sim R(vf_\omega)^{-1}$. Величина f_ω определяется как отношение мощности потока неравновесных фононов, прошедшего из зёрна в зёрно, к мощности потока, падающего на границу [49]. Тогда $D \sim Rvf_\omega$, откуда следует, что в рамках предложенной модели $D \sim R$, а спектральные характеристики фононов, т.е. $D(T)$, определяются f_ω .

На рис.2 представлены зависимости коэффициента диффузии D от среднего размера зёрен в ряде оксидных керамик (в том числе оптически прозрачных) на основе кубических оксидов при $T = 3.8$ К и условии $qR \gg 1$. Изменяемыми параметрами являлись температура и время отжига, определявшие средний размер зёрна. Характер зависимости $D(R)$ близок к линейному в пределах 2–3 порядков величины изменения R . Данный факт говорит о том, что свойства межзёрненных слоёв сохраняют стабильность в широком интервале технологических параметров. Результаты, приведенные на рис.2, свидетельствуют об увеличении коэффициента диффузии фононов в керамике $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ по сравнению с керамикой $Y_3Al_5O_{12}$, что в соответствии с моделью [49] может быть связано с увеличением плотности межзёрненного слоя из-за «стока» части более тяжелых ионов Nd^{3+} в область границы. Говоря о спектральных характеристиках коэффициента диффузии, можно предположить резонансный характер зависимости f_ω , когда проекция волнового вектора фонона соизмерима с толщиной межзёрненного слоя. В условиях нашего эксперимента это может приводить к смене знака производной $\partial t_{\max}/\partial T$ и, соответственно, $\partial D/\partial T$.

Методика определения акустического импеданса и толщины межзёрненного слоя, основанная на анализе температурных зависимостей $D(T)$, изложена в [50] на примере отработки различных методов компактирования и синтеза керамик на основе $ZrO_2:Y_2O_3$. Экспериментальные ре-

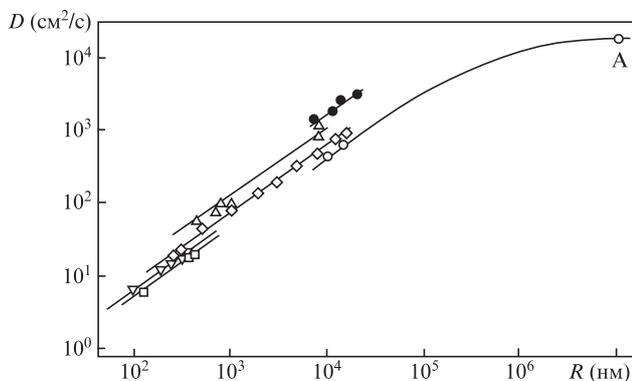


Рис.2. Зависимости $D(R)$ в области $qR \gg 1$ при $T = 3.8$ К в керамике на основе оксидов: Al_2O_3 [49] (\diamond), $ZrO_2:Y_2O_3$ [50] (\square), $Y_2O_3:Nd^{3+}$ [51] (\triangle), TiO_2 (СВЧ синтез) [52] (∇), $Y_3Al_5O_{12}$ (\circ) и $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ ($C_{Nd} \approx 1\%$) [53] (\bullet). Сплошные линии соединяют экспериментальные точки для образцов керамики одного состава. Точка А соответствует данным для монокристалла $Y_3Al_5O_{12}$ [46].

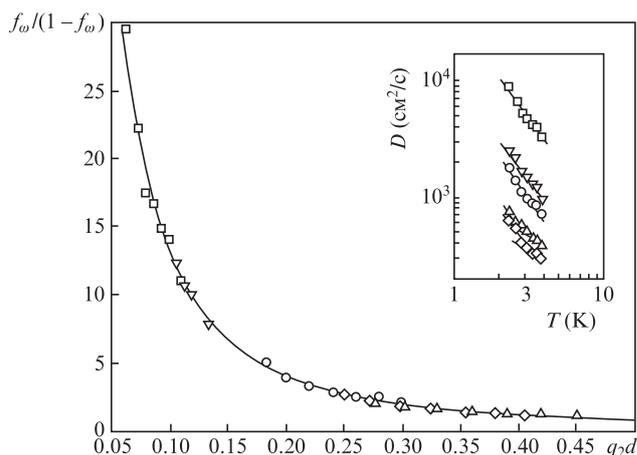


Рис.3. Расчетная зависимость $f_\omega/(1-f_\omega)$ от величины q_2d для образцов $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ ($C_{Nd} = 1\%$) с $L = 0.108$ см и $R = 22$ мкм (\diamond), $L = 0.141$ см и $R = 31$ мкм (\triangle), $L = 0.143$ см и $R = 30$ мкм (\circ), $L = 0.175$ см и $R = 11$ мкм (∇), $L = 0.44$ см и $R = 27$ мкм (\square) [56]. На вставке приведены экспериментальные данные.

зультаты сопоставлялись с выражением $l = l_0 f_\omega/(1-f_\omega)$ из работы [54], где l – эффективная длина свободного пробега фононов в слоистой периодической структуре с периодом R в отсутствие рассеяния фононов в материале зёрна. Средняя длина пробега фонона в зёрне до акта рассеяния на границе $l_0 = 0.6R$ [55].

На рис.3 представлена теоретическая зависимость отношения $l/l_0 = f_\omega/(1-f_\omega)$ от величины q_2d (q_2 – волновой вектор фонона в материале межзёрненного слоя) в образцах оптически прозрачной керамики $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$. Зависимость представляет собой левый скат резонансной кривой при рассеянии фонона на слое конечной толщины d с акустическим импедансом, отличным от акустического импеданса материала зёрна. Приведенные результаты соответствуют случаю, когда отношение импедансов материала зёрна ($\rho = 4.55$ г/см³, $v = 5.6 \times 10^5$ см/с) и материала слоя (SiO_2 -стеклофаза, $\rho_2 = 2.02$ г/см³, $v = 4.05 \times 10^5$ см/с) $z_2/z_1 = 0.32$. На вставке представлены экспериментальные зависимости $D(T)$ для исследуемых образцов. Длина свободного пробега фонона для данной температуры вычислялась из значений $t_{\max}(T)$ по формуле $l(T) = 3L^2/[2vt_{\max}(T)]$. По данному значению l/l_0 для одной из точек (например, $T = 3.8$ К) из пересечения с теоретической зависимостью определялась величина q_2d , откуда в свою очередь вычислялось значение d . Координатами остальных точек температурной зависимости $D(T)$ для данного образца были соответствующие экспериментальные значения $l(T)/l_0$ и $q_2(T)d$ (для d , вычисленного на предыдущем шаге). Точки, соответствующие экспериментальным значениям для всех образцов, ложатся на расчетную зависимость, что свидетельствует об удовлетворительном качестве предложенной модели. В общем случае, когда предположения о материале межзёрненного слоя отсутствуют, зависимость $l(T)/l_0$ сопоставляется с ближайшей по форме кривой из семейства теоретических зависимостей $f_\omega/(1-f_\omega)$ для различных отношений акустических импедансов зёрна и межзёрненного слоя. Согласно проведенным оценкам толщина межзёрненного слоя d в исследованных образцах находится в интервале 0.21–0.45 нм.

В керамиках $Y_2O_3:Nd^{3+}$ и Lu_2O_3 , синтезированных при отсутствии SiO_2 [51, 57], оцененные значения толщины межзёрненного слоя были близки к постоянной решетки материала зёрна. Принципиальным отличием образцов кера-

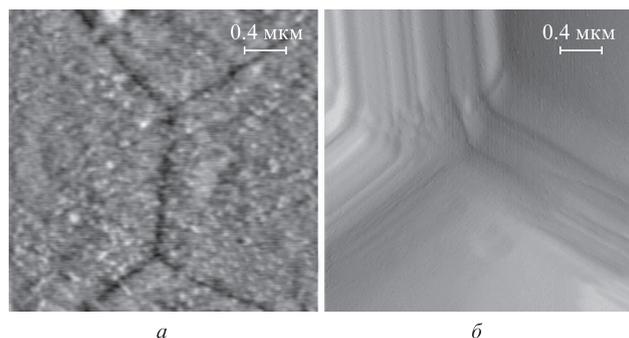


Рис.4. АСМ-изображения тройных стыков поверхностей травления (а) и скола (б) в образце керамики $Y_3Al_5O_{12}$.

мик, синтезированных методом VSN, являлось наличие двойников в структуре зерен.

На рис.4. представлены изображения тройных стыков поверхностей травления (а) и скола (б) образца керамики $Y_3Al_5O_{12}$. Углы стыков, составляющие 120° , свидетельствуют об упорядочении в структуре зерен, т.к. кубические структуры могут образовывать кристаллографические границы такой конфигурации только при соединении зерен по плоскостям (111). Двойникование в интерфейсных областях зерен (рис.4,б) также свидетельствует о наличии естественных кристаллографических границ. Модель образования, перемещения двойниковых границ и «залечивания» пор путем вращения части структуры вокруг оси третьего порядка на 60° приведена в работах [35, 58–60].

3. Особенности кинетики фононов субгерагерцевых частот в керамиках с элементами двойникования в структуре

Уже первые исследования структуры межзеренных границ в керамике на основе $Y_3Al_5O_{12}$ (Konoshima Chemical Co.) [53] позволили установить, что во всех образцах границы между зернами хорошо стабилизированы, а средние значения их толщин меньше постоянной решетки материала зерна ($a = 1.202$ нм). Это и обеспечивало высокие оптические и теплофизические свойства образцов. В работе [47] приведены данные по теплопроводности в керамиках $Y_3Al_5O_{12}$ с размером зерна $R = 4–5$ мкм и большей на порядок длиной свободного пробега тепловых фононов в области температур жидкого гелия. Эти данные косвенным образом свидетельствовали о совершенствовании технологических процедур, позволивших улучшить структуру материала, что вступает в противоречие с предположением о межзеренном слое конечной толщины.

Полученные экспериментально кинетические характеристики фононов при $T = 3.86$ К в образцах керамики $Y_3Al_5O_{12}$ из работы [60] приведены в табл.2.

Максимальное значение длины свободного пробега наблюдалось в образце 1. Сопоставимые в тех же условиях эксперимента длины свободного пробега фононов наблюдались в монокристаллах 15–20-процентных твердых растворов $(Y_{1-x}Ln_x)_3Al_5O_{12}$ [46]. Анализ кинетических характеристик и структуры первых и последних образцов в таблице дает ряд различий, коррелирующих с размером зерна. Исследования сколов образцов методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показало, что для образцов с $R = 1–2$ мкм имело место двойникование по всему объему. Расстояние между плоскостями двой-

Табл.2. Кинетические характеристики фононов в образцах керамики $Y_3Al_5O_{12}$ при $T = 3.86$ К [60].

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

Примечание. Образцы 1–10 (Konoshima Chemical Co.): 1–3 – $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$, 4–7 – $Y_3Al_5O_{12}$ [53], 8–10 – $Y_3Al_5O_{12}$ [47]. Образцы 11–13 (ИРЭ РАН) – $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ [56].

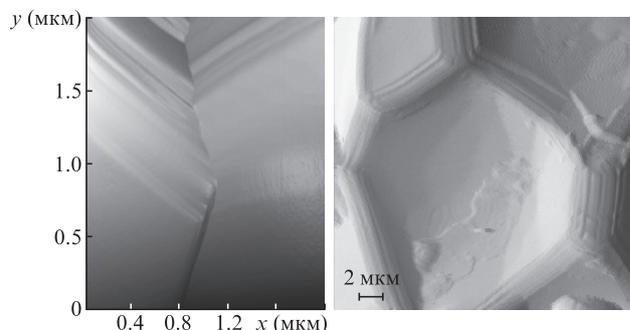


Рис.5. Микрофотографии скола по границам зерен (а) и скола «по зерну» (б) образцов керамики.

никования составило ~ 100 нм (рис.5,а). При $R > 2$ мкм двойникование наблюдалось только в области границ или отсутствовало совсем (рис.5,б).

Можно привести ряд результатов, свидетельствующих 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 границам зерен. В керамиках с большим размером зерна ($R \geq 10$ мкм) наблюдается преимущественно разрушение самих зерен. Данный факт косвенно свидетельствует о меньшей прочности и наличии напряжений в структуре крупных зерен. Вопрос о структурных дефектах, связанных с ними напряжениях, а также анизотропии зерен до настоящего времени остается открытым. Оптическая анизотропия $\sim 5\%$ в соседних зернах наблюдалась в процессе отжига образцов в керамике Y_2O_3 [61].

На рис.6 приведены асимптотики заднего фронта диффузионного сигнала $S(t)$ для ряда образцов из табл.2. Зависимость $S(t) \sim t^{-1/2}$, наблюдавшаяся в образцах 1 и 7, характерна для условий классической диффузии и «плоского» источника фононов. Асимптотики заднего фронта сигналов в образцах 3 и 12 ($R > 10$ мкм) показали «затягивание» сигнала, что может быть связано с отражением фононов от границы из-за анизотропии соседних зерен. Еще одним косвенным свидетельством увеличения количества дефектов и связанных с ними напряжений по мере увеличения размеров зерна в структуре крупных зерен ($R \geq 10$ мкм) является характер зависимости l/R от размера зерна (рис.7).

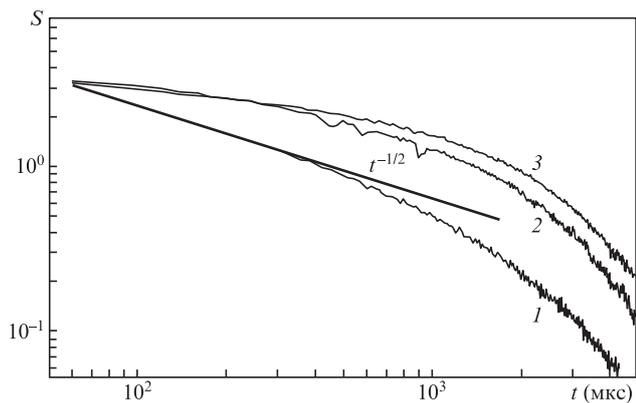


Рис.6. Асимптотики заднего фронта диффузионного сигнала, регистрируемого болометром, для образцов 1 (1), 3 (2) и 12 (3) из табл.2.

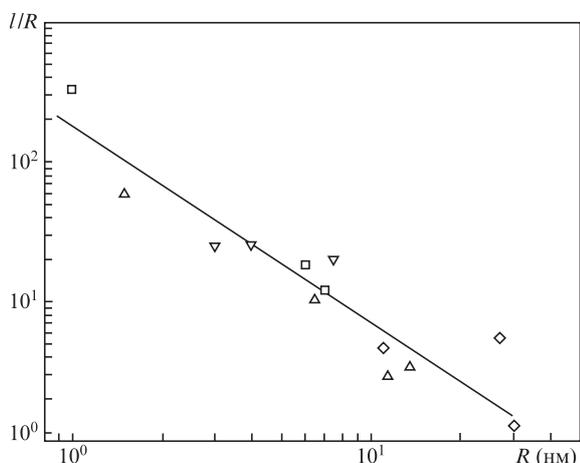


Рис.7. Зависимость отношения I/R от размера зерна для образцов $Y_3Al_5O_{12}$ при $T = 3.86$ К из табл.2.

Теоретический анализ диффузионного распространения фононов частоты 0.874 ТГц в плотной керамике на основе $\alpha-Al_2O_3$ с границей «нулевой» толщины, где рассеяние фононов было обусловлено только разориентацией кристаллитов (зерен) в сочетании с их упругой анизотропией, рассмотрен в [55]. Приведенное в работе выражение для длины свободного пробега фонона имеет вид $l = l_0(1 - \langle \cos \alpha \rangle)^{-1}$, где $\langle \cos \alpha \rangle$ – средний косинус угла однократного рассеяния. Данное выражение отражает тот факт, что возникновение напряжений при увеличении размеров зерна и, как следствие, анизотропии в структуре зерен приводит к уменьшению эффективной длины свободного пробега фононов (рис.7) и затягиванию заднего фронта регистрируемого сигнала (рис.6). Представленные выше факты являются косвенным свидетельством увели-

чения напряжений при отсутствии двойникования в структуре зерен по мере их роста, что может быть связано с более жесткими условиями компактирования и синтеза и приводит к ухудшению теплофизических и оптических (деполяризация) характеристик материала.

Процессы двойникования могут приводить к более совершенной структуре [62, 63], т.к. дефектам энергетически невыгодно зародиться и находиться в малых объемах; силами изображения они выносятся к границам, которые являются стоками для дефектов. К двойниковой границе из соседних областей зерен притягиваются дефекты, создающие напряжения противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе. Поэтому структура отдельных зерен в таких материалах, по-видимому, более совершенна, т.е. двойниковая граница при своем перемещении может эффективно вычищать кристалл от дефектов и при этом не вносить заметного вклада в рассеяние фононов. В табл.3 представлены результаты вычислений энергий решетки исходных монокристаллов и энергий решетки с двойником по системе (111) [112], что позволило оценить энергии двойникования, а также приведены значения микротвердости исходных образцов.

Способность кристаллов к двойникованию может лежать и в основе твердотельных реакций, протекающих при измельчении соответствующих продуктов [64]. Роль процессов двойникования при синтезе лазерной керамики $Y_3Al_5O_{12}$ из порошков Al_2O_3 и Y_2O_3 рассмотрена в работе [65].

Другим примером позитивной роли процессов пластической деформации двойникованием является уменьшение количества дислокаций и улучшение качества структуры зерен в оптически прозрачной лазерной керамике на основе фторида лития [66].

4. Особенности фононного спектра в наноструктурированных керамиках (случай $qR \sim 1$)

Одной из тенденций в развитии технологии синтеза керамик является переход от микро- к наноструктурированным материалам. Наши исследования показали, что керамические материалы с размером зерна $R < 100$ нм имеют слабо стабилизированные границы. Уменьшение размера зерна, как правило, связано с уменьшением температуры и времени синтеза, что приводит к увеличению толщины, уменьшению плотности и ухудшению упругих характеристик межзеренного слоя и, как следствие, к ухудшению теплофизических свойств материала.

На рис.8 показаны зависимости $D(R)$ для стандартных керамик на базе Al_2O_3 и $ZrO_2:Y_2O_3$ [50], являющиеся продолжением зависимостей $D(R)$ на рис.2 в область меньших значений R . Резкий спад зависимости $D(R)$, соответ-

Табл.3. Результаты вычислений энергии решетки исходных монокристаллов и энергии решетки с двойником.

Кристалл	Твердость (ГПа)	Энергия решетки (табличная) (эВ)	Энергия решетки (расчетная) (эВ)	Энергия решетки с двойником (эВ)	Изменение энергии (%)	Энергия двойника (эВ)
$Lu_3Al_5O_{12}$	16.5	625.66	625.65	602.64	3.7	23.01
$Y_3Al_5O_{12}$	14	620.2	620.11	589.90	4.9	30.21
Lu_2O_3	9	142.2	139.98	135.82	3.0	4.16
Y_2O_3	8	133.4	131.42	122.67	6.7	8.75
MgO	6	41.2	41.38	41.13	0.6	0.25
LiF	1	10.56	10.61	10.46	1.4	0.15
NaF	0.65	9.46	9.43	9.35	0.9	0.08
NaCl	0.25	7.93	7.94	7.90	0.5	0.04

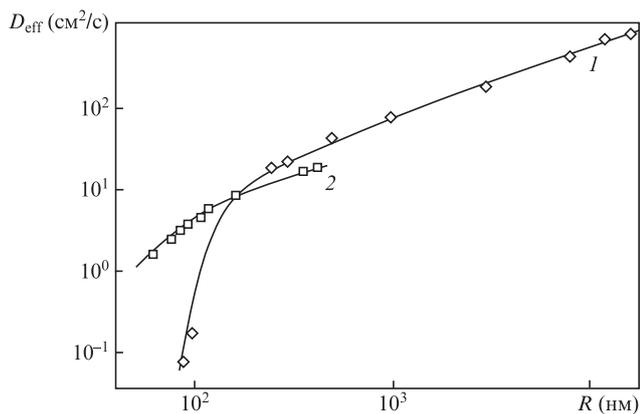


Рис. 8. Зависимости $D(R)$ для керамик на базе Al_2O_3 (1) и $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ (2).

ствующий значениям $qR \approx 20$, можно рассматривать как ограничение на размер зерна в диэлектрических оксидных керамиках, получаемых методом компактирования с последующим отжигом, с точки зрения оптимизации их теплофизических свойств. Этот спад можно рассматривать как начало правого крыла резонансного рассеяния фононов на зернах, что подтверждается фактом его сдвига в сторону меньших R в соответствии с различием в скоростях звука ($v_{\text{Al}_2\text{O}_3} > v_{\text{YSZ}}$). Реализовать условия $qR \sim 1$ и обнаружить «щель» в спектре фононов оказалось возможным в многофазной керамике на основе композита $\text{YSZ}:\text{Al}_2\text{O}_3$ [67], когда наряду с основной фракцией кристаллитов YSZ присутствует определенное количество (10%–15%) наноразмерной ($R = 20\text{--}40$ нм) метастабильной фазы Al_2O_3 .

Показано, что положение верхнего края щели в спектре фононов в значительной степени определяется упругими характеристиками межзеренного слоя, а наличие включений с характерным размером, меньшим, чем размер зерна основного материала керамики (поры, включения другой фазы), приводит к смещению щели в высокочастотную область фононного спектра.

5. Заключение

Таким образом, исследования кинетики фононов в области температур жидкого гелия являются чувствительным способом сравнительной оценки степени стабилизации границ между зёрнами в керамических материалах в зависимости от условий их компактирования и синтеза. Результаты оценки теплофизических свойств керамических материалов отражают средние по образцу данные об акустическом импедансе и структуре межзеренных границ. Процессы пластической деформации двойникованием в структуре зёрен позволяют улучшить теплофизические и оптические характеристики керамики.

Лучшее качество границ между зёрнами, отсутствие напряжений в структуре зёрен и их упорядочение, а следовательно, лучшие акустические, теплофизические и оптические свойства материала реализуются в керамике $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, синтезированной методом осаждения с использованием вакуумного спекания в отсутствие внешнего давления в условиях, когда основным механизмом пластической деформации, ответственным за формирование структуры керамики, является процесс двойникования, а средний размер зерна не превышает 1–2 мкм.

Акустическая прозрачность оксидной керамики $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с элементами двойникования в структуре в терагерцевом

диапазоне частот сопоставима с монокристаллами твердых растворов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$. Показано, что в области температур жидкого гелия отношение длины свободного пробега фононов к среднему размеру зерна (l/R) может составлять несколько сотен, что свидетельствует об естественной кристаллографической природе границ между зёрнами, отсутствии дефектов и связанных с ними напряжений в структуре зёрен.

В оксидных наноструктурированных керамиках проанализированы ограничения на размер зерна с точки зрения их теплофизических свойств, связанные с возможным резонансным рассеянием фононов. Возможность образования «щели» в спектре фононов в значительной степени определяется упругими свойствами межзеренного слоя, а наличие включений с характерным размером, меньшим, чем размер зерна основного материала керамики (поры, включения другой фазы), приводит к смещению щели в высокочастотную область фононного спектра.

Работа выполнена по планам фундаментальных исследований Института кристаллографии им. А.В.Шубникова и Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН при частичной поддержке гранта Президента РФ НШ-4732.2012.9, программы Президиума РАН «Экстремальные оптические поля и их приложения» и грантов РФФИ. Авторы также с благодарностью отмечают, что исследованные керамики были изготовлены Х.Яги (Н. Яги) и Т.Янагитани (Т. Yanagitani) в Konoshima Chemical Co. (Япония) и В.В.Кравченко и Ю.Л.Копыловым во Фрязинском филиале ИПЭ РАН.

- Lu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Akiyama Y., Kaminskii A.A. *J. Alloys Compd.*, **341**, 220 (2002).
- Ikesue A., Aung Y.I., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G. *Ann. Rev. Mat. Res.*, **36**, 397 (2006).
- Kaminskii A.A. *Laser. Photon Rev.*, **1**, 93 (2007).
- Taira T. *Rev. Laser Eng.*, **37**, 227 (2009).
- Sanghera J., Kim W., Villaiobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. *Materials*, **5**, 258 (2012).
- Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., Ikesue A., Dubinskii M. *Opt. Lett.*, **33**, 1524 (2008).
- Lu J., Bisson J.F., Takaichi K., Uematsu T., Shirakawa A., Musha M., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1101 (2003).
- Lu J., Murai T., Takaichi K., Uematsu T., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1277 (2001).
- Newburgh G.A., Sor-Daniels A., Michel A., Merkle L.D., Ikesue A., Dubinskii M. *Opt. Express*, **19**, 3604 (2011).
- Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., Newburgh G.A., Dubinskii M. *Laser Phys.*, **19**, 867 (2009).
- Sanamyan T., Simmons J., Dubinskii M. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 569 (2010).
- Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Shirakawa A., Musha M., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1373 (2001).
- Greskovich C., Chernoch J.P. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4599 (1973).
- Strohmaier S.G.P., Eichler H.J., Bisson J.-F., Yagi H., Takaichi K., Ueda K., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Laser Phys. Lett.*, **2**, 383 (2005).
- Ikesue A., Kinoshima T., Kamata K., Yoshida K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033 (1995).
- Lu J., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Gabler V., Eichler H.J., Kaminskii A.A. *Phys. Status Solidi A*, **189**, R11 (2002).
- Cheng X.J., Xu J.Q., Wang M.J., Jiang B.X., Zhang W.X., Pan Y.B. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 351 (2010).
- Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., Kupp E.P., Messing G.L., Dubinskii M. *Opt. Lett.*, **35**, 922 (2010).
- Zhang W.X., Pan Y.B., Zhou J., Liu W.B., Li J., Jiang B.X., Cheng X.J., Xu J.Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2434 (2009).
- Takaichi K., Yagi H., Lu J.K., Shirakawa A., Ueda K., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Phys. Status Solidi A*, **200**, R5 (2003).

21. Sato Y., Saikawa J., Shoji I., Taira T., Ikesue A. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S313 (2004).
22. Saikawa J., Sato Y., Taira T., Ikesue A. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1898 (2004).
23. Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Ueda K., Yagi H., Eichler H.J., Shirakawa A., Tokurakawa M., Rhee H., Takaichi K., Yanagitani T. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 671 (2009).
24. Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Ueda K., Takaichi K., Lu J., Shirakawa A., Yagi H., Yanagitani T., Eichler H.J., Rhee H. *Laser Phys. Lett.*, **2**, 30 (2005).
25. Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Shirakawa A., Musha M., Bisson J.F., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Laser Phys.*, **13**, 940 (2003).
26. Kaminskii A.A., Kurakawa H., Shirakawa A., Ueda K., Tanaka N., Becker P., Bohatý L., Akchurin M., Tokurakawa M., Kuretake S., Kintaka Y., Kageyama K., Takagi H. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 304 (2009).
27. Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Shirakawa A., Musha M., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4324 (2002).
28. Antipov O.L., Novikov A.A., Zakharov N.G., Zinoviev A.P. *Opt. Mater. Lett.*, **2**, 183 (2012).
29. Tokurakawa M., Takaichi K., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Hosokawa S., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Opt. Express*, **14**, 12832 (2006).
30. Xu C.W., Luo D.W., Zhang J., Yang H., Qin X.P., Tan W.D., Tang D.Y. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 30 (2012).
31. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh. *Opt. Lett.*, **33**, 521 (2008).
32. Basiev T.T., Konyushkin V.A., Konyushkin D.V., Doroshenko M.E., Huber G., Reichert F., Hansen N.O., Fechner M. *Opt. Mater. Express*, **1**, 1511 (2011).
33. Basiev T.T., Doroshenko M.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V. *Opt. Lett.*, **35** (23), 4009 (2010).
34. Aklyama J., Sato Y., Taira T. *Appl. Phys. Express*, **4**, 022703 (2011).
35. Каминский А.А., Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Такаичи К., Ширикава А., Яги Х., Янагитани Т., Уеда К. *Кристаллография*, **50**, 935 (2005).
36. Taira T., Ikesue A., Yoshida K., in *Adv. Solid-State Lasers OSA TOPS*, **19**, 430 (1998).
37. Lu J., Prabhu M., Xu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3707 (2000).
38. Lu J., Murai T., Uematsu T., Misawa K., Prabhu M., Xu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A., Kudryashov A. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3586 (2001).
39. Lu J., Murai T., Takaichi K., Misawa K., Prabhu M., Xu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kudryashov A., Kaminskii A.A. *Laser Phys.*, **11**, 1053 (2001).
40. Sekita M., Hanada H., Yanagitani T., Shirasaki S. *J. Appl. Phys.*, **67**, 453 (1990).
41. Yanagitani T., Yagi H., Ichikawa M. Japanese Patent 10-101333 (1998); Yanagitani T., Yagi H., Hiro Y. Japanese Patent 10-101411 (1998).
42. Clarke D.R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1), 15 (1987).
43. Ernst P., Kienzle O., Rühle M. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19** (6–7), 665 (1999).
44. Von Gutfeld R.J., Nethercot Jr. A.H. *Phys. Rev. Lett.*, **12** (23), 641 (1964).
45. Левинсон И.Б. *ЖЭТФ*, **79** (10), 1394 (1980).
46. Ivanov S.N., Khazanov E.N., Paszkiewicz T., Wilczynski M., Taranov A.V. *Z. Phys. B*, **99** (4), 535 (1996).
47. Yagi H., Yanagitani T., Numazawa T., Ueda K. *Ceramics International*, **33**, 711 (2007).
48. Иванов С.Н., Козорезов А.Г., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. *ЖЭТФ*, **102** (8), 600 (1992).
49. Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. *ЖЭТФ*, **119** (3), 546 (2001).
50. Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л. *ЖЭТФ*, **129** (1), 131 (2006).
51. Иванов В.В., Иванов С.Н., Кайгородов А.С., Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Хрустов В.Р. *Неорганические материалы*, **43** (12), 1515 (2007).
52. Иванов В.В., Иванов С.Н., Карбань О.В. Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Хрустов В.Р. *Неорганические материалы*, **40** (11), 1400 (2004).
53. Барабаненков Ю.Н., Иванов С.Н., Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Яги Х., Янагитани Т., Такаичи К., Лю Дж., Биссон Дж.-Ф., Ширикава А., Уеда К., Каминский А.А. *Письма в ЖЭТФ*, **79** (7), 421 (2004).
54. Каган В.Д., Суслов А.В. *ФТТ*, **36** (9), 2672 (1994).
55. Каплянский А.А., Мельников М.Б., Феофилов С.Н. *ФТТ*, **38** (5), 1434 (1996).
56. Таранов А.В., Хазанов Е.Н. *ЖЭТФ*, **134** (9), 595 (2008).
57. Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Ueda K., Takaichi K., Shirakawa A., Ivanov S.N., Khazanov E.N., Taranov A.V., Yagi H., Yanagitani T. *Laser Phys. Lett.*, **3** (8), 375 (2006).
58. Акчурин М.Ш., Закалюкин Р.М. *Кристаллография*, **51** (6), 1059 (2006).
59. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. *ДАН*, **415** (3), 322 (2007).
60. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Каминский А.А., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. *ЖЭТФ*, **135** (1), 93 (2009).
61. Соловьева А.Е. *Неорганические материалы*, **21** (5), 808 (1985).
62. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Каминский А.А. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **9**, 78 (2006).
63. Акчурин М.Ш., Галиулин Р.В. *Кристаллография*, **43** (3), 493 (1998).
64. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Купенко И.И., Яги Х., Уеда К., Ширикава А., Каминский А.А. *ДАН*, **441** (6), 743 (2011).
65. Акчурин М.Ш., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. *Докл. РАН* (2012) (в печати).
66. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Гайнутдинов Р.В., Акчурин М.Ш., Басиев Т.Т., Конюшкин В.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В. *ЖЭТФ*, **137** (6), 1126 (2010).
67. Иванов В.В., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. *ЖЭТФ*, **133** (2), 339 (2008).