

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЙЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФОНОНОВ ($\lambda_{ph} = 10\text{--}50$ нм) В НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ YSZ + Al₂O₃

В. В. Иванов^a, Е. И. Саламатов^b, А. В. Таранов^c, Е. Н. Хазанов^{c}*

^a *Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия*

^b *Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук
426000, Ижевск, Россия*

^c *Институт радиотехники и электроники Российской академии наук
125009, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 мая 2007 г.

Изучены особенности транспорта слабонеравновесных тепловых фононов ($\lambda_{ph} = 10\text{--}50$ нм) в нанодисперсных керамиках по мере перехода структуры от микро- к нанодисперсным размерам. На основе модели случайно распределенных в пространстве сферических оболочек, моделирующих межзеренные границы, упругие свойства которых отличны от упругих свойств зерна, изучены особенности фононного спектра в области длин волн $\lambda_{ph} \sim R_g$. Проанализированы условия, приводящие к возникновению щели в фононном спектре нанодисперсных материалов. Показано, что положение верхнего края щели в спектре фононов в значительной степени определяется структурой межфазных границ, а наличие включений с характерным размером, меньшим, чем размер зерна основного материала керамики (поры, включения других фаз), приводит к смещению щели в высокочастотную область фононного спектра. В многофазных керамиках на основе композитов YSZ + 14.3% Al₂O₃ измерены температурные зависимости коэффициента диффузии неравновесных фононов в области верхнего края щели фононного спектра исследуемого материала.

PACS: 61.46.-w

1. ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы с нанометровым размером зерна обладают комплексом высоких механических и функциональных свойств, что открывает перспективу их широкого практического применения. Одним из эффективных методов исследования таких систем является метод фононной спектроскопии (метод тепловых импульсов), основанный на анализе временной зависимости распространения импульса слабонеравновесных фононов при гелиевых температурах [1]. При таких температурах длины волн инжектированных фононов составляют 10–50 нм, что может быть сравнимо с различными фрагментами структуры

керамики (зерна, поры, межзеренные границы). Для адекватной интерпретации экспериментальных данных требуется создание теоретической модели, описывающей транспорт неравновесных фононов (НФ) в наноструктурных керамических материалах, что затруднено отсутствием в таких системах трансляционной симметрии. В работе [1] была показана возможность исследования структуры межзеренных границ в плотной диэлектрической керамике для модели изотропного материала, в которой с помощью метода акустического согласования рассчитывалось рассеяние фонона при прохождении плоской границы между слоями. Предположение о плоской границе (радиус кривизны R стремится к бесконечности) указывает на то, что модель применима только

*E-mail: khazanov@cplire.ru

для крупнозернистых керамик. И в самом деле, в рамках этой модели нельзя описать наблюдаемый в эксперименте «завал» линейной зависимости коэффициента диффузии фононов от размера зерна, $D(R_g)$, при приближении среднего размера зерна керамики к длине волны инжектируемых фононов [2]. Для того чтобы учесть конечную кривизну границы в работах [3, 4], в качестве межзеренных областей были рассмотрены случайно распределенные в пространстве сферические оболочки, упругие свойства которых отличны от упругих свойств зерен. Оказалось, что при определенных параметрах задачи, приводящих к резонансному рассеянию фононов на этих оболочках, в области длин волн $\lambda \sim R_g$ в фоновом спектре такой системы появляется щель, которая и может быть ответственна за наблюдаемый эффект.

В случае многофазных и пористых керамик эффективный параметр периодичности и, следовательно, положение щели сложным образом зависят от размера и концентрации дефектов. Можно надеяться, что метод синтеза керамик позволит создавать на основе неупорядоченной среды фононные кристаллы с эффективным параметром периодичности, определяемым средним размером зерна, который является технологически контролируемым параметром при производстве компактов. В данной работе на основе анализа экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициента диффузии слабонеравновесных тепловых фононов в области гелиевых температур исследуются особенности фононного спектра однофазных и многофазных керамик в рамках модели, построенной на основе решения задачи рассеяния фононов на случайно распределенных в пространстве дефектах — сферических центрах рассеяния различной природы.

2. МОДЕЛЬ

Рассмотрена упругая среда плотностью ρ_0 , упругие свойства которой описываются одним модулем упругости K_0 (скалярная модель) с законом дисперсии фононов всех поляризаций $\omega(q) = v_0 q$ ($v_0^2 = K_0/\rho_0$). В качестве основных центров рассеяния рассмотрены сферические оболочки с внешним радиусом R_g , толщиной d ($d/R_g \ll 1$) и упругими параметрами v_1, ρ_1 ($K_1 = v_1^2 \rho_1$), моделирующие межзеренные границы. Материал внутри оболочки и вне ее моделируют зерна керамики. В случае многофазных керамик упругие параметры материала внутри оболочки (v_2, ρ_2) могут отличаться от параметров материала основных зерен (матрицы). Функция Грина волны, распространяющейся в неупорядоченной среде, в скалярной модели имеет вид

$$G(q, \omega) = \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(q) - \Sigma(\omega, q)}, \quad (1)$$

где $\Sigma(\omega, q)$ — собственно-энергетическая часть, обусловленная процессами упругого рассеяния фононов на неоднородностях. В данной работе ограничимся линейным по концентрации центров рассеяния приближением, в котором $\Sigma(\omega, q) = ct_g(\omega)$, где c — относительная концентрация центров рассеяния, $t_g(\omega)$ — диагональный элемент одноцентровой матрицы рассеяния. Для нахождения $t_g(x)$ решалась стандартная задача о рассеянии плоской волны на сферическом включении. В результате вычислений было получено следующее выражение:

$$t_g(x) = \frac{6xv_0^2}{R_g^2} \sum (2l + 1)a_l, \quad (2)$$

$$a_l = \frac{m_1^2 \mu_2 A_l j_{l_0} - m_1 \mu_1 (m_2 j_{l_0} B_l + \mu_2 j_{l_0}' C_l) + \mu_1^2 m_2 j_{l_0}' D_l}{m_1^2 \mu_2 A_l h_{l_0} - m_1 \mu_1 (m_2 h_{l_0} B_l + \mu_2 h_{l_0}' C_l) + \mu_1^2 m_2 h_{l_0}' D_l}. \quad (3)$$

$$A_l = j_{l_3}(h_{l_1}' j_{l_2}' - j_{l_1}' h_{l_2}'), \quad B_l = j_{l_3}'(h_{l_1}' j_{l_2} - j_{l_1} h_{l_2}'),$$

$$C_l = j_{l_3}(h_{l_1} j_{l_2}' - j_{l_1} h_{l_2}'), \quad D_l = j_{l_3}'(h_{l_1} j_{l_2} - j_{l_1}' h_{l_2}').$$

Здесь $x = qR_g$, $m_s = v_0/v_s$, $\mu_s = \rho_s/\rho_0$ ($s = 1, 2$), $j_{l_i}, h_{l_i}, j_{l_i}', h_{l_i}'$ — сферические функции Бесселя и Генкеля порядка l и их производные, взятые при аргументах i : $i = 0 - qR_g$, $i = 1 - m_1 qR_g$, $i = 2 - m_1 q(R_g - d)$, $i = 3 - m_2 q(R_g - d)$. Выражения (2), (3) имеют общий вид и в пределе $d = 0$ применимы и для сферического включения.

Для коэффициента диффузии фононов с функцией Грина (1) имеем [5]

$$D(x, R_g) = \frac{2v_0^3}{R_g \Phi} \frac{x}{c \text{Im}t(x)}, \quad (4)$$

где c — относительная концентрация центров рассеяния, $\Phi = \partial \ln(x^2 + c \text{Re}t_g(x))/\partial \ln x^2$. Появление этого множителя в выражении для коэффициента диффузии связано с перенормировкой закона дисперсии фононов в присутствии центров рассеяния. Закон дисперсии фононов ω^* , распространяющихся в неоднородной среде, находится из условия

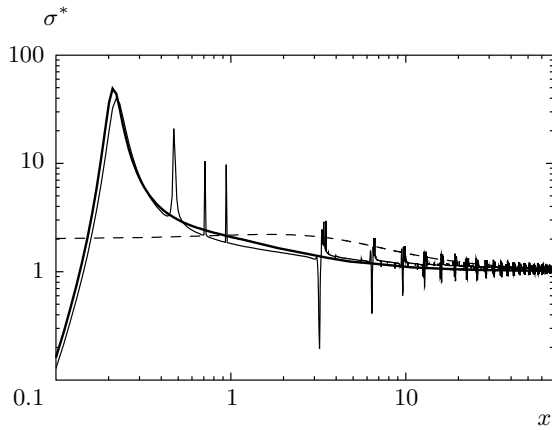


Рис. 1. Нормированное сечение рассеяния при $d = 0.2$, $v_1 = 0.2$, $\rho_1 = 0.2$ ($x_r \approx 0.2$), рассчитанное с помощью выражений (2), (3) (тонкая линия), и его аппроксимация (7) (жирные линии). Штриховая кривая относится к сечению рассеяния на порах с $R_p = 0.25$, $c_p = 0.1$

$$\omega^2(q) - \omega^{*2} - c \operatorname{Re} t(\omega^{*2}) = 0. \quad (5)$$

В ряде работ [5–7] показано, что резонансное рассеяние длинноволновых фононов приводит к существенной перестройке фононного спектра и при достаточной концентрации дефектов появлению в законе дисперсии акустических фононов запрещенной зоны в области низких частот. Для выявления условий возникновения резонансного рассеяния на сферических оболочках было аналитически проанализировано выражение для нулевой гармоники из формулы (2), дающей основной вклад в матрицу рассеяния при малых частотах. Показано, что резонансное рассеяние на сферических оболочках возможно при выполнении условия $K_1/K_0 \ll 1$. Оставляя только вклад от нулевой гармоники в матрице рассеяния для безразмерного сечения рассеяния

$$\sigma^*(x) = \frac{\sigma(x)}{2\pi R_g^2} = \operatorname{Im} \frac{t_g(x) R_g^2}{3xv_0^2}, \quad (6)$$

получаем

$$\sigma^* = \frac{2x + (\Gamma x^3)}{x^2 - x_r^2 - i\Gamma x^3}, \quad (7)$$

где

$$x_r = \sqrt{K_1 R_g / K_0 d} \quad (7a)$$

— резонансная частота, Γ — ширина резонанса, а слагаемое в числителе, заключенное в скобки, обеспечивает «сшивку» резонансного рассеяния с геометрическим ($\sigma^* = 1$) при больших x .

Безразмерное сечение рассеяния, рассчитанное по формуле (7) и с использованием выражений (2), (3), представлено на рис. 1. Из рисунка следует, что приближение (7), сохраняя общий вид зависимости $\sigma^*(x)$, не учитывает резонансы более высоких порядков, которые для $x > 1$ вырождаются в резонансы, соответствующие рассеянию фононов на плоских межзеренных границах при частотах $x_l = l\pi v_1 R_g / v_0 d$, что отражает содержание модели [1] при нормальных углах падения неравновесных фононов. В данном разделе для получения полезных аналитических выражений будем пользоваться приближением (7) и безразмерными единицами, полагая $R_g = v_0 = \rho_0 = 1$. Кроме того, рассмотрим случай однофазной керамики $v_0/v_2 = \rho_2/\rho_0 = 1$.

Анализ фононного спектра неупорядоченных систем при резонансном рассеянии фононов на дефектах был подробно проведен в работах [5–7]. Показано, что при достаточной концентрации дефектов в этом случае наблюдается кроссовое расщепление акустической фононной ветви и в фононном спектре появляется щель — область частот, при которых фононы не могут распространяться. Согласно работе [5], нижняя (bot) и верхняя (top) границы этой щели определяются выражениями

$$\begin{aligned} \omega_{bot} &\approx \omega_r, \\ \omega_{top} &\approx \sqrt{\omega_r^2 + A(n)}, \end{aligned}$$

где ω_r — резонансная частота рассеяния, $A(n)$ зависит от концентрации центров рассеяния и определяется параметром решетки эффективного идеального кристалла, т. е. фононный спектр неупорядоченной системы подобен спектру фононного кристалла с параметром периодичности, определяемой концентрацией сферических центров рассеяния различной природы, и соответствующими частотами брэгговских отражений, вблизи которых могут появляться запрещенные зоны.

В нашем случае перенормированный закон дисперсии фононов в пределе $\Gamma \rightarrow 0$ имеет вид [3, 5]

$$x^{*2} = x^2 + x_r^2 + 6c_g \pm \sqrt{(x^2 + x_r^2 + 6c_g)^2 - 4x_r^2 x^2}, \quad (8)$$

где c_g — объемная доля сфер радиуса R_g . Отсюда для границ запрещенной зоны получаем

$$x_{bot,g} \approx x_r, \quad x_{top,g} \approx \sqrt{x_r^2 + 6c_g}. \quad (9)$$

Закон дисперсии фононов, рассчитанный по формуле (8) с использованием выражений (2), (3), представлен на рис. 2.

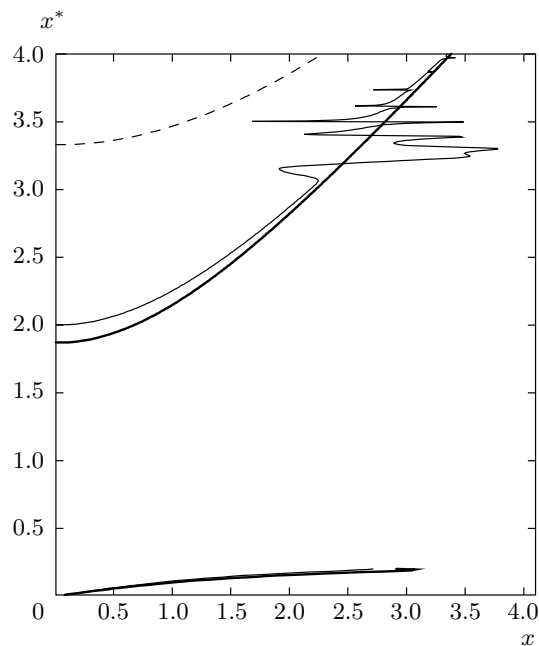


Рис. 2. Закон дисперсии фононов при тех же значениях параметров, что и на рис. 1

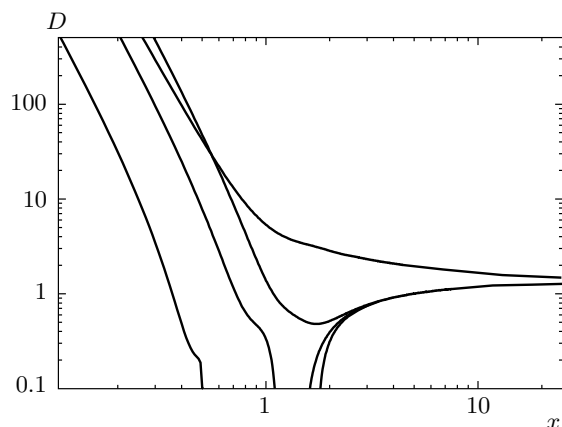


Рис. 3. Коэффициент диффузии $D(x)$, рассчитанный при $c_g = 0.5$ для различных значений резонансной частоты: снизу вверх $x_r = 0.5; 1.0; 1.5$. Верхняя кривая — случай абсолютно твердых сфер

После сделанных упрощений нетрудно сделать формальный анализ частотного поведения коэффициента диффузии от положения двух оставшихся модельных параметров — резонансного уровня x_r и концентрации дефектов c_g . Значение параметра x_r определяется размерными и упругими свойствами оболочек. Согласно выражению (7a), резонансное рассеяние на оболочках возможно только в «плохой» керамике с толстыми рыхлыми границами, и

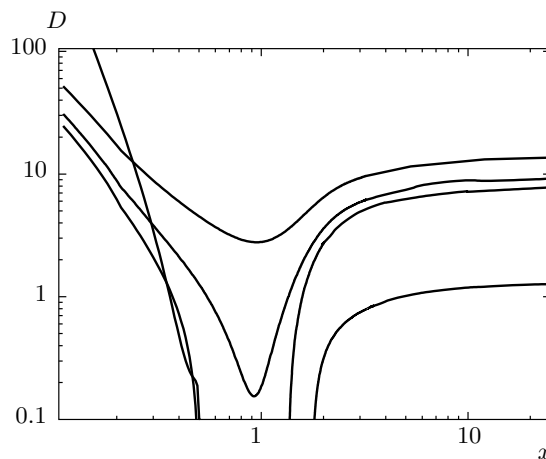


Рис. 4. Коэффициент диффузии $D(x)$, рассчитанный при $x_r = 0.5$ для различных значений концентрации. Сверху вниз $c_g = 0.2; 0.35; 0.4; 0.5$

следует ожидать, что при высоких температурах спекания, приводящих к стабилизации границ, резонансное рассеяние наблюдаться не будет. Здесь c_g определяет объемную долю зерен с резонансными оболочками и является модельным параметром. На рис. 3, 4 представлены зависимости $D(x)$ при различных значениях этих параметров. Для всех кривых при малых значениях x наблюдается рэлеевское рассеяние $D \sim 1/q^4$, при больших — геометрическое рассеяние

$$D = l_{tr}v_0, \quad l_{tr} = 2R_g/3c_g. \quad (10)$$

Заметим, что асимптотика (10) справедлива и для нерезонансных оболочек. В промежуточной области, $x \sim 1$, при малых значениях x_r (больших c_g) возникает щель с границами, определенными формулами (9), которая с ростом x_r (уменьшением c_g) становится минимумом. Верхняя кривая на рис. 3, вычисленная с использованием выражений (2), (3), относится к системе, содержащей абсолютно твердые сферы (хорошо стабилизированные границы). В этом случае щель при переходе от рэлеевского рассеяния к геометрическому отсутствует.

Из рис. 3, 4 следует, что в области x порядка единицы при изменении упругих параметров граничного слоя керамики, определяющих x_r , или концентрации центров рассеяния в поведении коэффициента диффузии фононов могут наблюдаться качественные изменения, включая непрозрачность объекта для фононов и изменение знака производной $\partial D/\partial T$.

В керамиках, наряду с границами зерен, эффек-

тивными центрами рассеяния являются поры. Существует аналог такой ситуации в решеточной модели — примесный атом замещения с бесконечно большой массой [5]. В используемом приближении матрица рассеяния формально совпадает с резонансной (7) при $x_r = 0$. При этом нижняя граница щели равна нулю, а верхняя $x_{top,p} = \sqrt{6c_p} R_g/R_p$ (c_p , R_p — объемная доля пор и их радиус). Безразмерное сечение рассеяния и закон дисперсии фононов для системы с порами изображены на рис. 1, 2 штриховыми линиями.

Остановимся более подробно на случае, когда рассеяние фононов происходит и на оболочках, и на порах, оставаясь в линейном по концентрации приближении

$$\Sigma = c_g t_g + c_p t_p.$$

В режиме геометрического рассеяния ($x \gg 1$), когда множитель Φ из формулы (4) стремится к единице, транспортная длина удовлетворяет правилу Матиссена

$$l_{tr} = \frac{l_p l_g}{l_p + l_g} = \frac{2}{3} \frac{R_g R_p}{c_g R_p + c_p R_g}. \quad (11)$$

В области $x \sim 1$ возникают интерференционные поправки из-за того, что множитель Φ также аддитивен по концентрации, и верхняя граница запрещенной области распространяется от нуля до частоты

$$x_{top}^2 = \frac{1}{2} \left(x_{top,g}^2 + x_{top,p}^2 + \left(\sqrt{(x_{top,g}^2 + x_{top,p}^2)^2 - 4x_r^2 x_{top,p}^2} \right)^{1/2} \right).$$

Понятно, что аналогичные результаты будут получаться при наличии других центров рассеяния. Принципиально важным является то, что включения с меньшим характерным размером, чем размер зерна $R_g/R_p > 1$, могут играть значительную роль даже при небольших концентрациях, смещая щель (или минимум) в более высокочастотную область.

Формирование запрещенной области в фононном спектре материала при наличии в системе нескольких различных центров рассеяния более подробно рассмотрено ниже (см. рис. 10) на конкретном примере.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методика эксперимента и анализ распространения НФ в керамических материалах изложены в работе [1]. В данной работе исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные полированные

пластинки толщиной 0.1–1 мм и площадью около 0.5 см². На противоположные грани образцов методом термического напыления в вакууме наносились пленки инжектора фононов из золота и детектора (олово). Эксперименты проводились в жидком гелии в диапазоне температур 1.5–3.8 К. Изменение температуры осуществлялось методом откачки паров гелия. Точность измерений температуры была не хуже 10⁻³ К. Рабочая точка болометра смещалась благодаря наложению слабого магнитного поля. Измеряемой в эксперименте величиной являлось время прихода на детектор (болометр) максимума диффузионного сигнала t_m НФ, инжектированных из пленки металла, расположенной на противоположной грани образца и нагреваемой коротким (10⁻⁷с) импульсом тока до температуры T_h , $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$ (T_0 — температура термостата). Такой подход позволял, считая $T_h \approx T_0$ и меняя температуру термостата, получить температурную зависимость $t_m(T)$. Режим диффузии контролировался по соответствию зависимости $t_m(L) \sim L^2$.

Для «плоской» геометрии источника

$$t_m(T) = L^2/2D, \quad (12)$$

где L — размер образца в направлении потока фононов, D — эффективный коэффициент диффузии фононов.

На рис. 5 из работы [2] приведены зависимости $D(R)$ при $T = 3.8$ К для двух типов керамик — Al_2O_3 и твердого раствора $ZrO_2 : Y_2O_3$ (YSZ). В обоих случаях резкий спад зависимости $D(R)$ наступает при $qR \sim 20$ (для Al_2O_3 имеем $v = 7.4 \cdot 10^5$ см/с, для YSZ — $v = 4.33 \cdot 10^5$ см/с), что свидетельствует о начале эффективного рассеяния НФ на зернах керамики при $R \sim 100$ нм.

Согласно изложенной выше модели, наличие «щели» в спектре фононов предполагает возможность реализации параметра $qR \sim 1$, т.е. при $q \sim 10^6$ см⁻¹ размер зерна должен составлять 10–20 нм.

Реальное отсутствие на сегодняшний день подобных однофазных наноструктурных керамик на основе указанных оксидов не исключает создание на их основе композитов, когда наряду с основной фракцией стабильных зерен (кристаллитов) присутствует определенное количество наноструктурной фазы другого материала. Синтез подобных композитов YSZ + Al_2O_3 был реализован в работе [8].

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

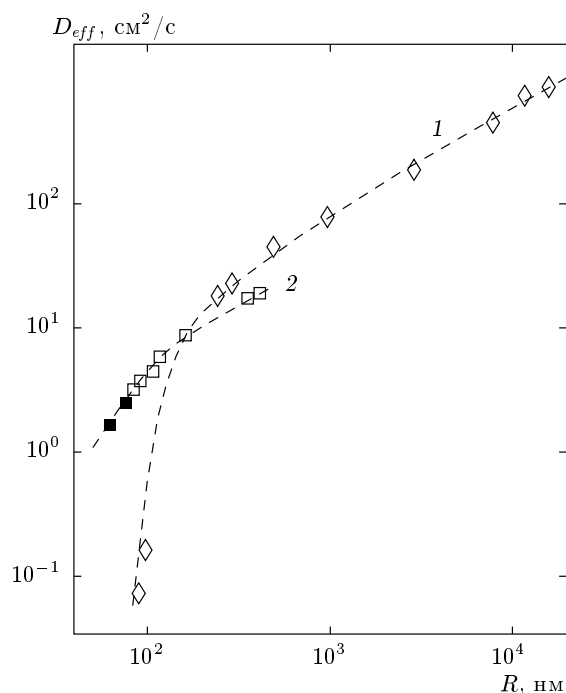


Рис. 5. Зависимость величины эффективного коэффициента диффузии фононов от среднего размера зерен при $T = 3.8$ К для образцов керамики Al_2O_3 (1) и YSZ (2). Черные квадраты соответствуют образцам YSZ № 236, 798

плотную α -фазу Al_2O_3 ($\rho = 3.97$ г/см³), что приводит к образованию наноразмерных усадочных пор, количество которых связано с содержанием метастабильной фазы Al_2O_3 . Наличие дополнительных наноразмерных центров рассеяния (метастабильная фаза корунда, усадочные поры) даже в сравнительно небольших концентрациях может приводить, как было показано выше, к существенной перестройке спектра фононов — образованию щели и смещению ее верхней границы в область более высоких частот.

Наряду с образцами композитов 9.8% YSZ + 14.3% Al_2O_3 исследовались образцы однофазной керамики 9.8% YSZ (образцы № 712, 713, 720, 721), синтезированные при тех же температурах T_s . Параметры исследованных в работе образцов представлены в табл. 1. Там же приведены параметры образцов YSZ № 236 и 798 из другой серии, стабилизированных 2.8% и 4.1% Y_2O_3 , но с меньшим размером зерна R_g .

Метод прессования, технологический маршрут обжига, исследования микроструктуры и фазового состава образцов подробно описаны в работе [8].

На рис. 6 представлена зависимость $D(T_s)$ при $T = 3.8$ К для образцов 9.8% YSZ. Отсутствие нано-

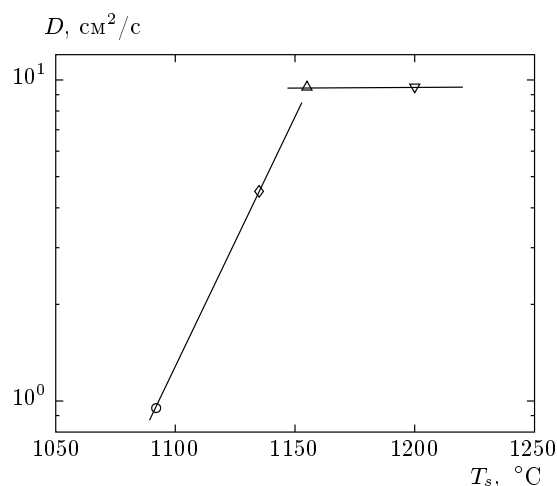


Рис. 6. Зависимость $D(T_s)$ при $T = 3.8$ К для образцов 9.8% YSZ: \circ соответствует образцу № 721, \diamond — № 713, \triangle — № 712, ∇ — № 720

структурных фрагментов в данных образцах (кроме межзеренных границ), значительный средний размер зерен $R_g > 100$ нм, соответствующий линейному участку зависимости $D(R)$ на рис. 5 (кроме образца № 721, синтезированного при $T_s = 1092$ °C), а также значение отношения $l_{tr}/R_g \geq 1$ свидетельствуют в пользу того, что рассеяние НФ определяется в основном структурой межзеренных границ, стабилизация которых происходит по мере роста T_s . Кроме того, на рис. 6 видно, что при $T_s \geq 1155$ °C границы между зернами фазы YSZ уже хорошо стабилизированы, т. е. рассеяние НФ на границах не зависит от T_s .

На рис. 7 представлены результаты измерений температурных зависимостей времени прихода максимума сигнала НФ, нормированного на L^2 , в образцах композитов 9.8% YSZ + 14.3% Al_2O_3 и их спутников — образцах кубического оксида 9.8% YSZ при трех T_s . Характер зависимости $t_m(T)$ в композитах различается как по абсолютным значениям, так и по знаку ($\partial t_m/\partial T$), даже когда границы между зернами основной фазы YSZ уже достаточно хорошо стабилизированы (образцы № 769, 776). Для всех образцов однофазных керамик YSZ $\partial t_m/\partial T > 0$.

Сначала сопоставим с рассмотренной выше теорией температурные зависимости коэффициента диффузии НФ $D(T) \sim 1/t_m$ в однофазных образцах керамики YSZ (рис. 8). Наряду с образцами № 712, 720 с близким размером зерен и характером стабилизации границ, для которых выполняются условия $qR \gg 1$ и $l_{tr}/R_g \gg 1$, т. е. рассеяние НФ определяется в основном межзеренными границами [2], рас-

Таблица 1

№ образца	$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$R, \text{ нм}$	$L, 10^{-2} \text{ см}$	Содержание фаз Al_2O_3	
					α -фаза, вес. %	$(\delta + \gamma)$ -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
236	1100	6.1	63	4.2	0	0
798	1150	6.1	78	3.8	0	0

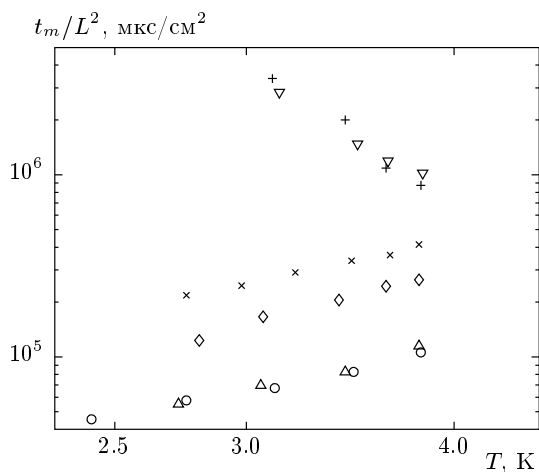


Рис. 7. Температурные зависимости величины t_m/L^2 для образцов из табл. 1: \circ соответствует образцу № 712, \triangle — № 720, ∇ — № 769, \times — № 776, $+$ — № 775, \diamond — № 713

смотрим однофазные образцы № 236 и 798 с меньшими значениями R_g (черные квадраты на кривой 2 рис. 5). Вид экспериментальных зависимостей для двух последних образцов с $\partial t_m/\partial T < 0$ соответствует теоретическому поведению справа от минимума (см. рис. 3, 4). При этом увеличение размера зерна при переходе к более высокой температуре T_s (образец № 798) недостаточно, чтобы объяснить возрастание абсолютного значения коэффициента диффузии в 2 раза по сравнению с образцом № 236. Естественно предположить (и это следует из расчета с использованием выражений (2), (3)), что характер рассея-

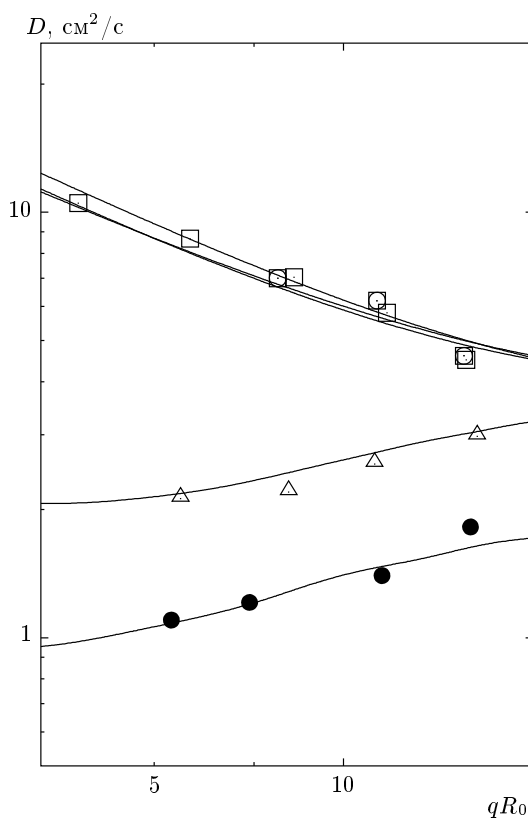


Рис. 8. Коэффициент диффузии $D(x)$ однофазных керамик ($R_0 = 100 \text{ нм}$); \square соответствует образцу № 712, \circ — № 720, \bullet — № 236, \triangle — № 798

Таблица 2

№ образца	$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	c_g	$R_g, \text{ нм}$	v_g/v_b	ρ_g/ρ_b	$d, \text{ нм}$
712	1155	0.74	135	1.5	2	2.5
720	1200	0.74	132	2	2	1
236	1100	0.74	63	2	1.75	6.5
798	1150	0.5	78	2	1.75	4.5

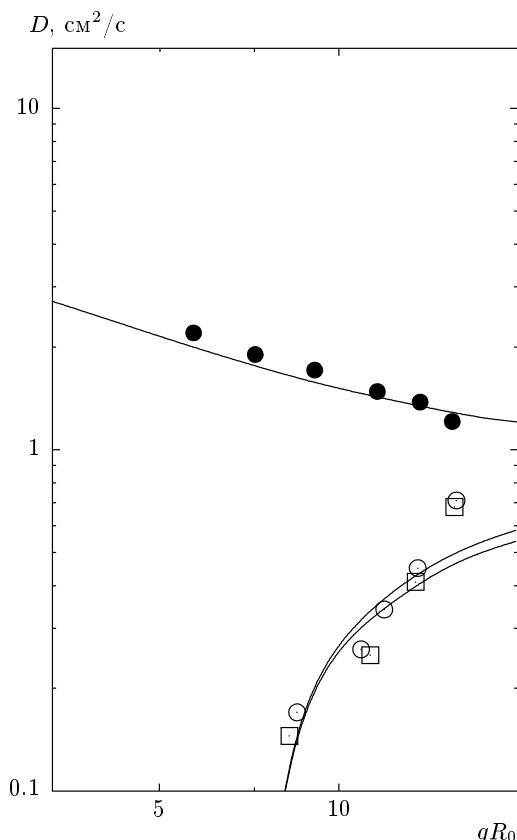


Рис. 9. Коэффициент диффузии $D(x)$ композитов ($R_0 = 100 \text{ нм}$); \square соответствует образцу № 775, \circ — № 769, \bullet — № 776

ния НФ определяется не только значением R_g , но и уменьшением концентрации центров резонансного рассеяния ($c_g = 0.5$). Полученные результаты по толщине межзеренных границ (см. табл. 2) отличаются, но не противоречат оценкам, приведенным в работе [2] для однофазных керамик YSZ, сделанным согласно модели [1], которая не учитывает конечной кривизны реальных зерен.

Характер зависимости $D(T)$ (рис. 9) в композитах 9.8% YSZ + 14.3% Al_2O_3 отличается как по абсолютным значениям, так и температурной за-

висимости $D(T)$ от образцов YSZ. Это связано с тем, что в этих системах наряду с зернами матрицы YSZ присутствуют другие наноразмерные дефекты — зерна метастабильной фазы Al_2O_3 и поры. В работе [9] показано, что рост частиц метастабильных фаз Al_2O_3 в матрице кубического оксида замедлен и при $T_s < 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ размеры частиц метастабильной фазы не превышают 20–40 нм. В то же время в области температур $T_s = 1100\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается наибольшая динамика в формировании фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая сопровождается усадкой с образованием наноразмерных усадочных пор, которые растут по мере роста T_s . Сформировавшиеся зерна α -фазы при $T_s = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ имели размер $R = 80 \text{ нм}$. Таким образом, картину формирования структуры композитов 9.8% YSZ + 14.3% Al_2O_3 , синтезированных при $T_s = 1140\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$, можно представить следующим образом. В матрице, состоящей из зерен (кристаллитов) кубической фазы YSZ с $R \geq 100 \text{ нм}$, находятся наноразмерные фрагменты метастабильных фаз Al_2O_3 , которые при увеличении T_s частично преобразуются в α -фазу Al_2O_3 , испытывая при этом усадку, что приводит к образованию наноразмерных усадочных пор, локализованных рядом с зернами Al_2O_3 и увеличивающих свой размер по мере роста T_s . Увеличение температуры отжига до $T_s = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации наноструктурных дефектов, активно рассеивающих неравновесные фононы. Поэтому наблюдаемый на рис. 9 резкий характер зависимости $D(T)$ с производной $\partial D/\partial T > 0$, соответствующей верхнему краю щели фононного спектра в образцах № 775, 789, для образца № 776, синтезированного при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, трансформируется в зависимость с $\partial D/\partial T < 0$, а рассеяние НФ в нем начинает контролироваться преимущественно межзеренными границами как в образцах № 712, 720.

Наличие нанодисперсных включений в многофазных керамиках приводит к образованию щели в фононном спектре, что обусловлено резонансным рассеянием фононов на этих дефектах. Формирование щели в фононном спектре образцов № 775, 769 поясняет рис. 10, на котором для конкретных параметров образца № 775 показаны коэффициенты диффузии, обусловленные отдельными дефектами — порами ($c_g = c_i = 0, c_p = 0.05$), оболочками ($c_g = 0.74, c_i = c_p = 0$), оболочками вокруг метастабильных фаз Al_2O_3 ($c_g = c_p = 0, c_i = 0.21$) и также общий коэффициент диффузии для образца № 775.

Эволюция параметров композиционной керамики при повышении температуры спекания отражена в табл. 3. Как следует из этой таблицы, для со-

Таблица 3

№ образца	$T_s, ^\circ\text{C}$	$R_g, \text{нм}$	$R_p, \text{нм}$	$R_i, \text{нм}$	v_g/v_b	ρ_g/ρ_b	$d_b, \text{нм}$	v_g/v_{bi}	ρ_g/ρ_{bi}	$d_{bi}, \text{нм}$
775	1140	92	11.5	20	2.5	2.5	8	3	3	6
769	1155	64	15	20	2.5	2.5	8	3	3	5
776	1200	84	50	45	2.25	2.25	4	2.25	2.25	4

Примечание: $v_g, (\rho_g)$ — скорость (плотность) в зерне YSZ. Индекс «b» — граница вокруг зерен YSZ, «bi» — граница вокруг зерен корунда.

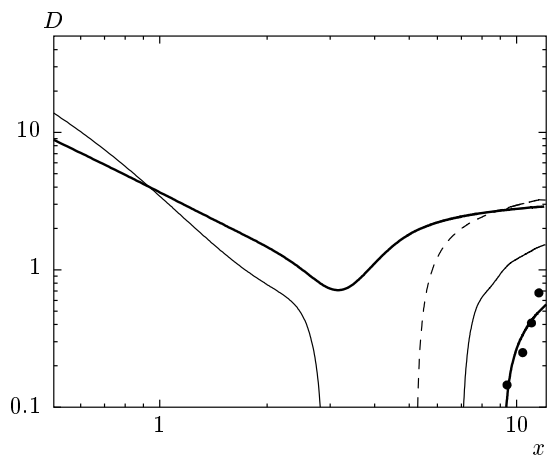


Рис. 10. Коэффициент диффузии, связанный с порами (штриховая линия), оболочками (полуштриховая), оболочками вокруг зерен Al_2O_3 (тонкая) и общий коэффициент диффузии (жирная линия) для образца № 775

поставления экспериментальных зависимостей $D(T)$ для исследованных в работе образцов с теорией требуется достаточно большое количество параметров. Поэтому полагалось, что объемная доля различных фаз не изменялась от образца к образцу: $c_g = 0.74$, $c_i = 0.21$, $c_p = 0.05$. Радиусы зерен матрицы (R_g), фаз Al_2O_3 (R_i) и пор (R_p) определялись из независимых экспериментов [8]. Остальные параметры определялись путем подгонки вычисленных кривых к экспериментальным зависимостям. В случае щели или минимума на кривой $D(x)$ (образцы № 775, 769, 236, 798) основным параметром задачи становится значение x_r из выражения (7а), которое определяется характеристиками оболочки ρ_1, v_1 и d .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В многофазных керамиках на основе композиций YSZ + 14.3% Al_2O_3 определено положение верхнего края щели фононного спектра. Показано, что метод синтеза керамики позволяет на основе

неупорядоченной среды создавать фононные кристаллы с эффективным параметром периодичности, определяемым средним размером зерна, который является хорошо контролируемым параметром при получении керамических материалов. Особенности фононного спектра керамики в области $qR \sim 1$ (наличие или отсутствие щели в спектре фононов) в значительной мере определяются упругими свойствами межзеренных границ. 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00391) и Программы Президиума РАН 2П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **119**, 546 (2001).
2. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **129** (2006).
3. E. I. Salamatov, Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 2971 (2004).
4. E. I. Salamatov, Phys. Stat. Sol. (b), 1–5 (2007)/DOI 10.1002/pssb.200642562.
5. A. P. Zhernov, E. I. Salamatov, and E. P. Chulkin, Phys. Stat. Sol. (b) **168**, 81 (1991).
6. А. П. Жернов, Е. П. Чулкин, ЖЭТФ **113**, 930 (1998).
7. М. А. Иванов, ФТТ **12**, 1985 (1970).
8. V. V. Ivanov, S. N. Pararin, and V. R. Khrustov, Phys. Met. Metallogr. **94**, suppl. 1, p. S98 (2002).
9. V. V. Ivanov, V. R. Khrustov, S. N. Pararin et al., Glass Phys. Chem. **31**, 465 (2005).