

## Кинетика фононов в твердых растворах керамик системы $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$

© С.Н. Иванов, Л.В. Морозова\*, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
103907 Москва, Россия

\* Институт химии силикатов им.И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 декабря 1996 г.)

Исследованы процессы распространения слабонервновесных фононов в керамиках на основе  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$ . В предположении сильной дисперсии размеров зерен керамики проанализированы характеристики рассеяния фононов в зависимости от температуры и времени изотермического отжига образцов, выделен вклад влияния межзеренных границ на кинетику фононов.

В работе [1] было показано, что керамика на основе  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$  отличается огнеупорностью и кинетической устойчивостью, т.е. стабильностью структуры и твердости при изотермическом старении. Были найдены оптимальные условия синтеза этой конструкционной керамики по таким важнейшим параметрам, как структура и твердость, и изучены их изменения при изотермическом старении. Оптимальным оказался твердый раствор на базе диоксида циркония со структурой флюорита (кубическая модификация) и алюмомагнетитовой шпинели  $MgAl_2O_4$ . Электронно-микроскопическое исследование сколов образцов показало, что до отжига наблюдаются в основном гладкие поверхности флюоритоподобного твердого раствора на основе  $ZrO_2$  с равномерно распределенным включением зерен  $MgAl_2O_4$  размером  $1-2 \mu m$  и редкими порами размером  $10 \mu m$ . После длительного отжига (до 720 h,  $T = 1200^\circ C$ ) распределение зерен  $MgAl_2O_3$  практически не меняется, незначительно уменьшается пористость, но очень наглядно проявляется эвтектический распад кубической фазы диоксида циркония: на ранее гладкой поверхности сколов сначала появляются множественные ступеньки "речного узора", обусловленные выделением зародышей моноклинной фазы диоксида циркония, а затем (при более длительном отжиге) наблюдается растрескивание зерен флюоритоподобной фазы.

При изотермическом отжиге изменяется характер межзеренных границ, который в значительной мере определяет другие кинетические характеристики керамического твердого раствора (теплопроводность, диэлектрические потери, термостойкость); динамика поведения межзеренных границ методами, использованными в [1], не выявлена.

В [2] предложен метод анализа характера границ между зернами керамики из данных по распространению слабонервновесных фононов. При работе по схеме тепловых импульсов [3] оказалось возможным по абсолютной величине и температурной зависимости максимума отклика болометра изучить механизм рассеяния при прохождении фонона из зерна в зерно, оценить эффективную площадь границ между зернами, проследить влияние

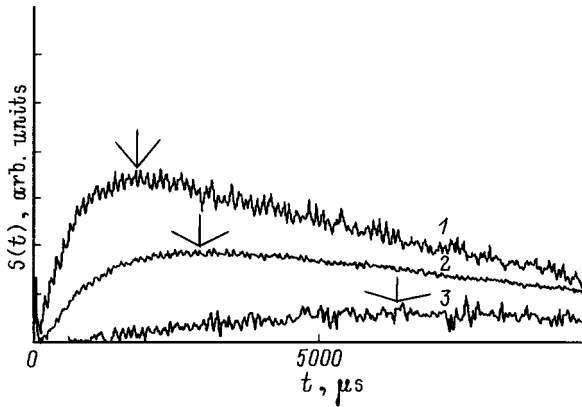
режима приготовления и последующей обработки материала на межзеренные границы.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании динамики распространения теплового импульса в твердом растворе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$  и ее трансформации при изотермическом отжиге образцов.

Напомним вкратце методику "тепловых импульсов". Тонкая ( $0.05-0.15 \text{ cm}$ ) керамическая пластина полируется по оптическим стандартам. На одну из сторон пластины распылением в вакууме наносится пленка золота толщиной  $1000 \text{ \AA}$ , которая является инжектором неравновесных фононов при приложении к ней короткого ( $100 \text{ ns}$ ) импульса электрического поля. Обычно мощность этого импульса подбирается так, чтобы  $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$ , где  $T_h$  — температура нагревателя (пленки золота),  $T_0$  — температура гелиевого термостата. При этих условиях можно считать, что температура фононов примерно равна температуре термостата. Инжектированные в пластину неравновесные фононы распространяются в ней и детектируются на ее противоположной стороне сверхпроводящим болометром из пленки In или Sn. Слабое внешнее магнитное поле самещает рабочую точку сверхпроводящего перехода болометра и позволяет получать температурную зависимость кинетики инжектированных фононов в интервале температур  $1.7-3.8 \text{ K}$ .

В настоящей работе исследовались образцы твердых растворов  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$ , приготовленных по технологии [1] и прошедших разные этапы изотермического отжига (340 и 720 h при  $1200^\circ C$ ). Для удобства сравнения экспериментальных данных толщины пластин образцов в направлении распространения инжектированных фононов брались одинаковыми и равными  $L = 0.05 \text{ cm}$ . Для каждого образца мы снимали электронную микрофотографию, которая помогала нам характеризовать его структуру: размер зерна, характер границ и т.п. Микрофотографии указывают на большой разброс размеров зерен керамики; они идентичны данным [1] и здесь не приводятся.

Варьирование состава образцов в пределах  $\cong 10\%$  по каждому из компонентов (см. [1]) и исключение



**Рис. 1.** Сигналы фононной неравновесности в образце  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$  (63/2/20/15 mol.%).  $L = 0.05$  см,  $P < 10^{-1}$  W/mm<sup>2</sup>.  $T$  (К): 1 — 3.82, 2 — 3.47, 3 — 3.00. Стрелками над каждой из кривых, а также над кривыми на рис. 2 и 3 показаны положения максимумов отклика болометра. "Размах" стрелки примерно соответствует ошибкам эксперимента.

$Al_2O_3$  при синтезе практически не влияли на зависимость распространения в них неравновесных фононов. Исключение составляет керамика без  $Y_2O_3$ . Она оказывается рыхлой, и экспериментальные результаты ненадежны. Ее мы не рассматриваем в настоящей работе. Результаты экспериментов приводятся для одного "базового" состава 63/2/20/15 mol.%.

На рис. 1 приведены кривые сигналов на болометре при разных температурах для образца такого состава. Они имеют четко выраженный диффузионный характер, времена прихода максимума теплового сигнала импульса большие, и оценка коэффициента диффузии по известному выражению из [3]

$$t_m \cong L^2 D_{\text{eff}}, \quad (1)$$

где  $L$  — толщина керамической пластины,  $D_{\text{eff}}$  — эффективный коэффициент диффузии фононов, дает  $D_{\text{eff}} \cong 1$ . Зависимость прихода максимума сигнала от температуры характеризуется отрицательной производной  $dt_m/dT < 0$  и  $t_m \propto T^{-n}$ , где  $n \approx 4-3$ . Температурная зависимость  $t_m$  определяется структурными характеристиками керамических образцов, и для нашего случая керамик с большой дисперсией размеров зерен и баллистического распространения фононов внутри зерна выражение для коэффициента диффузии имеет вид

$$D_{\text{eff}} = D + 1/3\nu_0^2 R_0^2/D. \quad (2)$$

Здесь  $R_0$  — средний размер частиц большого радиуса,  $\nu_0 = \delta p^2 R^2$ , где  $\delta$  — число контактирующих частиц,  $R$  — средний размер зерна керамики,  $p$  — средний коэффициент прохождения фонона через перемычку между зернами. Происхождение второго члена в (2) очевидно: он отражает вклад в распространение фононов крупных зерен керамики. Если разница максимального среднего

размера  $R_0$  и введенного выше среднего размера зерна  $R$  достигает величины 5–10, то [3]

$$t_m \cong \frac{L^2}{v_s R} \left( \frac{S}{\sum f_\omega} \right) 3\delta \left( \frac{R}{R_0} \right)^2, \quad (3)$$

где  $v_s$  — скорость фононов,  $S = \pi R^2$  — площадь поверхности зерна,  $\sum$  — полная контактная площадь зерна с соседними зернами,  $f_\omega$  — вероятность прохождения фононов из зерна в зерно, которая зависит от средней частоты инжектированных фононов, а также от свойств и размеров контактных границ и определяет поведение  $t_m$  в зависимости от температуры.

Возможны два объяснения наблюдаемой в наших образцах зависимости  $t_m$  от температуры. Так, если прохождение фонона из зерна в зерно определяется фрактальной структурой перемычки, то  $f_\omega$  увеличивается с ростом температуры, поскольку процесс переноса возбуждения через перемычку носит активационный характер, и, следовательно,  $dt_m/dT < 0$  [2,3]. К сожалению, мы пока не имеем других экспериментальных доказательств фрактальной структуры перемычек между зернами в нашей керамике, и вопрос об адекватности такого объяснения экспериментальных результатов остается открытым.

Вторая возможная причина зависимости  $dt_m/dT < 0$  может быть связана с вкладом диффузии фононов внутри частиц керамики, что может быть как раз характерным для неоднородной керамики с большими областями флюоритоподобного твердого раствора на основе  $ZrO_2$ . В такой ситуации для  $D_{\text{eff}}$  имеем [2]

$$D_{\text{eff}} \cong 1/3\nu_0^2 R_0^2/D(T) \quad (4)$$

или с учетом только температурно-зависимых членов

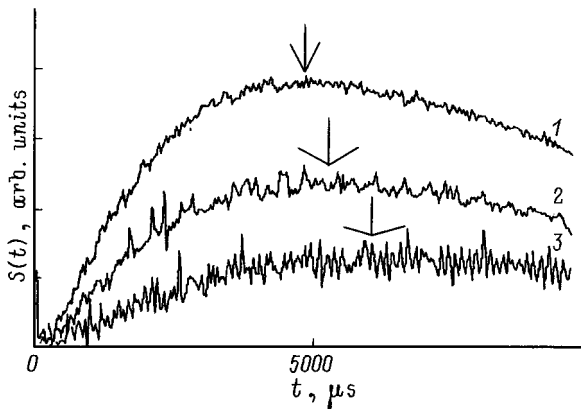
$$D_{\text{eff}} \cong f_\omega^2 D(T), \quad (4a)$$

где  $D(T)$  — коэффициент диффузии в материале керамики, и соответственно

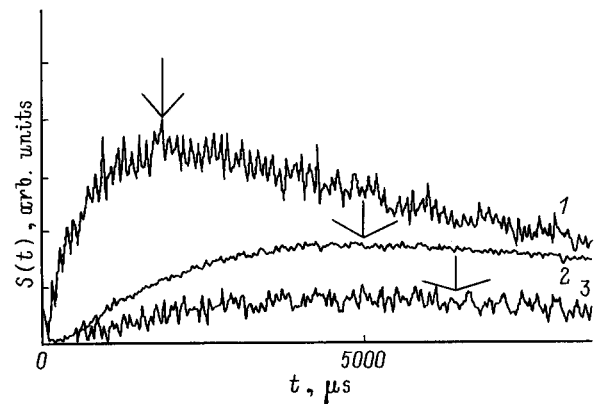
$$t_m \propto L^2 D(T) f_\omega^{-2}. \quad (5)$$

Выражение (5) является достаточно сложным для анализа, так как температурное поведение максимума диффузионного сигнала определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии внутри зерна керамики и коэффициентом  $f_\omega$ , отражающим влияние границ и частоты фононов  $f_\omega$ .

Заметим, что в случае (5) зависимость времени прихода максимума диффузионного сигнала от свойств границ, т.е. от  $f_\omega$ , более сильная, чем при баллистическом движении фонона внутри зерна керамики (3). Поскольку чисто граничным рассеянием наши результаты объяснить трудно, мы будем полагать, что  $f_\omega$  слабо зависит от температуры, т.е. границы между зернами керамики в первом приближении подчиняются законам акустического согласования. Температурная же зависимость  $t_m$ , согласно (5), определяется в этом случае поведением



**Рис. 2.** Сигналы фоновой неравновесности в образце того же состава, что на рис. 1, после отжига в течение 360 h при  $T = 1200^\circ\text{C}$ .  $T$  (К): 1 — 3.83, 2 — 3.46, 3 — 3.00.



**Рис. 3.** Сигналы фоновой неравновесности в образце того же состава, что и на рис. 1, при  $T = 3.8$  К. 1 — после синтеза, 2, 3 — после отжига при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 360 и 720 h соответственно.

$D(T)$ . Если в зернах керамики сосредоточено достаточно большое количество дефектов, то с ростом средней частоты (температуры) неравновесных фононов сечение рассеяния фонона на дефектах будет расти, а величина  $D(T)$  уменьшаться, как и  $t_m$ , в соответствии с (5). Сделанные предположения подтверждаются зависимостью кривых рис. 1 от температуры. Уже отмечалось, что  $t_m \propto T^{-(4-5)}$  и эта зависимость коррелирует с поведением коэффициента диффузии в твердых растворах  $ZrO_2:Y_2O_3$  (фианитах).<sup>1</sup>

На рис. 2 представлены кривые отклика болометра для кристалла (рис. 1) после отжига в течение 360 h при  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Отрицательная температурная зависимость  $t_m$  сохраняется, но она заметно ослабевает:  $t_m \propto T^{-(1.5-2.0)}$ . На основании этого мы делаем вывод о том, что включается граничное рассеяние (см. (5)) и  $f_\omega \propto T^k$ , где  $k \cong 1$ . Согласно [1], при отжиге выделяются зародыши моноклинной фазы диоксида циркония, увеличивается трещиновидность. Следует ожидать увеличения количества примесей и дефектов в области перемычек между зернами различных фаз двуокиси циркония и как следствие возрастания роли граничного рассеяния на примесях и дефектах, что и приводит к общему ослаблению температурной зависимости  $t_m$ .

Рост вклада граничного рассеяния в кинетику фононов наблюдается и при дальнейшем увеличении времени отжига (720 h при температуре  $1200^\circ\text{C}$ ). Времена распространения становятся столь большими ( $t_m > 5-15$  ms), что трудно сколько-нибудь надежно проанализировать зависимость  $t_m$  от температуры. Сравнительные же характеристики для образцов всех трех типов при тем-

пературе 3.8 К представлены на рис. 3. Наблюдается четкая тенденция роста времени  $t_m$ , т.е. уменьшения коэффициента диффузии при увеличении времени изотермического отжига и распада кубической фазы диоксида циркония. Крупные плотноупакованные микрообласти структуры твердого раствора на базе  $ZrO_2$  (типа кластеров) распадаются, появляется трещиновидность, и как следствие наблюдаются рост граничного рассеяния и падение коэффициента диффузии.

Проведенные экспериментальные исследования кинетики фононов в твердых растворах керамик системы  $ZrO_2-Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$ , в том числе подвергнутых изотермическому отжигу, четко отслеживают структурную перестройку керамических образцов при отжиге и изменение вклада и характера межзеренного граничного рассеяния фононов на примесях и дефектах, а также его определяющую роль при больших временах отжига.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-05554).

## Список литературы

- [1] Л.В. Морозова, В.В. Ивашкин, Е.А. Васильева, В.Б. Глушкова. Неорганические материалы **30**, 1, 92 (1994).
- [2] С.Н. Иванов, А.Г. Козорезов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов. ЖЭТФ **100**, 2(8), 600 (1992).
- [3] S.N. Ivanov, A.G. Kozorezov, A.V. Taranov. Solid State Commun. **83**, 5, 365 (1993).

<sup>1</sup> Нами были проведены дополнительные исследования распространения неравновесных фононов в монокристаллических твердых растворах фианитов  $ZrO_3:Y_2O_3$  (8 и 12 mol.%). Движение фононов диффузионное,  $dt_m/dT > 0$ , а  $D \propto T^{-n}$ , где  $n \approx 4$ , что соответствует рассеянию на дефектах и примесях. Абсолютные значения  $D = 50 \text{ cm}^2/\text{s}$  при  $T = 3.8$  К показывают, что рассеяние на дефектах очень интенсивное даже в монокристаллическом твердом растворе.