

©1995

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФОНОНОВ В КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ КОРУНДА

С.Н.Иванов, А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов

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

(Поступила в Редакцию 16 января 1995 г.)

Исследованы процессы распространения слабо неравновесных фононов в ряде керамик на основе корунда. В предположении баллистического распространения фононов в пределах зерен керамики проанализированы температурные характеристики рассеяния фононов в зависимости от характера межзеренных границ.

В [1] нами предложена и реализована модель распространения слабо неравновесных фононов при гелиевых температурах для анализа механизмов их движения в однофазных керамических материалах, включая прохождение через границы зерен. Оказалось возможным по температурной зависимости максимума отклика болометра при работе по схеме тепловых импульсов [2] оценить механизм рассеяния при прохождении фонона из зерна в зерно, а также эффективную площадь границ между зернами.

В настоящей работе исследуется ряд широко используемых в промышленности однофазных керамик на базе корунда (Al_2O_3). Корундовые керамики можно рассматривать как модельный материал для наших исследований. В Al_2O_3 при гелиевых температурах длина свободного пробега фононов велика: в монокристаллах $l \geq 1$ см, что намного больше характерного размера зерна керамики $R \cong 10^{-3}$ см, а условие $l \gg R$ является основным для одного из вариантов теории [1], когда движение фонона внутри зерна баллистическое с отражением от его поверхности и прохождением из зерна в зерно через контактные границы.

Вместе с тем именно для керамик на базе корунда накоплен большой статистический материал по зависимости их физико-технических свойств от состава. Так, с повышением процентного содержания основного окисла в составе керамического изделия значительно повышается рабочая температура, улучшаются электрофизические свойства. Характеристики исследуемых в настоящей работе керамических материалов, взятые из [3], представлены в таблице. Анализ данных таблицы подтверждает отмеченные выше тенденции изменения параметров с ростом содержания основного окисла: растет, и очень значительно, теплопроводность; уменьшается температурный коэффициент линейного

Химический состав, коэффициент теплопроводности при 20°С (κ), предел прочности при статическом изгибе (σ) и температурный коэффициент линейного расширения (α) керамики ВК94-1, ВК98-1, ВК100-1

Марка керамики	Химический состав, масс. %						κ , W/m·K	σ , МПа	α , 10 ⁻⁷ K ⁻¹
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	MgO	B ₂ O ₃			
ВК94-1 (22ХС)	94.4	2.76	0.47	2.35	—	—	14.8	314	62
ВК98-1 (Сапфирит-16)	98	—	—	—	0.5	1.5	16.7	294	67
ВК100-1 (поликор)	99.7	—	—	—	0.3	—	30	274	57

расширения; несколько уменьшается статическая прочность — материал становится ближе по своим свойствам к кристаллу.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании динамики распространения теплового импульса в ряде керамики на основе корунда и установлении соответствия полученных нами результатов известным характеристикам этих материалов.

Методика эксперимента подробно изложена в [1]. Напомним, что на пластину исследуемого керамического материала напыляется с одной стороны золотая пленка, которая нагревается коротким импульсом тока и служит инжектором неравновесных фононов в образец. На другую сторону пластины наносится болометр из Sn в форме меандра размером 0.3 × 0.25 mm. Интервал используемых температур составляет 1.7–3.8 К. Мощность, рассеиваемая на нагревателе, выбирается достаточно малой, так что $\Delta T \ll T_0$ и инжектированным фононам при анализе экспериментальных результатов можно приписывать температуры термостата.

Для каждого из исследуемых образцов керамики снимались микрофотографии, которые позволяли на качественном уровне дать характеристику «зернистости» образца и межзеренных границ. Эти снимки представлены в комплекте с кривыми распространения теплового импульса на рис. 1–3.

Проанализируем представленные экспериментальные результаты. Для керамики ВК94-1 характерны четко выраженная зернистость структуры (рис. 1, а) и большие времена распространения теплового импульса по кристаллу (рис. 1, б). Зависимость прихода максимума сигнала от температуры характеризуется отрицательной производной $dt_m/dT < 0$. Такая зависимость, согласно [1], возможна при малых по площади контактах между зернами в керамике ($\lambda_{ph} \geq \tau_0$, где τ_0 — характерный размер перемычки), прохождение фононами межзеренных границ определяется дифракционными эффектами, т.е. чем больше частота фонона (температура), тем быстрее поток фононов достигает болометра. Проведем численные оценки. Согласно модели [1], время прихода максимума сигнала на болометр определяется следующим образом:

$$t_m \propto L^2/D_{ef}, \quad (1)$$

где L — размер исследуемой пластины в направлении потока фононов, а D_{ef} — эффективный коэффициент диффузии. Предполагается,

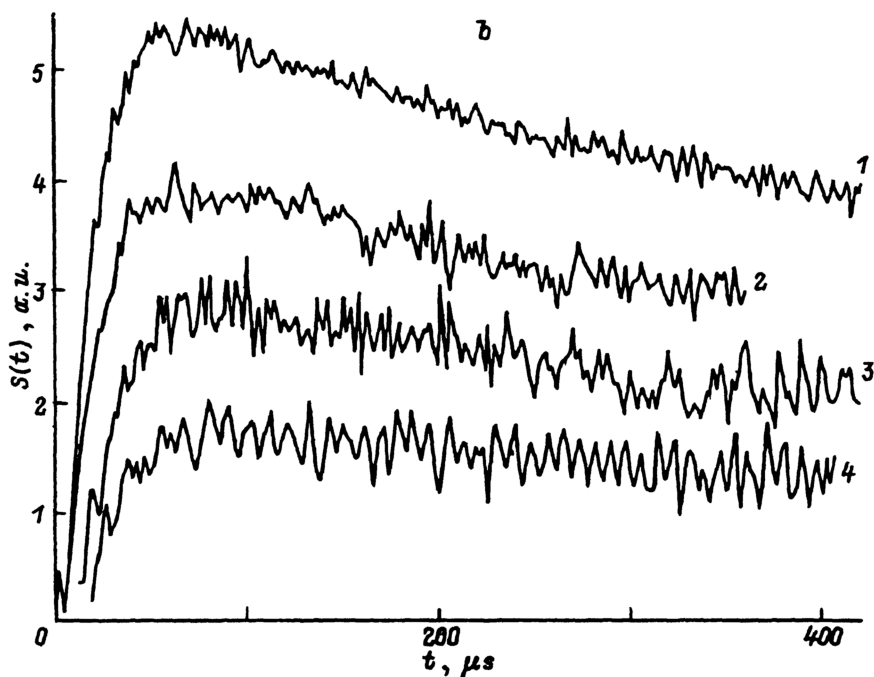
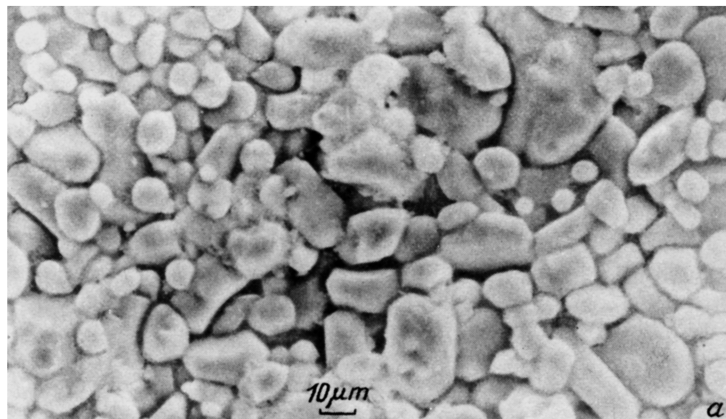


Рис. 1. а) Электронная фотография структуры образца рубиновой керамики VK94-1 (22ХС) до механической обработки. б) Сигналы фоновой неравновесности в образце $L = 140 \mu\text{m}$, $P < 10^{-1} \text{ W/mm}^2$.

$T(\text{K})$: 1 — 3.8, 2 — 3.65, 3 — 3.37, 4 — 3.13.

что внутри зерна керамики фоновый движется баллистически и проводит там время t_0 , что дает для эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{ef}} \propto R^2/t_0$, где R — средний размер зерна керамики. Для времени t_0 имеем

$$t_0 \propto \frac{R S}{V_S \Sigma f_w} \quad (2)$$

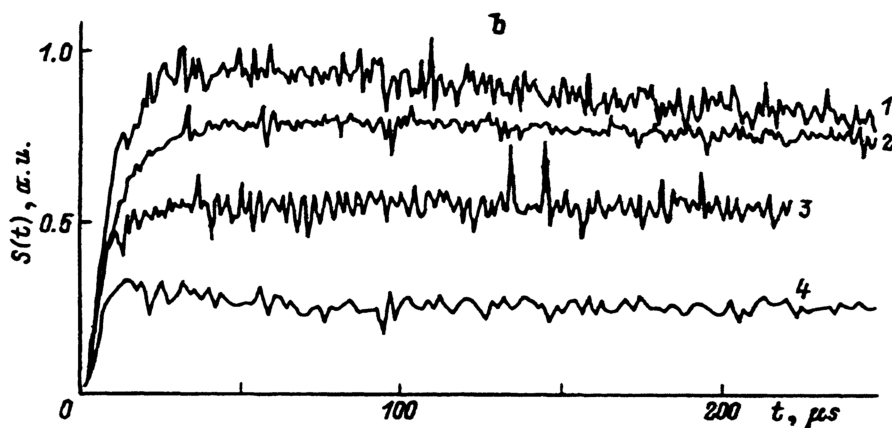
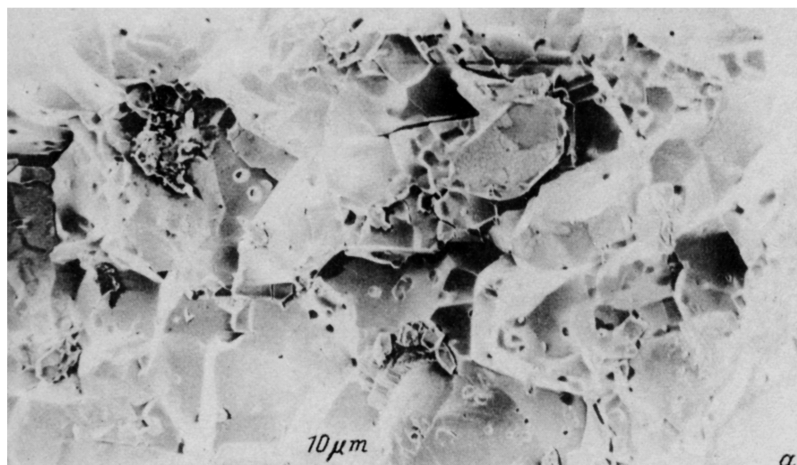


Рис. 2. а) Электронная фотография структуры скола образца керамики ВК98-1 (сапфирит-16). б) Сигналы фоновой неравновесности в образце $L = 1.55$ мм, $P < 10^{-1}$ Вт/мм².

$T(K)$: 1 — 3.82, 2 — 3.46, 3 — 2.6, 4 — 2.24.

Здесь V_s — средняя скорость фонона, S — площадь поверхности зерна, Σ — общая площадь контакта, f_ω — вероятность проникновения фонона частоты ω через контактную площадку. Комбинируя (1) и (2), получаем

$$t_m \propto \frac{L^2 S}{V_s R \Sigma f_\omega}. \quad (3)$$

Используя результаты, представленные на рис. 1, б (полагая $V_s \cong 5 \cdot 10^5$ см/с), получаем оценку эффективного значения коэффициента диффузии $D_{ef} \cong 1 \div 2$ см²/с, что на четыре порядка меньше, чем, например, значение D в иттрий-алюминиевых гранатах с добавками ионов редких земель в качестве центров рассеяния [4]. Для отношения площади поверхности зерна S к «эффективной» площади контак-

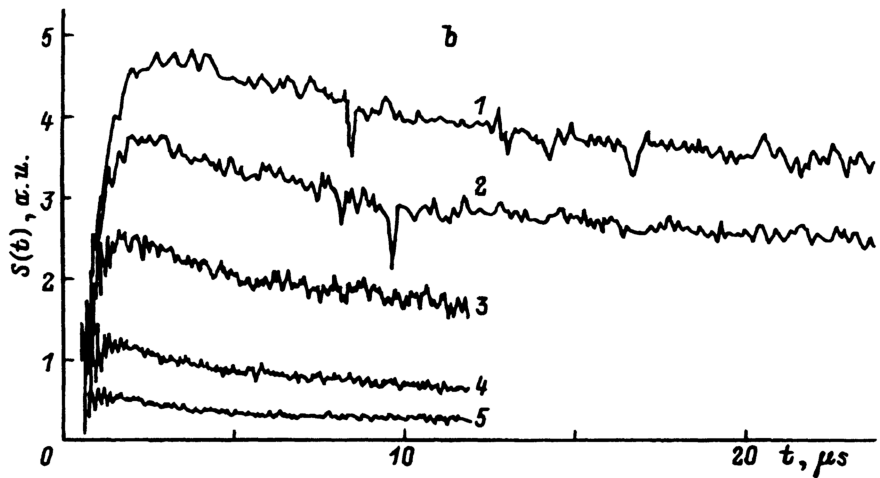
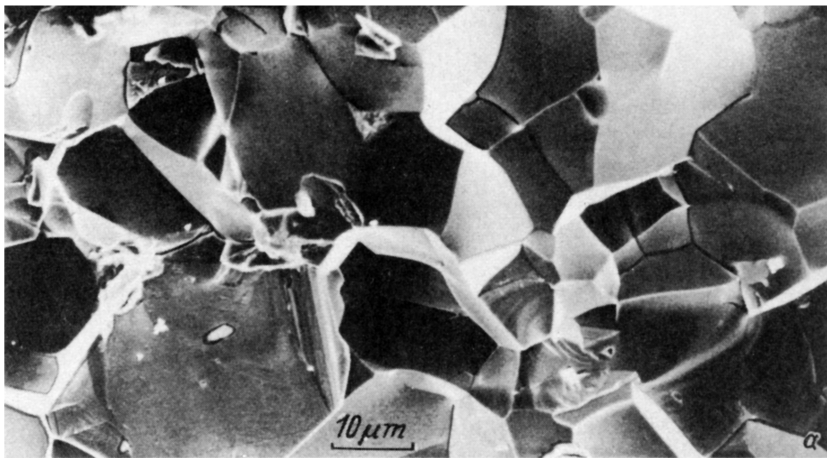


Рис. 3. а) Электронная фотография структуры скола образца керамики ВК100-1 (поликор). б) Сигналы фоновой неравновесности в образце $L = 1 \text{ mm}$, $P < 10^{-1} \text{ W/mm}^2$.
 $T(\text{K}): 1 - 3.8, 2 - 3.42, 3 - 2.99, 4 - 2.55, 5 - 2.17$.

ных площадок Σf_ω , через которые проходят фононы из зерна в зерно, имеем $(S/\Sigma)f_\omega^{-1} \cong 3 \cdot 10^2$, и, считая вероятность прохождения фонона при попадании на перемычку близкой к единице и число контактных зерен $\cong 8 \div 10$, для линейного размера контактной границы получаем $\tau_0 \cong 150 \div 200 \text{ \AA}$, что сравнимо с характерной длиной волны фононов для использованного интервала температур $\lambda \cong 200 \text{ \AA}$, т.е. действительно $\lambda_{ph} \cong \tau_0$ и дифракционные эффекты могут проявляться при прохождении фононов через границу между зёрнами.¹

¹ В общем случае движение фонона между зёрнами носит более сложный характер, особенно в керамике ВК94-1, где возможно наличие стеклофазы [3], влияющей

Рассмотрим рис. 2, *a, b*. Просматривается более плотная «упакованка» для основной массы зерен керамики, которые визуальнo больше напоминают кристаллиты с большими размерами границ. В то же время наблюдаются фрагменты, характерные для предыдущего случая. Оценки эффективного коэффициента диффузии из рис. 2, *b* дают значение $D_{ef} \cong (3 \div 5) \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$ для $T \geq 3 \text{ K}$. Для эффективной длины свободного пробега имеем $l_{ef} \cong 10^{-3} \text{ cm} \cong R$, и фонон не тратит времени на поиск контактной площадки для выхода из зерна. Таким образом, действительно прохождение неравновесных фононов через межрезервные границы стало более эффективным. Оценки площади перемычек по (3) дают $S/\Sigma \cong 1$, т.е. контакт между зернами происходит по всей их площади, и использование предыдущей модели, строго говоря, некорректно. Рассмотрим зависимость сигнала болометра от температуры (рис. 2, *b*). При $T \geq 3 \text{ K}$ $dt_m/dT < 0$, как и для случая рис. 1, *b*, но условия дифракционного прохождения между зернами не выполняются. Кроме того, следует обратить внимание на то, что при $T \leq 2.5 \text{ K}$ наряду с наблюдением зависимости $dt_m/dT < 0$ при временах наблюдения ($\sim 10 \div 20 \mu\text{s}$) появляется дополнительный максимум сигнала (кривая 4 на рис. 2, *b*). При измерении более коротких образцов ($L = 0.05 \text{ cm}$) для этого максимума во всем исследованном интервале температур $dt_m/dT > 0$, а на дальнейшей части сигнала просматривается «обычный» максимум с $dt_m/dT < 0$. Таким образом, в керамике ВК98-1 реализуются два механизма прохождения фононов через границы с разными зависимостями коэффициентов прохождения от температуры.

Наиболее интересными оказались результаты для образцов из ВК100-1 (поликор). Эта керамика очень плотно упакована, отдельные зерна тесно прилегают друг к другу (рис. 3, *a*), и времена распространения инжектированных фононов очень короткие. На эту «быструю» керамику обратил наше внимание А.А. Каплянский (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), который из оптических экспериментов получил в этом материале неожиданно большую длину свободного пробега $l \cong 10^{-2} \text{ cm} \gg R$ для фононов с энергией $\cong 40 \text{ K}$. Из данных рис. 3, *b* при $T = 3 \text{ K}$ мы получили для коэффициента диффузии значение $D_{ef} \cong 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ (что на порядок величины больше, чем для керамики ВК98-1) и величину длины свободного пробега $\bar{l}_{ef} \propto D_{ef}/V_s \cong 10^{-2} \text{ cm}$. Таким образом, два независимых метода дают близкие значения для эффективной длины свободного пробега фононов, хотя их энергия различается примерно в три раза. Напомним, что максимум сигнала на болометре формируется фононами с энергией $\cong 4kT_0$, где T_0 — температура термостата [4]. Зависимость положения максимума сигнала на болометре от температуры положительная, и, таким образом, в структуре этой керамики окончательно формируется зависимость $dt_m/dT > 0$, которая, согласно [1], может быть обусловлена наличием дефектов типа примесей и дислокаций в области межзеренных контактов. Если экстраполировать наши значения l_{ef} к энергиям $\cong 40 \text{ kT}$, то различие между величинами l_{ef} , полученными нами из оптических экспериментов, может быть $\cong 10$. Вместе с тем следует помнить, что речь идет о сравнении значений, оцененных по порядку величины, а экстраполяция температурной зависимости, полученной в интервале $T = 2.5 \div 3.8 \text{ K}$, до 42 K может быть не вполне корректной.

на характер контактных границ. В рамках данной работы мы воздерживаемся от обсуждения этого вопроса.

В заключение отметим, что проведенные измерения распространения тепловых импульсов в ряде керамик на основе корунда показали очень сильную зависимость характеристик распространения неравновесных фононов от их состава. Наблюдается хорошая корреляция эксплуатационных характеристик этих материалов (см. таблицу) с данными наших измерений.

1) По мере роста содержания основного окисла Al_2O_3 керамики становятся более плотными, сфероподобные зерна сменяются плотно прилегающими кристаллитами с контактными границами по всей их поверхности. Эти изменения качественно описывают трансформацию механических характеристик, представленных в таблице.

2) Четко прослеживается корреляция зависимости величины эффективного коэффициента диффузии от состава керамики с величинами теплопроводности при комнатной температуре. Следует обратить внимание на то, что если теплопроводность при комнатных температурах для исследованных составов меняется в два раза, то эффективный коэффициент диффузии в наших измерениях на три порядка величины. Таким образом, он более критичен к составу керамики и, возможно, методу ее изготовления. Поскольку коэффициент теплопроводности является одной из важнейших экспериментальных характеристик этих материалов, то исследования кинетики фононов в них могут быть использованы для обработки технологических процессов изготовления керамик.

В работе исследованы «быстрые» керамики, в которых обнаружены аномально большие длины свободного пробега фононов, объяснить которые в рамках обсуждаемой в [1] качественной модели движения фононов не представляется возможным. Вопросы прохождения фононами границ в таких керамиках требуют дополнительного изучения. В частности, представляется целесообразным измерение теплопроводности и теплоемкости указанного ряда керамик в области гелиевых температур.

Авторы выражают благодарность А.А. Каплянскому за полезные дискуссии и ознакомление с результатами работы до ее опубликования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-05504) и Международного научного фонда (грант N M9V000).

Список литературы

- [1] Иванов С.Н., Козорезов А.Г., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. ЖЭТФ. 102, 2, 600 (1992).
- [2] Иванов С.Н., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. ЖЭТФ, 99, 4, 1311 (1991).
- [3] Ерошев В.К., Козлов Ю.А., Павлова В.Д. Конструирование и технология изготовления паяных металлокерамических узлов. Справочные материалы. М. (1988).
- [4] Ivanov S.N., Khazanov E.N., Paszkiewicz, Taranov A.V., Wilczynski M. Z. Phys. To be published.