

Неравновесные акустические фононы в нанокристаллических керамиках на основе $Y_3Al_5O_{12}$

Ю. Н. Барабаненков, С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов¹⁾, Х. Яги⁺, Т. Янагитани⁺, К. Такаичи*, Дж. Лю*, Дж.-Ф. Биссон*, А. Ширакава*, К. Ёеда*, А. А. Каминский[□]

Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

⁺Konoshima Chemical Co., Takuma Works, 769-1103 Kagawa, Japan

* Institute for Laser Science, University of Electro-Communications, 182-8585 Tokyo, Japan

[□] Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 марта 2004 г.

Методом “тепловых” импульсов исследованы процессы фононного переноса в высокопрозрачных нанокристаллических лазерных керамиках на основе кубического оксида-граната $Y_3Al_5O_{12}$. В области гелиевых температур (1.7–3.8 К) изучена кинетика распространения в них неравновесных акустических фононов. Предложена модель структуры межзеренных слоев и оценена их толщина.

PACS: 81.07.Bc

Многие разделы современной фундаментальной и прикладной физики, в том числе лазерная физика и квантовая электроника, немислимы в настоящее время без использования нанокристаллических материалов.

Первые керамики, способные генерировать стимулированное излучение (СИ), были созданы на основе флюорита $CaF_2:Dy^{2+}$ (канал генерации $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) в середине 60-х [1] и $Y_2O_3-ThO_2:Nd^{3+}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/12}$) в начале 70-х годов [2]. В 1995 г. была получена керамика на основе $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ [3], из которой был изготовлен активный элемент в виде диска диаметром 8 мм и толщиной 2 мм. Его оптическое качество оказалось достаточным для создания одномикронного лазера ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/12}$) с полупроводниковым лазерным (ПЛ) возбуждением. Лазерные $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ керамики, изготовленные по модифицированным, но традиционным технологиям [4], обеспечивали получение активных элементов только миллиметрового размера и их генерационные параметры существенно уступали аналогичным параметрам лазерных кристаллов.

В последние несколько лет на основе новейшей нанотехнологии и вакуумного спекания в отсутствие внешнего давления [5] созданы высокопрозрачные, практически не ограниченные в размерах лазерные $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ керамики (см., например, [6,7] и ссылки в них). На их основе созданы эффектив-

ные $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ лазеры с ПЛ накачкой и выходной мощностью киловаттного уровня (от ≈ 370 мВт в 2000 г. [8] до ≈ 1.5 кВт в 2001 г. [9]). Высокое оптическое совершенство новых $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ керамик подтверждено возбуждением в них вынужденного комбинационного рассеяния высокого порядка [10]. Уже на начальном этапе исследований крупноразмерные нанокристаллические $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ керамики [7] обеспечивают генерационные параметры лазеров на их основе несколько лучшие, чем у их кристаллических аналогов [6]. Этим же методом были получены нанокристаллические лазерные керамики на основе кубических оксидов Y_2O_3 , Sc_2O_3 , $YGdO_3$ и Lu_2O_3 , активированные ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} [11]. Сочетание генерационных и ряда физических свойств этих керамик указывает на перспективность их использования как в фемтосекундных лазерах [12], так и в мощных лазерных драйверах для экспериментов по управляемому термоядерному синтезу [13].

Проведенные исследования показали, что дальнейшее улучшение оптических и лазерных характеристик всех указанных выше нанокристаллических керамик будут затруднены без фундаментальных знаний о свойствах и структуре границ между зёрнами, ее толщине, составе и др., поскольку межзеренные границы и поры материала керамики определяют потери лазерного излучения в материале керамики.

Анализ характера и структуры границ между зёрнами оказывается сложной задачей. В определенном

¹⁾e-mail: khazanov@nep.cplire.ru

Параметры образцов керамики YAl_5O_{12} , исследованных в работе

№ образца	Состав	Длина образца L [мм]	Средний размер зерна R [мкм]	Отклонение от среднего размера σ [мкм]	Значение коэф. диффузии D_{ff} при 3.8 К [см ² /с]	Отношение t_{tr}/R	$\Psi = 0.6R/t_{tr}$	ql_{gb}	l_{gb} [Å]
1	$Y_3Al_5O_{12}$	1.45	13.5	4.85	$0.85 \cdot 10^3$	3.4	0.176	0.175	3.6
2	$Y_3Al_5O_{12}$	1.60	11.0	5.3	$0.55 \cdot 10^3$	2.7	0.222	0.22	4.6
3	$Y_3Al_5O_{12}$ ^{а)}	9.0	7.0	–	$2 \cdot 10^3$	15.3	0.04	0.082	1.7
4	$Y_3Al_5O_{12}$ ^{а)}	3.1	6.5	3.25	$1.45 \cdot 10^3$	12.0	0.05	0.09	1.85
5	$Y_3Al_5O_{12}$ ^{б)}	5.7	11.4	5.85	$2.6 \cdot 10^3$	12.2	0.05	0.09	1.85

а) Активированная ионами Nd^{3+} ($C_{Nd} \approx 1$ ат.%).

б) Активированная ионами Nd^{3+} ($C_{Nd} \approx 2$ ат.%).

объеме она решается методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Эти исследования подтверждают существование непрерывных межзеренных пленок в керамических материалах, толщина которых составляет единицы нанометров [14]. Вместе с тем, объем материала, анализируемый методом электронной микроскопии, чрезвычайно мал, что не позволяет из таких наблюдений сделать выводы о важных для применения усредненных или макроскопических свойствах материала границ между зернами [15].

В настоящей работе в качестве базового метода исследования керамики на основе $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ использовался метод “тепловых” импульсов – изучение кинетики распространения неравновесных тепловых фононов и эффективности их рассеяния от температуры в интервале 1.7–3.8 К. При гелиевых температурах длина волны инжектированных в образец фононов становится сравнимой не только с размерами образующих материал фрагментов (зерен), но и с размерами (толщиной) границ между зернами, порами и т.п. Данные по диффузии неравновесных фононов позволяют в рамках определенных моделей оценить “прозрачность” границ между фрагментами материала, прогнозировать его тепловые и механические характеристики. Детальное описание метода можно найти в [16–18].

Для каждого из образцов керамики исследовалась микроструктура его поверхности (скола) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы Jeol. Полученные снимки обрабатывались на базе программы Soft Imaging System, что позволяло определять средний размер зерна керамики R и стандартное отклонение σ от среднего значения (standard dispersion).

Пример микрофотографии поверхности скола образца керамики представлен на рис.1. Зерна керамики представляют собой плотноупакованные кристаллиты (или монокристаллы), что позволяет предположить их высокое структурное совершенство. Сред-

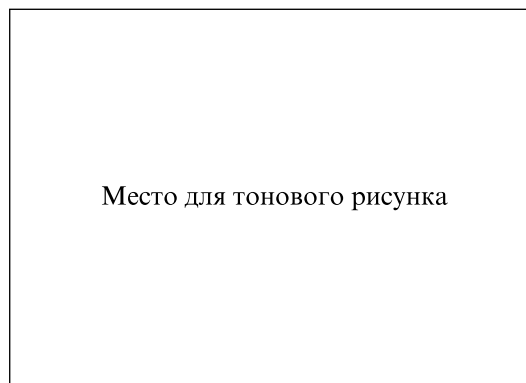


Рис.1. Микроструктура поверхности скола образца керамики № 4

ние значения размеров зерна керамики R и стандартное отклонение σ для исследованных образцов приведены в таблице.

Примеры кривых распространения теплового импульса для ряда температур представлены на рис.2. Кривые сигнала на болометре имеют характерную для диффузионного распространения неравновесных инжектированных фононов колоколообразную форму с хорошо обозначенным максимумом. Время максимума сигнала болометра t_{max} возрастает с ростом температуры инжектированных фононов. Согласно [18], выражение для времени прихода максимума сигнала t_{max} импульса фононного излучения при диффузионном распространении фононов в образце кера-

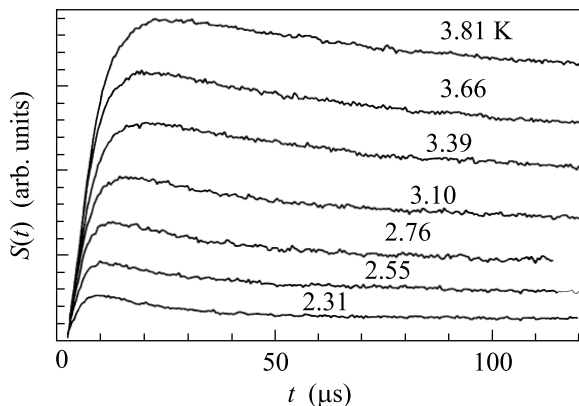


Рис.2. Зависимости амплитуды сигнала неравновесного фононного излучения от времени в образце керамики № 2

мики толщиной $L \gg R$ имеет обычный вид (плоский источник):

$$t_{\max} = L^2 / 2D_{\text{eff}}. \quad (1)$$

Значения D_{eff} для исследованных образцов при $T = 3.8 \text{ K}$ приведены в таблице.

Транспортная длина свободного пробега фононов l_{tr} определялась из обычного соотношения

$$D_{\text{eff}} = 1/3 v_s l_{tr}, \quad (2)$$

где v_s – средняя скорость звука в зерне керамики исследованных образцов при $T = 3.8 \text{ K}$, значение $l_{tr}/R \gg 1$ (см. таблицу). Для всех образцов при понижении температуры отношение l_{tr}/R увеличивается. Полученный результат позволяет утверждать, что керамики $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ совершенны с позиций низкотемпературной фононной кинетики, а рассеяние фононов происходит только на границе зерен с вероятностью прохождения фонона из зерна в зерно, близкой к единице.

Перейдем к количественному анализу полученных результатов. До настоящих экспериментов результат $l_{tr}/R > 1$ наблюдался в опытах с высокоплотной керамикой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]. Для объяснения этих результатов авторы использовали модель рассеяния фононов на кристаллографической разориентации зерен керамики при отсутствии прослойки между ними. Полагалось, что

$$l_{tr} = \frac{l}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}, \quad (3)$$

где $l \sim R$ – длина свободного пробега до акта рассеяния на границе зерна, а средний косинус угла однократного рассеяния $\langle \cos \varphi \rangle$ формируется упругим рассеянием волн на границе зерен разной кристаллографической ориентации.

В нашем случае высокоизотропного материала рассеяние определяется толщиной и структурой межзеренного слоя l_{gb} . Упрощенная модель такого механизма рассеяния рассмотрена в [17], где, следуя методу акустического согласования сред [20], оценено рассеяние фонона при прохождении через плоский граничный слой с учетом всех углов падения и прохождения. Результаты расчета для ряда наборов параметров структуры и случая тонкой границы между зернами $q_2 l_{gb} < 1$ представлены на рис.3. Прежде всего отметим, что из кривых рис.3 следует, что вероят-

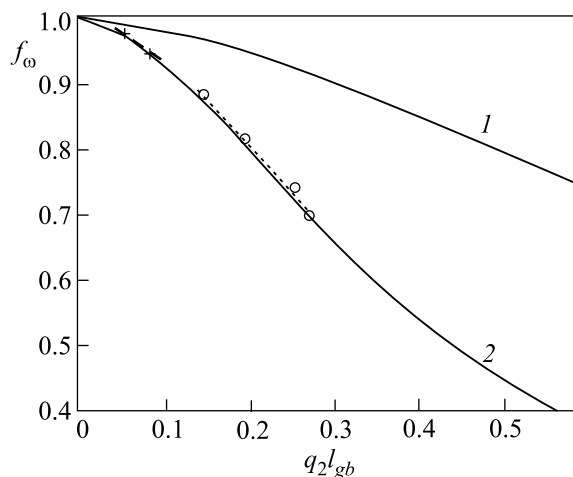


Рис.3. Расчетные кривые вероятности f_ω прохождения фонона частоты ω из зерна в зерно через плоский граничный слой толщины l_{gb} в зависимости от его толщины $q_2 l_{gb}$, где $q_2 = \omega/v_2$ – волновой вектор фонона в граничном слое. Для материала зерен полагалось $\rho = 4.55$; $v = 5.6 \cdot 10^5 \text{ см/с}$. (данные для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Кривая 1: $\rho_2 = 2.65$; $v_2 = 4.7 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ (данные для кристаллического SiO_2), кривая 2: $\rho_2 = 2.2$; $v_2 = 4.05 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ (данные для SiO_2 в стеклофазе). Точки на кривой 2 – эксперимент: образец № 2 (o), образец № 4 (+)

ность прохождения фонона из зерна в зерно f_ω , близка к единице и уменьшается с ростом температуры (частоты инжектированных фононов), что коррелирует с нашими экспериментальными результатами. Это позволяет полагать, что величина f_ω аналогична $\langle \cos \varphi \rangle$ в (3). Пользуясь кривыми рис.3 при известной из эксперимента l_{tr} и $l \approx 0.6R$ [19], можно определить f_ω и оценить толщину межзеренного слоя для наших образцов. Результаты оценок представлены в таблице для параметров межзеренного слоя, соответствующего плавленому кварцу. Наш выбор материала прослойки обусловлен тем, что добавка SiO_2 используется в качестве присадки при синтезе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ керамики [21]. Пользуясь “привязкой” для величины l_{gb} при $T = 3.8 \text{ K}$, можно построить из данных экспери-

мента ход зависимости f_ω от величины $q_2 l_{gb}$, то есть температуры. Для двух образцов с максимальным (образец № 4) и минимальным (образец № 2) значениями коэффициента диффузии эти кривые представлены на рис.3. Согласие расчета и эксперимента хорошее. Для модели “прозрачности” межзеренного слоя, соответствующего кристаллическому кварцу (рис.3, кривая 1), значения l_{gb} получаются примерно в два раза больше, но меньше постоянных решетки кварца, что, учитывая его сложную кристаллическую структуру, исключает, на наш взгляд, реалистичность такой модели. Отметим также, что кривая 1 рис.3 не учитывает потерь на кристаллографическую разориентацию зерна $Y_3Al_5O_{12}$ и прослойки SiO_2 , что увеличит вносимые границей потери и “сблизит” кривые 1 и 2 рис.3.

Главный из полученных результатов – толщина межзеренного слоя l_{gb} меньше оценок [13] и меньше размера постоянной решетки $Y_3Al_5O_{12}$. Межзеренная граница формируется материалами присадок при синтезе керамики и наиболее вероятная из них – плавленый кварц.

Обратимся теперь к результатам для образцов $YAlG$ с присадками Nd, для которых наблюдается заметное увеличение значений коэффициентов диффузии. В рамках рассмотренной выше модели прохождения потока фононов через межзеренные слои следует ожидать роста f_ω , то есть коэффициента диффузии, при увеличении плотности межзеренного слоя за счет внедрения ионов Nd^{3+} . Возможно, это происходит из-за “стока” избытка ионов Nd^{3+} в этот слой, химическая и физическая структура которого далека от используемой нами идеальной модели.

В заключение отметим, что использованный в работе метод распространения в образцах керамики неравновесных фононов позволяет сделать вывод о высоком совершенстве зерен керамики $Y_3Al_5O_{12}$, оценить толщину границы между ее зернами и высказать предположение о материале межзеренного слоя и влиянии легирования Nd на структуру этого слоя. Предложенная модель структуры граничного слоя, безусловно, не является законченной, и ее развитие является предметом дальнейших экспериментов с керамиками на основе $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ с широким набором содержания неодима, размеров зерен и других технологических параметров.

Работа выполнялась в рамках научного соглашения между Институтом кристаллографии РАН и Институтом лазерной науки Токийского университета электросвязи при поддержке Российского фон-

да фундаментальных исследований (гранты # 03-02-16233; # 03-02-16231) и Программы Президиума РАН, а также Программой (21st Century COE) Министерства образования, культуры, спорта, науки и технологии Японии. Авторы с благодарностью также отмечают, что выполненным исследованиям существенным образом способствовала их кооперация в Объединенной открытой лаборатории “Лазерные кристаллы и прецизионные лазерные системы”.

1. E. Carnall, S. E. Hatch, and W. E. Parsons, *Material Science Research*, Plenum, New York 1966, p. 165.
2. C. Greskovich and J. P. Chernoch, *J. Appl. Phys.* **44**, 4599 (1973).
3. A. Ikesue, T. Konoshita, K. Kamata et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1033 (1995).
4. T. Taira, A. Ikesue, and K. Yoshida, in: *Advanced Solid-State Lasers*, OSA, Washington DC 1998, p. 430.
5. Japanese patents 10-101333 and 10-101411 (1998).
6. K. Ueda, J. Lu, K. Takaichi et al., *The Review of Laser Engineering* **31**, 465 (2003).
7. A. A. Kaminskii, *Phys. Status Solidi (a)* **200**, 215 (2003).
8. J. Lu, M. Prabhu, J. Song et al., *Appl. Phys.* **B71**, 469 (2000).
9. J. Lu, T. Murai, K. Takaichi et al., *Laser. Phys.* **11**, 1053 (2001); J. Lu, K. Ueda, H. Yagi et al., *J. Alloys Compel.* **341**, 220 (2002).
10. А. А. Каминский, Г. Й. Эйхлер, К. Уеда и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 717 (2000); A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler et al., *Laser Phys. Lett.* **1**, 4 (2004).
11. J. Lu, J. F. Bisson, K. Takaichi et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1101 (2003); J. Lu, T. Murai, K. Takaichi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L1277 (2001); J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4324 (2002).
12. A. Shirakawa, K. Takaichi, H. Yagi et al., *Optics Express* **11**, 2911 (2003).
13. K. Oeda, J. Lu, K. Takaichi et al., *The Review of Laser Engineering* **31**, 465 (2003).
14. D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 15 (1987).
15. P. Ernst, O. Kienzle, and M. Ruhle, *J. European Ceram. Soc.* **19**, 655 (1999).
16. С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **88**, 299 (1985).
17. Yu. N. Barabanenkov, V. V. Ivanov, S. N. Ivanov et al., *Physica* **B316-317**, 269 (2002).
18. С. Н. Иванов, А. Г. Козорезов, А. В. Таранов и др., *ЖЭТФ* **102**, 600 (1992).
19. А. А. Каплянский, М. Б. Мельников, С. П. Феофанов, *ФТТ* **38**, 1434 (1996).
20. W. A. Little, *Can. J. Phys.* **37**, 334 (1959).
21. J. Lu, M. Prabhu, J. Xu et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3767 (2000).