

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМОВ РАССЕЯНИЯ ФОНОНОВ СУБТЕРАГЕРЦЕВЫХ ЧАСТОТ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ ИЗ ФТОРИДА ЛИТИЯ

*Е. Н. Хазанов<sup>a\*</sup>, А. В. Таранов<sup>a\*\*</sup>, Р. В. Гайнутдинов<sup>b</sup>, М. Ш. Акчурина<sup>b</sup>, Т. Т. Басиев<sup>c</sup>,  
В. А. Конюшкин<sup>c</sup>, П. П. Федоров<sup>c</sup>, С. В. Кузнецов<sup>c</sup>, В. В. Осико<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук  
125009, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Научный центр лазерных материалов и технологий  
Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 октября 2009 г.

Методами оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии изучена реальная структура оптической керамики из фторида лития, полученной путем горячего деформирования монокристаллов. Проведены сравнительные исследования механизмов рассеяния слаборавновесных тепловых фононов в области гелиевых температур в монокристаллах и образцах керамики LiF. Показано, что рассеяние фононов в исходных монокристаллах определяется вынужденными колебаниями дислокаций в поле напряжений упругой плоской волны (фонона) — флаттер-механизмом. В керамиках по мере увеличения степени деформации исходного материала наблюдается изменение механизмов пластической деформации, приводящее к уменьшению среднего размера зерен и упорядочению их структуры. При этом преобладает рассеяние на межзеренных границах. Оценены их толщина и акустический импеданс.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оптическая керамика, по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступающая монокристаллам, а по механическим характеристикам превосходящая их, — одна из самых серьезных инноваций в области лазерных материалов последних лет [1–7]. Помимо оксидной керамики, интенсивно развивается область фторидной керамики [8–12]. На оптической керамике фтористого лития с центрами окраски получена лазерная генерация [11, 12]. Фторид лития — классический объект для исследования дислокационной структуры [13, 14] и влияния механической деформации на реальную структуру [15, 16].

В данной работе методами электронной, атомно-силовой микроскопии и фононной спектроскопии в субтерагерцевом диапазоне частот исследовались свойства исходных монокристаллов, особенности структуры зерен и межзеренных границ образцов керамики фторида лития, полученных путем их горячего деформирования.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы фтористого лития выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации расплава на воздухе.

Оптическая керамика была приготовлена методом горячего формования по методике, описанной в работе [11]. Образцы керамики выкальвались из монокристаллов в виде кубиков с размером ребра 1 см

\*E-mail: khazanov@cplire.ru

\*\*E-mail: taranov@cplire.ru

с естественными кристаллографическими гранями по плоскостям (100), затем подвергались горячему прессованию при  $T = 973$  К при различной статической нагрузке. Полученные образцы характеризовались степенью деформации 30–65 % от исходного размера монокристалла. Измеряемые образцы керамики имели форму пластин толщиной 1.6–5 мм.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности сколов керамик проводилось в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе Solver P47 (NTMDT, Россия) при этом использовались кремниевые кантилеверы TL02 (Mikromasch, Эстония).

Исследование структуры керамики методом электронной микроскопии проводилось на микроскопе JSM-840 фирмы Joel.

Метод фононной спектроскопии в субтерагерцевом диапазоне частот основан на анализе транспорта слабонеравновесных тепловых фононов (НФ) в исследуемом образце в области гелиевых температур, когда сочетание высокой эффективности рассеяния фононов на дефектах структуры и малой вероятности неупругих процессов фонон-фононного взаимодействия в условиях гелиевых температур за время регистрации сигнала позволяет реализовать режим диффузионного распространения НФ, определяемый только дефектами структуры исследуемого материала. При этом получаемая информация оказывается усреднена по объему образца, что дополняет фрагментарные по своей природе методы микроскопических исследований поверхности микронеоднородных материалов.

В экспериментах поток НФ создавался импульсным нагревом металлической (Au) пленки на одном из торцов образца. Прошедшие через образец фононы регистрировались на противоположном торце с помощью сверхпроводящего болометра ( $S_n$ ,  $T_c = 3.8$  К). Регистрируемый сигнал имел характерный для диффузионного режима колоколообразный вид. Измеряемой величиной являлось время прихода максимума диффузионного сигнала [17]  $t_m = L^2/AD$ , где  $L$  — размер образца в направлении распространения НФ,  $A = 2$  для плоского источника и  $A = 2/3$  для точечного,  $D$  — коэффициент диффузии НФ:  $D = (1/3)\bar{v}^2\tau$ , где  $\bar{v}$  — средняя по поляризациям скорость и  $\tau$  — время жизни НФ.

Слабый нагрев пленки инжектора НФ  $\Delta T \ll T_0$  ( $T_0$  — температура термостата) позволял полагать температуру НФ в пленке равной  $T_0$ . Изменение температуры термостата (жидкий гелий) достигалось откачкой его паров, что давало возможность получать температурные зависимости  $D(T)$  в интервале

температур 1.5 К–3.8 К. Сравнение значений  $D$  для различных образцов проводилось с учетом поправки на геометрию источника [17].

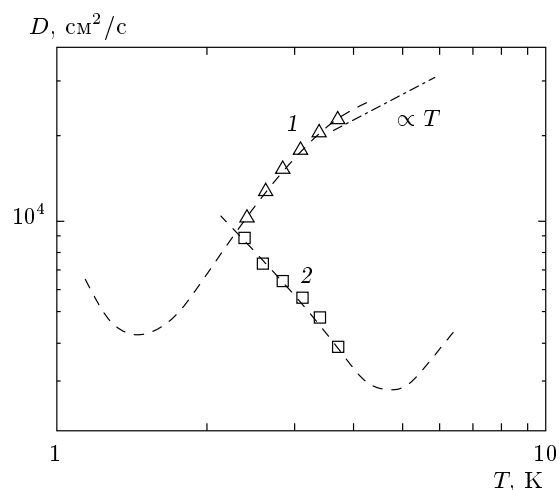
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возможные механизмы рассеяния фононов в области температур  $T \ll \Theta$  ( $\Theta$  — температура Дебая) в монокристаллах LiF рассмотрены в работе [13]. В работе [14] было показано, что в области гелиевых температур рассеяние НФ в монокристаллах LiF с количеством дислокаций  $N = 10^6$ – $10^7$  см<sup>-2</sup> определяется конкуренцией механизмов, связанных с деформациями, возникающими в кристалле вокруг дислокаций, и с флаттер-эффектом, обусловленным раскачиванием дислокационных сегментов в поле упругой плоской волны и последующим излучением фонона. Когда длина волны фонона  $\lambda \ll l_d$  — средней длины дислокационных сегментов, то  $\tau^{-1} \sim T^{-1}$ ,  $D(T) \sim T$  и наблюдается флаттер-эффект. При  $\lambda \gg l_d$  (более низкие температуры) фононы воспринимают дислокацию как линейный дефект и рассеиваются на ней за счет дополнительных напряжений в ее окрестности по закону  $\tau^{-1} \sim T$ ,  $D(T) \sim 1/T$ . Таким образом, в области низких температур может существовать резонанс при  $\lambda \approx l_d$ .

На рис. 1 представлены коэффициенты диффузии НФ  $D(T)$  в монокристалле с количеством дислокаций  $N = 10^6$  см<sup>-2</sup> (1) и в таком же образце, подвергнутом  $\gamma$ -облучению дозой  $10^6$  рад. (2). Появление дополнительных радиационных дефектов в облученном образце приводит к закреплению дислокаций, т. е. уменьшению длины дислокационных сегментов, и, как следствие, к смещению резонансного максимума в область более коротких длин волн НФ. На рис. 1 в исследованном диапазоне температур  $\lambda \ll l_d$  в случае (1),  $\lambda \gg l_d$  в случае (2), и зависимости отражают соответственно правый и левый скаты резонансной кривой.

В условиях эксперимента возможно уширение резонанса, так как спектр НФ достаточно широк (около  $kT$ ), а для  $\gamma$ -облученных образцов может иметь место дополнительное рэлеевское рассеяние на радиационных точечных дефектах.

Максимум регистрируемого болометром диффузионного сигнала формируется НФ, соответствующими максимуму спектральной плотности планковского распределения в пленке инжектора  $\omega \approx 3kT/\hbar$ , что позволяет оценить длины дислокационных сегментов в исследованных образцах. При

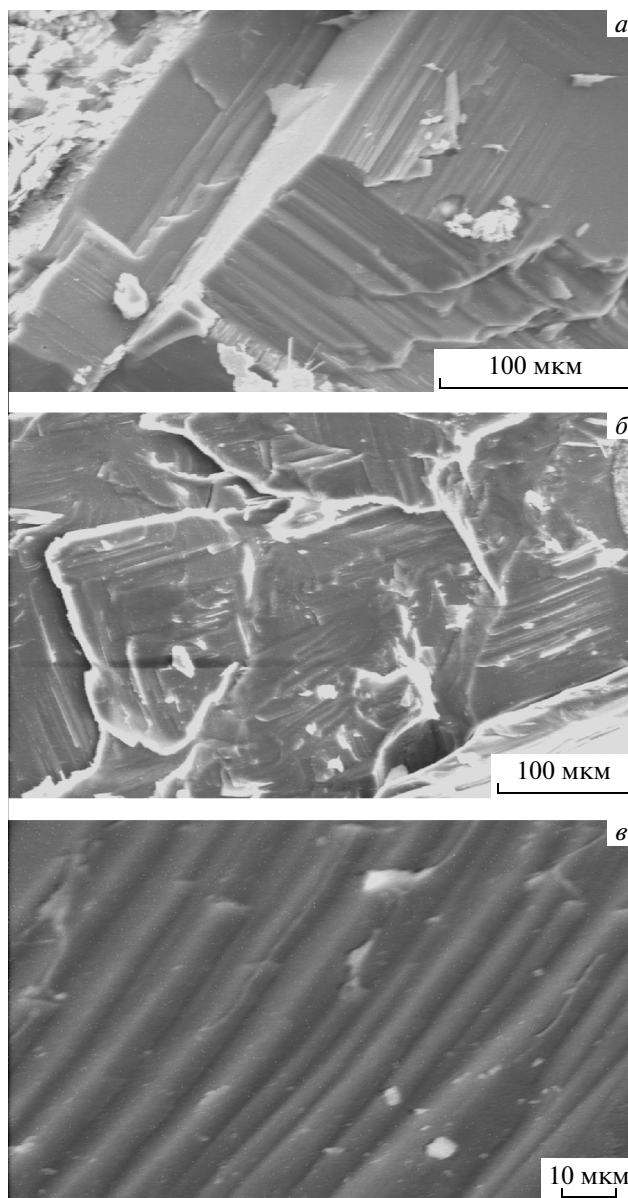


**Рис. 1.** Экспериментальная зависимость  $D(T)$  в монокристаллах LiF: 1 — необлученный образец с количеством дислокаций  $N = 10^6 \text{ см}^{-2}$ ; 2 — образец, подвергнутый  $\gamma$ -облучению дозой  $10^6 \text{ рад}$ . Штриховые линии — качественный ход зависимости, характерный для флаттер-механизма рассеяния НФ

$T = 3 \text{ К}$ ,  $\bar{v} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ см/с}$  имеем  $\lambda_{ph} \approx 20 \text{ нм}$ , в необлученном монокристалле  $l_d \geq 40 \text{ нм}$ , в облученном  $l_d \leq 10 \text{ нм}$ .

Оптическая и электронная микроскопия образцов выявила типичную крупнозернистую структуру керамики. На рис. 2 представлены результаты электронной микроскопии сколов керамики LiF.

На рис. 2а (степень деформации исходного материала 30 %) зерна керамики имеют вид крупных блоков размерами  $R = 200\text{--}300 \text{ мкм}$ , границы которых в основном совпадают с кристаллографическими плоскостями монокристалла. Это позволяет предположить, что процесс деформации отражает дислокационный механизм релаксации напряжений в материале керамики. Во втором случае (рис. 2б)  $R \approx 100 \text{ мкм}$  (степень деформации 65 %) зерна развернуты относительно друг друга, что связано с релаксацией бóльших статических напряжений и, по-видимому, сменой механизма пластической деформации материала, когда дислокационный механизм уже не может обеспечить релаксацию возросших напряжений. В первом случае разрушение образцов происходит как по границам зерен (блоков), так и по зернам. Во втором случае — преимущественно по границам зерен, которые приобретают полосчатую структуру. При более высоком разрешении в образцах, деформированных в условиях горячего прессования более 50 %, на поверхности зерен на-



**Рис. 2.** Микрофотографии сколов образцов керамики LiF при разных степенях деформации: а — 30 %, б — 65 %, в — > 50 %

блюдается упорядочение элементов структуры размером  $h \leq 10 \text{ мкм}$ , сходное с областями двойникования (рис. 2в).

В работах [18–20] наблюдался распад монокристаллической структуры на наноразмерные фрагменты при локальной деформации под действием индентора, в том числе и в образцах щелочно-галогидных кристаллов. Деформации могли составлять сотни процентов. При этом образующиеся фрагменты имели меньшую плотность дефектов, а релаксация на-

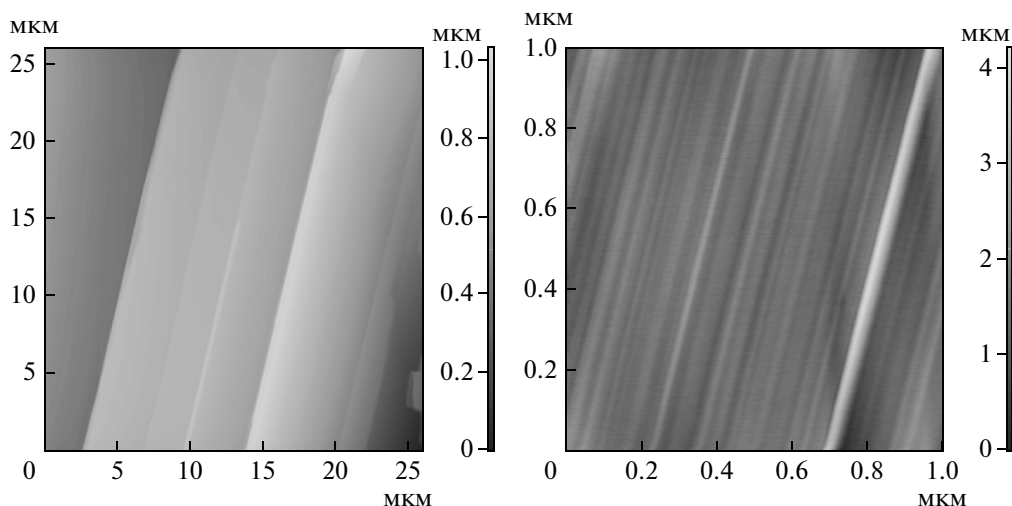


Рис. 3. АСМ-изображения сколов образцов керамики LiF со степенью деформации 46 % в разном масштабе

пряжений достигалась, в основном, за счет процессов двойникования. Можно полагать, что и в данном случае наблюдаемая в составе зерен полосчатая структура может быть связана с процессами двойникования.

Результаты АСМ-микроскопии поверхности скола образца керамики LiF с промежуточной степенью деформации (46 %), представленные на рис. 3, показали, что наблюдаемые на рис. 2в элементы структуры зерен имеют слоистый характер. Из анализа изображений большего масштаба следует, что каждый элемент структуры состоит из ориентированных слоев, средняя ширина которых составляет 50–100 нм.

На рис. 4 приведены АСМ-изображения сколов образцов разной степени деформации в одном и том же масштабе. Видно, что ширина слоев уменьшается по мере увеличения степени деформации и для наибольшей степени деформации (65 %) лежит за пределами разрешающей способности прибора. По профилям сечений проведенных перпендикулярно направлению слоев сделана оценка средней высоты слоя, которая также уменьшалась с 2–10 нм (деформация 30 %) до 0.1–1 нм (деформация 46 %) и лежала за пределами чувствительности прибора при деформации 65 %.

Таким образом, видно, что структура зерен имеет сложную иерархию границ: межзеренные границы (МГ) (рис. 2а,б), границы между широкими полосами (рис. 2в), которые, в свою очередь, имеют тонкую структуру слоев (рис. 3, 4).

На рис. 5 представлены температурные зависи-

мости коэффициента диффузии  $D(T)$  фононов субтерагерцевых частот в образцах керамики, полученных в условиях горячего прессования при деформации: 1 — 30 %; 2 — 40 %; 3 — 65 %. Чем выше степень деформации, тем больше значения коэффициента диффузии при данной температуре и тем круче температурная зависимость  $D(T)$ .

Крупный размер зерна керамики по сравнению с длиной волны фонона ( $qR \gg 1$ , где  $q$  — волновой вектор фонона) означает, что собственный спектр фононов в керамике аналогичен их спектру в материале зерна. Кроме того, выполнение условия  $qR \gg 1$  позволяет полагать МГ плоскими, а механизм рассеяния НФ рассматривать как результат прохождения фонона из зерна в зерно через плоский слой материала толщиной  $d$  с акустическим импедансом, отличным от импеданса материала зерна. Вероятность прохождения  $f_\omega$  определяется как отношение интенсивности потока НФ, прошедшего из зерна в зерно, к потоку фононов, падающему на МГ, учитывая все углы падения и прохождения и отношение акустических импедансов зерна и МГ [21].

Методика оценки параметров МГ на основе анализа температурных зависимостей  $D(T)$  приведена в [22], где экспериментальные результаты сопоставлялись с выражением

$$l_{ph} = l_0 \frac{f_\omega}{1 - f_\omega} \quad (1)$$

из работы [23], где  $l_{ph}$  — эффективная длина свободного пробега НФ в периодической структуре с периодом  $R$  при отсутствии рассеяния НФ в матери-

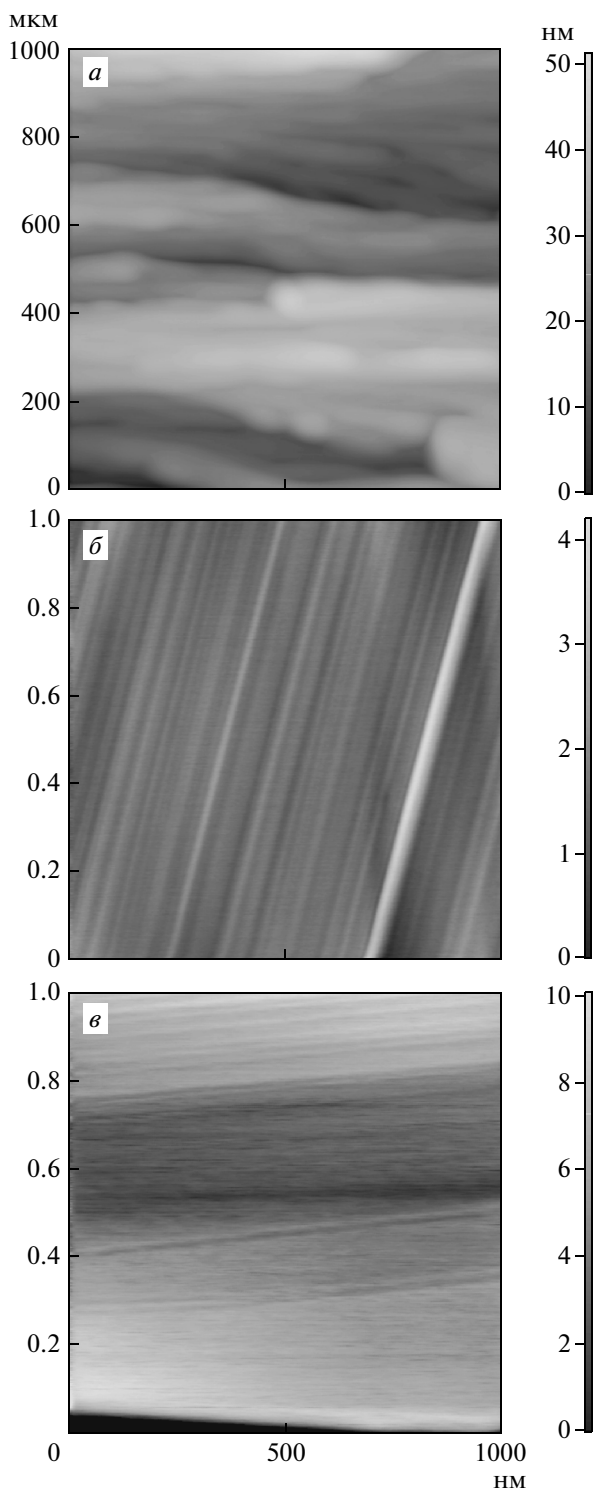


Рис. 4. АСМ-изображения сколов образцов керамики LiF в одном масштабе при разных степенях деформации: *a* — 30 %, *б* — 65, % *в* — > 50 %

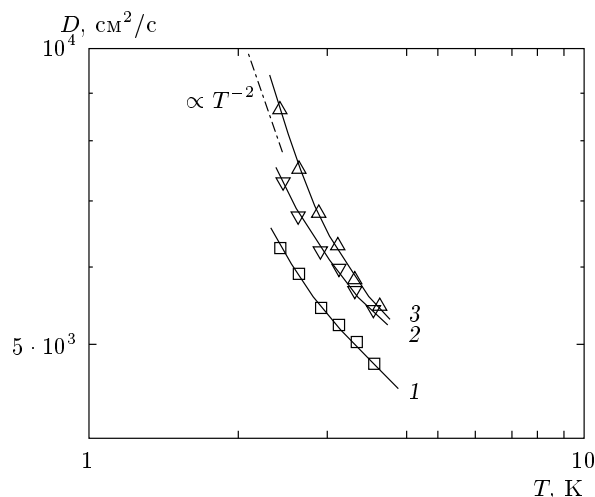


Рис. 5. Экспериментальные зависимости  $D(T)$  в образцах керамики LiF при разных степенях деформации исходных монокристаллов: 1 — 30 %, 2 — 45 %, 3 — 65 %

але зерна ( $l_0 = 0.6R$  — средняя длина пробега НФ в зерне до акта рассеяния на границе [24]).

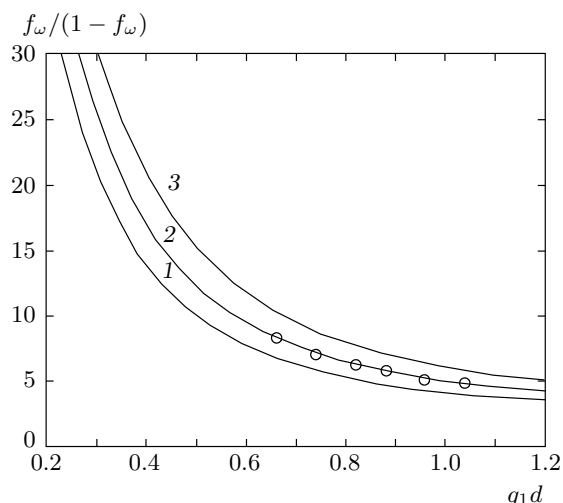
Физический смысл величины  $l_{ph}$  — расстояние, на котором происходит изотропизация потока фононов в исследуемом материале. При малоугловом рассеянии на МГ  $l_{ph}$  может быть больше  $R$ .

В работе [25] показано, что по мере уменьшения толщины МГ ( $q_1 d \ll 1$ ), ( $q_1$  — волновой вектор в материале МГ) зависимость  $D(T)$  стремится к  $D(T) \propto T^{-2}$ , что соответствует характеру зависимости 3 на рис. 5.

Тот факт, что в образце на рис. 2б скол проходит по границам зерен керамики, говорит об уменьшении дефектности и, как результат, увеличении их прочности. Данный эффект обсуждался в работе [7], где было показано, что при двойниковании в структуре зерен дефекты, связанные с напряжениями противоположного знака, аннигилируют на границах областей двойникования. В данном случае это может приводить к «зачистке» структуры зерен керамики от дислокаций, что, возможно, объясняет отсутствие дислокационного рассеяния в зернах при степени деформации более 50 %.

Характер температурной зависимости 3 на рис. 5 означает, что в данном образце рассеяние НФ определяется преимущественно рассеянием на МГ, которые имеют конечную толщину.

Во всех случаях отношение длины свободного пробега НФ к размеру зерна  $l_{ph}/R \geq 3-7$ , а для структуры широких слоев  $l_{ph}/R > 50$ , что свиде-



**Рис. 6.** Теоретическая зависимость функции  $f_\omega/(1 - f_\omega)$  для ряда отношений акустических импедансов материалов МГ и зерна: 1 — 0.78; 2 — 0.80; 3 — 0.82. Точки — экспериментальные данные для образца керамики LiF со степенью деформации 65 % (зависимость 3 на рис. 5)

тельствует о преимущественном рассеянии НФ на границах зерен и практическом отсутствии рассеяния внутри зерен на границах структур, представленных на рис. 3, 4. Данный факт может свидетельствовать в пользу естественной кристаллографической природы границ, возникающих в процессе пластической деформации между слоями материала в структуре зерен.

На рис. 6 представлен набор теоретических зависимостей выражения  $f_\omega/(1 - f_\omega)$  для ряда отношений акустических импедансов материалов межзеренного слоя и зерна от величины  $q_1 d$  в керамике LiF (для монокристалла  $\rho = 2.30$  г/см<sup>3</sup>,  $\bar{v} \approx 4 \cdot 10^5$  см/с). Там же приведены экспериментальные зависимости  $l_{ph}(T)/l_0$  для образца из рис. 5 (зависимость 3). Совпадение характера температурной зависимости  $l_{ph}(T)/l_0$  с одной из теоретических кривых  $f_\omega/(1 - f_\omega)$  позволяет определить отношение акустических импедансов зерна и межзеренного слоя, а также оценить значение толщины МГ  $d$  из произведения  $q_1 d$  при данной температуре [22]. В данном случае  $q_1 = q\bar{v}/\bar{v}_1$  ( $\bar{v}_1$  — средняя скорость НФ в материале МГ).

Среднее значение толщины МГ в образце керамики, полученного из монокристалла путем деформации 65 % (кривая 3 на рис. 5) при различных температурах (энергиях) НФ  $d = 1.8 \pm 0.3$  нм, что типично для образцов оксидных керамик [25] и природной ке-

рамики CaF<sub>2</sub> [10]. Мы не приводим оценки данных по структуре МГ в образцах со степенями деформации 30 % и 45 % на рис. 5 (кривые 1, 2), так как крупные зерна, напоминающие блоки в структуре керамики (рис. 2a), формировались за счет дислокационного механизма пластической деформации и могут быть не свободны от дислокаций, которые, как показано на рис. 1, могут давать дополнительный вклад в рассеяние НФ.

Таким образом, методами электронной и атомной силовой микроскопии показано, что при получении оптически прозрачной керамики путем горячего прессования из монокристаллов фторида лития, по мере увеличения статической нагрузки происходит трансформация процессов статической деформации, приводящая к уменьшению размеров зерен и упорядочению их структуры.

Результаты экспериментов по анализу транспортных кинетических характеристик фононов субтерагерцевых частот в исходных монокристаллах фторида лития и образцах керамики на их основе показывают, что если в монокристаллах в области гелиевых температур рассеяние фононов определяется рассеянием на дислокациях, то в образцах керамики со степенью деформации более 50 % транспортные характеристики фононов определяются исключительно рассеянием на МГ. При этом рассеянием фононов на фрагментах структуры внутри зерен можно пренебречь. Из этого следует, что границы между слоями внутри зерен являются кристаллографически естественными и связаны с процессами двойникования. Оценены значения толщины и акустического импеданса МГ в образцах керамики со степенью деформации 65 %.

Авторы выражают благодарность А. Б. Ормонту за ЭМ-фотографии образцов керамики.

Работа выполнена в рамках государственного контракта 02.513.12.3029 от 25 августа 2008 г. и Программы Президиума РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Greshkovich and J. P. Chernoch, J. Appl. Phys. **44**, 4599 (1973).
2. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, J. Amer. Ceram. Soc. **78**, 1033 (1995).
3. J. R. Lu, J. H. Lu, T. Murai et al., J. Appl. Phys. Jpn. part 2-letters. **40** (12A), L1277 (2001).

4. А. А. Каминский, М. Ш. Акчурин, В. И. Альшиц и др., Кристаллография **48**, 562 (2003).
5. A. A. Kaminskii, V. B. Kravchenko, Yu. L. Kopylov et al., Phys. Stat. Sol. **204**, 2411 (2007).
6. С. Н. Багаев, В. В. Осипов, В. И. Иванов и др., КЭ **38**(9), 840 (2008).
7. М. Ш. Акчурин, Р. В. Гайнутдинов, А. А. Каминский, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **135**(1), 1 (2009).
8. П. П. Федоров, В. В. Осико, Т. Т. Басиев и др., Российские нанотехнологии **2**, № 5–6, 95 (2007).
9. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, P. P. Fedorov et al., Opt. Lett. **33**, 521 (2008).
10. Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, П. П. Федоров и др., Докл. РАН **424**, № 3 (2009).
11. Т. Т. Басиев, В. В. Воронов, В. А. Конюшкин и др., Докл. РАН **417**, 631 (2007).
12. Т. Т. Басиев, М. Е. Дорошенко, В. А. Конюшкин и др., КЭ **37**, 989 (2007).
13. В. И. Альшиц, В. Л. Инденбом УФН **115**, 1 (1975).
14. В. И. Альшиц, С. Н. Иванов, Я. М. Сойфер, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов ФТТ **31**, 63 (1989).
15. B. Reppich and G. Streb, Phys. Stat. Sol. (a) **15**, 77 (1973).
16. G. Streb and B. Reppich, Phys. Stat. Sol. (a) **16**, 493 (1973).
17. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, T. Paszkiewicz, M. Wilczynski, and A. V. Taranov, Z. Phys. B **99**, 535 (1996).
18. M. Sh. Akchurin and V. R. Regel, Chem. Rev. **23**, 59 (1998).
19. М. Ш. Акчурин, Р. В. Галиулин, Кристаллография **48**, 514 (2003).
20. М. Ш. Акчурин, Р. В. Гайнутдинов, А. А. Каминский, Поверхность № 9, 78 (2006).
21. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **119**, 546 (2001).
22. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов и др., ЖЭТФ **129**, 131 (2006).
23. В. Д. Каган, А. В. Суслов, ФТТ **36**, 2672 (1994).
24. А. А. Каплянский, М. Б. Мельников, С. Н. Феofilов, ФТТ **38**, 1434 (1996).
25. А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **134**, 595 (2008).