

УДК 535.361

ОСОБЕННОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ ФАЗОВОМ $\beta \rightarrow \alpha$ -ПЕРЕХОДЕ СЕРЫ

С. Д. Точилин, В. С. Горелик

Предложен новый метод исследования метастабильных кристаллических структур, основанный на анализе изочастотных временных зависимостей спектральной интенсивности комбинационного рассеяния света. Осуществлена его экспериментальная реализация при изучении структурного превращения в сере.

При исследовании комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах при фазовых переходах была предложена методика, основанная на анализе изочастотных температурных зависимостей КРС. Она явилась важным дополнением к традиционной методике КРС при исследовании передемпфированных мягких мод в кристаллах в окрестности точки фазового перехода [1, 2]. Ее сущность заключается в регистрации сигнала неупругого рассеяния света при фиксированных частотах настройки спектрометра и медленном изменении температуры объекта (включая область фазового перехода), дающего сигнал КРС.

В настоящей работе поставлена задача исследования метастабильных фазовых состояний в кристаллах серы методами КРС. При этом предполагалось изучение как обычных спектров КРС в различных фазовых модификациях серы, так и изочастотных временных зависимостей. Изучались зависимости интенсивности КРС от времени в процессе перестройки метастабильной структуры при фиксированной температуре вещества и фиксированной частоте, соответствующей максимуму интенсивности характерных полос КРС кристаллов серы.

Изочастотные временные зависимости, наряду с обычными спектрами КРС, были получены нами при исследовании фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода серы. Кристаллы серы имеют ряд полиморфных модификаций, устойчивых при определенных условиях. Так, при нормальном давлении и температуре $T < 368,8 \text{ K}$ стабильной является ромбическая

α -серы, а моноклинная β -серы устойчива лишь в достаточно узком температурном интервале (368,8–392,5 K).

Регистрация КРС осуществлялась с использованием двойного монохроматора; спектральная ширина щели составляла $0,6 \text{ см}^{-1}$. Для возбуждения сигналов неупругого рассеяния использовалось излучение гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$).

Образцы α - и β -серы получены с использованием методики [3]. Они представляли собой поликристаллические образцы одинаковой массы $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ и имели форму шарового сегмента с диаметром основания 6 мм .

Метастабильная структура β – α -серы формировалась по методике, близкой к описанной в [3]. Структурный $\beta \rightarrow \alpha$ -переход серы инициировался путем образования фронта перекристаллизации между поликристаллическими образцами серы моноклинной и ромбической модификации при сплавлении их приграничного слоя при $T \cong 392 \text{ K}$. После сплавления образцы подвергались быстрому охлаждению в дистиллированной воде при $T = 291 \text{ K}$. Исследования фазового превращения осуществлялись вблизи фронта перекристаллизации в области β -фазы. В ходе эксперимента поддерживалась постоянная температура 291 K .

В работе [4] были детально исследованы и классифицированы спектры как первого, так и второго порядка α -серы.

На рис. 1а приведены спектры КРС образца β -серы, полученные нами через 180 минут и через $4,5 \cdot 10^3$ минут (~ 3 суток) после приготовления образца. Из рисунка видно, что обсуждаемые спектры имеют практически одинаковую форму и интенсивность. Это свидетельствует о достаточной устойчивости моноклинной модификации серы при комнатной температуре.

На рис. 1б приведены спектры КРС, полученные при фазовом $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе серы через определенные промежутки времени после быстрого охлаждения образцов. Как видно из рисунка, спектры существенно изменялись с течением времени. Если на начальных этапах наблюдения спектр соответствовал β -сере, то в дальнейшем происходила его трансформация от формы, характерной для моноклинной серы, к форме, присущей ее ромбической модификации (верхний спектр на рис. 1б).

По истечении определенного времени ($\simeq 3 \cdot 10^4 \text{ с}$) исследуемая область β -серы претерпевала фазовое превращение в α -серу.

Для детального изучения кинетики $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения серы получены временные зависимости интенсивности неупругого рассеяния света на смещенных частотах Ω , равных 43 и 50 см^{-1} (согласно [4], на данных частотах в спектрах КРС проявля-

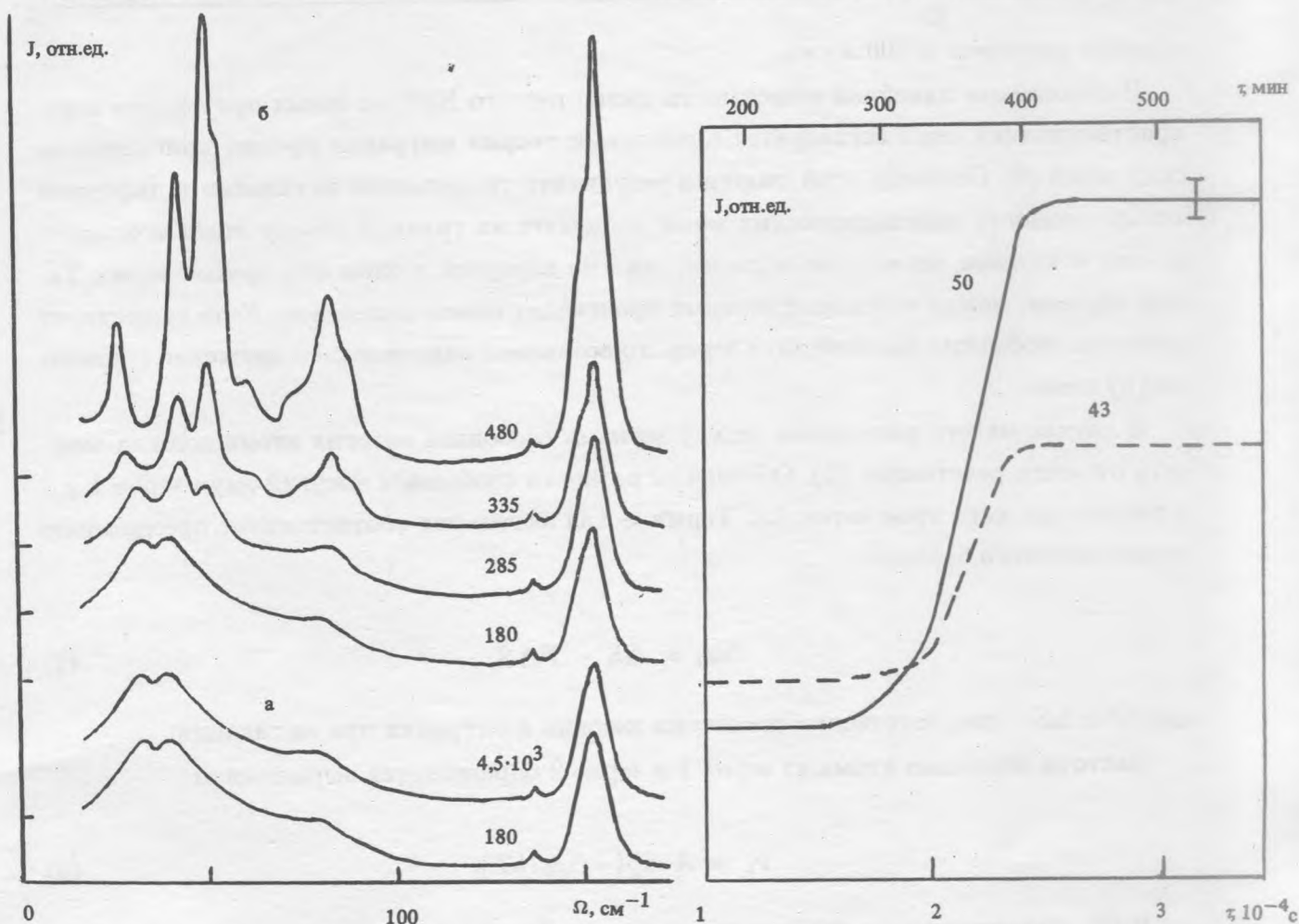


Рис. 1. Спектры КРС моноклинной серы (а) и β - α -структуры серы (б). Цифры у спектров - время в минутах после приготовления объекта исследования.

Рис. 2. Изочастотные временные зависимости КРС при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении серы. Цифры у кривых - частоты в см^{-1} .

ются колебания кристаллической решетки, характерные для α -серы). Обсуждаемые зависимости приведены на рис. 2. Их совмещение по времени наблюдения было проведено по величине интенсивности КРС, соответствующей полусумме максимального и минимального значения на соответствующих кривых.

Как видно из рис. 2, во временном интервале протекания фазового превращения ($\approx 2,0 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^4 \text{с}$) изочастотные зависимости могут быть аппроксимированы линейной зависимостью. Это позволило вычислить значение скорости перекристаллизации серы. Ее величина составила значение $\sim 10^{-7} \text{м/с}$ (сигнал КРС наблюдался из

области размером $\simeq 400$ мкм).

Наблюдаемая линейная зависимость изочастотного КРС во время протекания перекристаллизации серы согласуется с выводами теории миграции границ кристаллических зерен [5]. Согласно этой теории в результате термической активации и диффузии атомы соседних кристаллических зерен попадают на границу между ними и остаются там в течение некоторого времени, пока не вернуться в одно или другое зерно. Таким образом, между соседними зернами происходит обмен веществом. Если существует разность свободных энергий двух зерен, то возникает направленное движение границы между ними.

В случае малого расстояния между зернами свободная энергия атома должна зависеть от этого расстояния (5). Обозначим разность свободных энергий двух зерен 1 и 2 в расчете на один атом через Δg . Термическая активация соответствует преодолению энергетического барьера:

$$\Delta g_0 = \Delta h - T\Delta S, \quad (1)$$

где Δh и ΔS – соответственно изменения энергии и энтропии при активации.

Частота переходов атома из зерна 1 в зерно 2 определяется выражением

$$\nu_1 = A \exp(-\Delta g_0/kT). \quad (2)$$

В (2) известен только порядок величины ν_1 . Точное ее значение надо определять в каждом конкретном случае (оно примерно соответствует частоте колебаний атомов в состоянии 1) [5].

Частота обратных переходов равна

$$\nu_2 = A \exp[-(\Delta g_0 + \Delta g)/kT]. \quad (3)$$

Скорость миграции границы пропорциональна разности вероятностей двух противоположно направленных процессов. Если частоты в состояниях 1 и 2 считать примерно одинаковыми ($\nu_1 \approx \nu_2 = \nu$) и эффективное смещение границы при прохождении одного атома равно λ , то скорость миграции определяется выражением [5]:

$$v = \nu \lambda \frac{\Delta g}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta g_0}{kT}\right). \quad (4)$$

В случае, если выполняется неравенство $\Delta g/kT \ll 1$ (оно справедливо для фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода серы при $T \simeq 300 \text{ K}$), то скорость миграции становится линейной функцией движущей силы ρ ($\rho = \Delta g/V_a$, где V_a - объем элементарной ячейки):

$$v = \nu \lambda \frac{\Delta g}{kT}. \quad (5)$$

Выражения (4), (5) выполняются и в том случае, если предположить, что элементарный процесс переноса состоит не из термически активированного движения отдельного атома, а реализуется в результате перехода из одного зерна в другое целой группы атомов или молекул. В соответствии с этим в (4) и (5) вместо Δg , Δg_0 , ν и λ следует использовать величины, характеризующие мигрирующую группу атомов или молекул [5].

Как следует из (5), при $T = \text{const}$ величина скорости перекристаллизации является постоянной. Это согласуется с наличием линейного участка изочастотной зависимости во время протекания фазового превращения (рис. 2).

Таким образом, нами было исследовано временное развитие КРС при структурном $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе серы. Установлена величина скорости перекристаллизации.

Показана возможность изучения кинетики структурных переходов метастабильная - стабильная фаза при помощи изочастотных временных зависимостей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горелик В. С., Иванова С. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11, 18 (1981).
- [2] Gorelik V. S., Tochilin S. D., Sushinsky M. M., J. Mol. Struct., 143, 83 (1986).
- [3] Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., ГИТТЛ, 1953.
- [4] Горелик В. С., Умаров Б. С. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света в кристаллах. Душанбе, Дониш, 1982.
- [5] Рекристаллизация металлических материалов. Ред. Ф. Хесснер. М., Металлургия, 1982.

Поступила в редакцию 23 ноября 1993 г.