

ЧАСОВИЙ РОЗВИТОК КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА ПРИ ФАЗОВОМУ $\beta \rightarrow \alpha$ -ПЕРЕХОДІ СІРКИ

С.Д. Точилін

Запорізький національний технічний університет

Україна

Надійшла до редакції 20.09.2012

Досліджено особливості комбінаційного розсіювання світла при $\beta \rightarrow \alpha$ -переході сірки для оптичної схеми “на відбиття”.

Аналіз експериментальних результатів дозволив встановити часовий інтервал протікання перетворення та оцінити значення швидкості перекристалізації сірки.

Ключові слова: сірка, перекристалізація, лазер, комбінаційне розсіювання світла.

Исследовано особенности комбинационного рассеяния света при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе серы для оптической схемы “на отражение”.

Анализ экспериментальных результатов разрешил установить временной интервал протекания преобразования и оценить значение скорости перекристаллизации серы.

Ключевые слова: сера, перекристаллизация, лазер, комбинационное рассеяние света.

The features of Raman-scattered light have been investigated at $\beta \rightarrow \alpha$ -transition of sulfur for the optical circuit “on reflection”.

The analysis of experimental results has allowed to establish a time interval of course of transformation and to estimate a value of recrystallization speed of sulfur.

Keywords: sulfur, recrystallization, laser, Raman scattering.

ВСТУП

Сучасний етап розвитку електронної техніки стимулює інтенсивний пошук нових напівпровідникових та діелектричних матеріалів. Він відбувається в основному в напрямках, пов'язаних із синтезом нових речовин, що перебувають у термодинамічно стійкому стані, а також із синтезом метастабільних структур. Останній напрямок є досить перспективним, тому що дозволяє істотно розширити номенклатуру нових матеріалів електронної техніки [1].

При експлуатації метастабільних структур виникає ряд проблем, зокрема, важливо знати їх стійкість протягом досить протяжних часових інтервалів, а також мати можливість для керування в таких структурах процесом твердофазного перетворення метастабільна \rightarrow стабільна фаза.

Останнім часом елементарна сірка, що є напівпровідником [2] та має велике число алотропних модифікацій [3], використовується при створенні нових композитних наноматеріалів на основі пористого вуглецю, синтетичних опалів, а також напівпровідників $A^{III}B^V$ [4–6].

У той час алотропні модифікації сірки стійкі лише за певних умов [3]. Так, при нормальному тиску та температурі $T < 368,8$ К стабільною є ромбічна α -сірка. У той же час, моноклінна β -сірка стійка в досить вузькому температурному інтервалі (368,8 – 392,5 К).

Ефективно визначати та контролювати фазову структуру конденсованих середовищ дозволяє метод комбінаційного розсіювання світла (КРС) [7].

Спектри КРС сірки вивчалися в багатьох роботах. Зокрема, спектри КРС ромбічної та моноклінної модифікації сірки, а також композита опал-сірка, отримані з однаковим спектральним розділенням, наведені в [5].

Особливості низькочастотного КРС при $\beta \rightarrow \alpha$ -переході сірки вивчалися в роботі [8]. При цьому в [8] детально досліджувалася поведінка спектральних ліній, що відповідають зовнішнім коливанням кристалічної ґратки сірки.

У той час певний інтерес при $\beta \rightarrow \alpha$ -переході сірки має вивчення особливостей ліній відповідним зовнішнім коливанням кристалічної ґратки. Тому що ці лінії є найбільш інтен-

сивними в спектрі КРС сірки першого порядку та можуть реєструватися недорогими спектральними приладами з низькою роздільною здатністю [9].

У даній роботі було поставлене завдання дослідження особливостей усього спектра КРС першого порядку при фазовому $\beta \rightarrow \alpha$ -переході сірки. Передбачалося вивчити часову поведінку спектральних ліній, що відповідають як зовнішнім, так і внутрішнім коливанням ґратки сірки при цьому перетворенні.

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

При описі особливостей КРС при фазовому $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворенні сірки будемо використовувати теорію міграції границь кристалічних зерен [10].

Відповідно до цієї теорії, в результаті термічної активації, атоми сусідніх кристалічних зерен у результаті дифузії потрапляють на границю між ними та залишаються там протягом деякого часу, поки не повернуться або в одне або в інше зерно. У такий спосіб між сусідніми зернами відбувається обмін речовини.

Якщо існує різниця вільних енергій двох зерен Δg , то виникає спрямований рух границі між ними (у випадку зерен α - і β -сірки значення $\Delta g \neq 0$ та становить величину $-7 \cdot 10^4$ Дж/катом при $T = 291$ К [3]).

При цьому, відповідно до роботи [9], швидкість перекристалізації ν може бути представлена в такий спосіб:

$$\nu = \omega \delta [1 - \exp(-\Delta g/kT)] \exp(-\Delta g_0/kT), \quad (1)$$

тут ω – частота переходу атомів з одного зерна в інше, δ – зсув границі зерна при проходженні одного атома, $\Delta g_0 = \Delta h - T\Delta S$, Δh та ΔS – відповідно зміна енергії та ентропії атомів при термічній активації, ω – постійна Больцмана.

Вираз (1) виконується й у тому випадку якщо припустити, що елементарний процес складається не з термічно активованого перескоку окремого атома, а в переході з одного зерна в інше цілої групи атомів або молекул. Відповідно до цього в (1) замість Δg , Δg_0 , ν та δ варто використовувати величини, що характеризують мігруючу групу атомів або молекул [10].

У відповідності з (1) при $T = \text{const}$ швидкість перекристалізації є постійною.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Метастабільна структура β - α -сірка, а також зразки α та β -сірки, особливості КРС яких були досліджені в даній роботі, формувалися за методикою, описаною в [6].

При цьому зразки α - і β -сірки мали однакову масу $3,6 \cdot 10^{-5}$ кг та форму, подібну до форми кульового сегмента з діаметром основи $6 \cdot 10^{-3}$ м.

Структурний $\beta \rightarrow \alpha$ -перехід спостерігався в метастабільній структурі β - α -сірка, що була утворена полікристалічними зразками моноклінної та ромбічної фаз при сплаві їх прикордонного шару. Після сплави зразки піддавалися ґартуванню в дистильованій воді при температурі 291 К.

Дослідження фазового перетворення здійснювалися поблизу фронту перекристалізації в області β -фази, у спектральному діапазоні частот Ω від 10 до 500 cm^{-1} (відповідно до [7], частоти зовнішніх коливань сірки лежать у діапазоні 80 – 500 cm^{-1} , частоти внутрішніх коливань не перевищують 80 cm^{-1}).

Реєстрація КРС здійснювалася за допомогою подвійного монохроматора, спектральна ширина щілини становила 0,6 cm^{-1} . Для збудження сигналів непружного розсіювання використовувалася оптична схема “на відбиття”, а також випромінювання гелій-неонового лазера ($\lambda = 632,8$ нм, $P = 50$ мВт).

У ході експерименту температура T мала постійну величину ($T = 291$ К).

На рис. 1а наведені спектри КРС зразка моноклінної сірки, отримані нами через 180 хвилин та через $4,5 \cdot 10^3$ хвилин (~ 3 доби) після готування зразка. З рис. 1 видно, що ці спектри як в області зовнішніх, так і внутрішніх коливань сірки, із часом t практично не змінюють свою форму та інтенсивність. Це свідчить про достатню стійкість моноклінної модифікації сірки при кімнатній температурі.

На рис. 1б наведені спектри КРС першого порядку, отримані при фазовому $\beta \rightarrow \alpha$ -переході в метастабільній структурі сірки через певні проміжки часу після швидкого охолодження зразків до кімнатної температури. Як видно з рис. 1, спектри істотно змінювалися з часом. При цьому інтенсивність ліній КРС

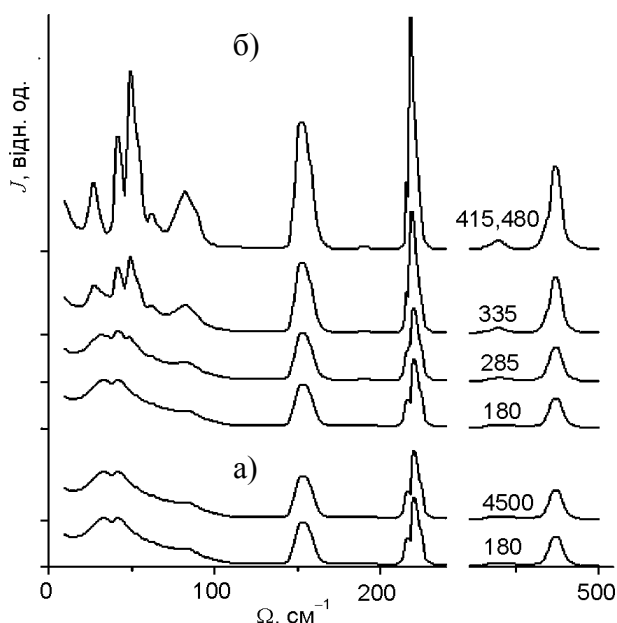


Рис. 1. Спектри КРС моноклінної сірки (а) та β - α -структури сірки (б). Цифри поблизу спектрів – час у хвилинах після готування об'єкта дослідження.

в області як зовнішніх коливань, так і внутрішніх коливань сірки, різко зростала.

У той час форма ліній, що відповідають внутрішнім коливанням змінювалася незначно, на відміну від змін ліній характерних для зовнішніх коливань сірки. У цьому випадку на початкових етапах спостереження ($t \leq 1,7 \cdot 10^4$ с) низькочастотний спектр відповідав β -сірці, потім відбувалася його трансформація від форми, характерної для моноклінної сірки, до форми, властивої її ромбічній модифікації (див. верхній спектр на рис. 1б). Тобто після закінчення часу ($t = 2,5 \cdot 10^4$ с) досліджувана область метастабільної структури, що відповідає β -фазі сірки, перетерплювала фазове перетворення в α -сірку.

Такий експериментальний результат дозволяє зробити висновок про те, що в часовому інтервалі $1,7 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$ с, відбувається фазове $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення досліджуваної області сірки. Це дозволило оцінити швидкість перекристалізації сірки. Її величина має значення порядку 10^{-7} м/с (сигнал КРС спостерігався нами із приповерхневої області діаметром – 400 мікрометрів).

ВИСНОВОК

Таким чином, нами був досліджений часовий розвиток КРС при структурному $\beta \rightarrow \alpha$ -переході сірки у широкому діапазоні частот спо-

стереження ($10 - 500 \text{ см}^{-1}$) для оптичної схеми “на відбиття”.

Встановлено особливості часового поведіння спектральних ліній, що відповідають зовнішнім та внутрішнім коливанням ґратки сірки при цьому перетворенні.

Можна припустити, що подібні зміни спектрів КРС повинні спостерігатися для всіх молекулярних кристалів та структур, при переході з метастабільного стану в стійкий.

ЛІТЕРАТУРА

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – СПб.: Изд. Лань, 2002. – 424 с.
2. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники: Учебник. – СПб.: Изд. Лань, 2001. – 368 с.
3. Эддисон У. Аллотропия химических элементов. – М.: Мир, 1966. – 208 с.
4. Сморгонская Э.А., Кютт Р.Н., Шуман В.Б., Данишевский А.М., Гордеев С.К., Гречинская А.В. Малоугловое рентгеновское рассеяние в нанокompозите углерод-сера, полученном на основе объемного нанопористого углерода//ФТТ. – 2002. – Т. 44, Вып. 10. – С. 1908-1914.
5. Горелик В.С., Точилин С.Д. Комбинационное рассеяние света в композите опал/сера//Неорганические материалы. – Т. 47, № 7. – С. 846-847.
6. Лебедев М.В., Shimomura M., Fukuda Y. Реконструкция поверхности InSb(111)A при адсорбции серы//Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, Вып. 5. – С. 539-543.
7. Горелик В.С., Умаров Б.С. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света в кристаллах. – Душанбе: изд. Дониш, 1982. – 288 с.
8. Точилин С.Д., Горелик В.С. Особенности комбинационного рассеяния света при фазовом $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе серы//Краткие сообщения по физике ФИАН. – 1993. № 11-12. – С. 15-19.
9. Горелик В.С., Свербиль П.П., Фадюшин А.Б., Васильев В.В. Полупроводниковый лазер видимого диапазона как источник возбуждения комбинационного рассеяния света. Препринт/ФИАН; 27. – М.: РИИС ФИАН, 2003. – 18 с.
10. Рекристаллизация металлических материалов/Ред. Ф. Хесснер. – М.: Металлургия, 1962. – 352 с. (Хесснер Ф., Хофман С. Миграция большеугловых границ зерен. – С. 71-103).

LITERATURA

1. Tairov Yu.M., Cvetkov V.F. Tehnologiya poluprovodnikovyh i dielektricheskikh materialov. – SPb.: Izd. Lan, 2002. – 424 s.
2. Pasyukov V.V., Sorokin V.S. Materialy elektronnoj tehniki: Uchebnik. – SPb.: Izd. Lan, 2001. – 368 s.
3. Eddison U. Allotropiya himicheskikh elementov. – M.: Mir, 1966. – 208 s.
4. Smorgonskaya E.A., Kyutt R.N., Shuman V.B., Danishevskij A.M., Gordeev S.K., Grechinskaya A.V. Malouglovoe rentgenovskoe rasseyaniye v nanokompozite uglerod-sera, poluchennom na osnove obemnogo nanoporistogo ugleroda//FTT. – 2002. – T. 44, Vyp. 10. – S. 1908-1914.
5. Gorelik V.S., Tochilin S.D. Kombinacionnoe rasseyaniye sveta v kompozite opal/sera//Neorganicheskie materialy. – T. 47, № 7. – S. 846-847.
6. Lebedev M.V., Shimomura M., Fukuda Y. Rekonstrukciya poverhnosti InSb(111)A pri adsorbicii sery//Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2007. – T. 41, Vyp. 5. – S. 539-543.
7. Gorelik V.S., Umarov B.S.. Vvedenie v spektroskopiyu kombinacionnogo rasseyaniya sveta v kristallah. – Dushanbe: izd. Donish, 1982. – 288 s.
8. Tochilin S.D., Gorelik V.S. Osobennosti kombinacionnogo rasseyaniya sveta pri fazovom $\beta \rightarrow \alpha$ -perekhode sery//Kratkie soobscheniya po fizike FIAN. – 1993. № 11-12. – S. 15-19.
9. Gorelik B.C., Sverbil P.P., Fadyushin A.B., Vasilev V.V. Poluprovodnikovyy lazer vidimogo diapazona kak istochnik возбужdeniya kombinacionnogo rasseyaniya sveta. Preprint/FIAN; 27. – M.: RIIS FIAN, 2003. – 18 s.
10. Rekrystallizaciya metallicheskih materialov/Red. F. Hessner. – M.: Metallurgiya, 1962. – 352 s. (Hessner F., Hofman S. Migraciya bolsheuglovyh granic zeren. – S. 71-103).