

01;05;07;12

## Фазовопереходное излучение и рост новой фазы

© С.А. Салль, А.П. Смирнов

Всероссийский научный центр "ГОИ им. С.И. Вавилова",  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 июля 1999 г.)

Показано, что при некоторых условиях процесс роста новой фазы приобретает характер кооперативного оптического явления, причем теплота фазового перехода выделяется в виде последовательности импульсов сверхизлучения (фазовопереходное излучение). Рассмотрены вопросы оптического управления ростом новой фазы и влияния оптических характеристик веществ на кинетику фазовых переходов.

### Введение

В работе [1] описан эффект сильного надтемпературного излучения вскипающей воды в ближней инфракрасной области спектра. Интенсивность излучения с поверхности раздела вода–стекло в области длин волн  $\lambda = 1.7\text{--}1.8\ \mu\text{m}$  примерно на два порядка превышала интенсивность излучения с поверхности абсолютно черного тела при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Наблюдаемый эффект связывался с выделением теплоты конденсации в виде неравновесного излучения, которое было названо фазовопереходным. Подобный эффект имеет место и при вскипании металлов [2]. В металлургии известно, что процессы конденсации металла из паровой фазы и затвердевания сопровождаются яркой вспышкой на частотах, существенно превышающих частоту максимума теплового излучения при температуре фазового перехода. Вспышки излучения регистрировались также при кристаллизации из расплава щелочногалоидных веществ и сапфира [3,4]. Спектры надтемпературного излучения имели значительную ширину (порядка  $10^{13}\ \text{s}^{-1}$ ), не содержали линий и полос, причем энергия фотона в максимуме спектров соответствовала теплоте плавления вещества в расчете на одну молекулу. Было замечено, что интенсивность надтемпературного излучения зависит от условий охлаждения расплава, а фронты нарастания и спада вспышки не обязательно совпадают с началом и окончанием кристаллизации. Энергия излучения во вспышке составляет значительную долю от общей энергии излучения кристаллизующегося расплава. Отметим, что спектр фазовопереходного излучения вскипающей воды [1] содержит полосы ее собственного поглощения, а максимум излучения оказывается сдвинутым в коротковолновую область.

Хотя экспериментальный материал по наблюдению фазовопереходного излучения пока невелик, уже сам факт существования такого излучения представляется весьма удивительным. Он не следует из существующих концепций фазовых переходов и не учитывается при рассмотрении их кинетики.

### Формирование импульсов фазовопереходного излучения

Обычно выделяют три стадии роста новой фазы: флуктуационное образование зародышей, накопление вещества в зародышах и коалесценция. Здесь мы будем рассматривать вторую стадию. Допустим, что размер зародышей новой фазы в однокомпонентном переохлажденном расплаве достигает величины, при которой теплота и температура фазового перехода приняли макроскопическое значение. В случае металлов, например, это достигается при радиусе зародышей  $r_0 > 20\ \text{nm}$  [5]. При образовании химической связи каждая молекула или атом релаксирует из состояния, соответствующего расплаву, в новое состояние, соответствующее кристаллу. Первое состояние можно рассматривать как возбужденное по отношению ко второму.

Оценим вероятность высвечивания энергии возбуждения отдельной частицы при фазовом переходе. Оптическое время жизни свободной молекулы в возбужденном состоянии (время продольной релаксации)  $T_1 = 10^{-7}\text{--}10^{-8}\ \text{s}$ . При температуре  $T \sim 10^3\ \text{K}$  для переходов в ближней инфракрасной области спектра время безызлучательной многофононной релаксации в твердом теле  $T_1^* \lesssim 10^{-9}\ \text{s}$  [6]. Тогда вероятность высвечивания  $p \sim T_1^*/T_1 \ll 1$ . Следовательно, большая часть энергии перехода превращается в тепло. При этом мы предполагали, что частица, переходящая из расплава в кристалл, расположена таким образом, что при установлении химической связи ее положение не меняется и в соответствии с принципом Франка–Кондона оптический переход на уровень, соответствующий основному состоянию кристалла, разрешен, а вероятности оптических переходов в возбужденные состояния кристалла малы. В действительности положение частицы при фазовом переходе может изменяться, а переход в основное состояние кристалла происходить через ряд промежуточных состояний, для которых многофононная релаксация скажется сильнее [6]. Тогда вероятность высвечивания будет еще меньше. Фазовые переходы с  $p \ll 1$  назовем безызлучательными.

Для осуществления излучательного фазового перехода с  $p \sim 1$  необходимо, чтобы время оптического перехода частиц из основного состояния расплава в основное состояние кристалла  $T_1$  оказалось меньше или порядка времени безызлучательной релаксации  $T_1^*$ . Это может быть достигнуто в большом коллективе частиц. Впервые вопрос о возможности излучательного фазового перехода для коллектива частиц рассматривался в рамках квантовой электродинамики еще до экспериментального обнаружения явления коллективного спонтанного излучения, или сверхизлучения [7,8]. Явление сверхизлучения, как известно, состоит в том, что система возбужденных частиц за счет их взаимного влияния друг на друга посредством общего поля излучения испытывает оптический переход в нижнее состояние за время, много меньшее времени радиационного распада отдельной частицы [9]. Рассмотрим вопрос о возможности излучательного фазового перехода с позиции теории сверхизлучения, в которой часто используют полуклассический подход [10].

Рассмотрим ансамбль из  $K$  частиц ( $K \gg 1$ ), окружающих зародыши в области расплава размером  $l \ll \lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения, соответствующего теплоте фазового перехода в расчете на одну частицу. Введем параметры  $T_2$  и  $T_2^*$ , соответствующие временам дефазировки волновых функций возбужденных частиц за счет однородного и неоднородного уширения линии ( $T_2$  называют также временем поперечной релаксации). В кубических кристаллах, где имеет место однородное уширение,  $T_2 = 10^{-9} - 10^{-10}$  s, в некубических и примесных кристаллах с неоднородным уширением  $T_2^* = 10^{-10} - 10^{-11}$  s [6]. Таким образом, выполняется условие  $T_2^* \ll T_2 < T_1^* < T_1$ . Будем считать, что оптические переходы частиц из основного состояния расплава в основное состояние кристалла разрешены. Для реализации сверхизлучения необходимо, чтобы длительность его импульса  $\tau$  оказалась много меньше времени дефазировки  $T_2$  или  $T_2^*$ , а время пролета фотона через область расплава размером  $l$  было много меньше  $\tau$ , т.е.  $l/c \ll \tau$ , где  $c$  — скорость света (полагаем, что показатель преломления среды  $n \sim 1$ ). Начальный уровень некогерентного спонтанного излучения  $Q_0$  на частоте перехода  $\omega_0$  определяется скоростью роста новой фазы  $K/T_1^*$  и составляет

$$Q_0 \sim p\hbar\omega_0 K/T_1^* = \hbar\omega_0 K/T_1, \quad (1)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка, собственное тепловое излучение расплава здесь не учитывается, время  $T_1$  известным образом связано с дипольным матричным элементом перехода  $d$ :  $T_1 = 3\hbar c^3/4|d|^2\omega_0^3$ .

В пренебрежении поперечной релаксацией и в адиабатическом приближении динамика излучения  $Q$  и инверсия системы  $\Delta K = K - K_c$ , где  $K_c$  — число частиц, совершивших переход в основное состояние кристалла,

описывается уравнениями, аналогичными [10],

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{4\pi^2 Q \omega_c^2 V}{3\omega_0 \lambda^3}, \quad \frac{d\Delta K}{dt} = -\frac{2Q}{\hbar\omega_0}, \quad (2)$$

где  $V$  — объем области,  $t$  — время,  $\omega_c^2 = -8\pi|d|^2 \times \Delta K \omega_0 / \hbar V$  — квадрат так называемой кооперативной частоты среды.

Решение системы (2) имеет вид

$$\Delta K = -K \text{th}[(t - t_d)/2\tau],$$

$$Q = \hbar\omega_0 K / 4\tau \text{ch}^2[(t - t_d)(2\tau)^{-1}]. \quad (3)$$

Длительность импульса  $\tau = T_1/K$  в  $K$  раз меньше времени спонтанного излучения отдельной частицы. Максимальная мощность  $Q_{\max} = \hbar\omega_0 K / 4\tau$  пропорциональна  $K^2$ , примерно в  $K$  раз превышает начальный уровень спонтанного излучения  $Q_0$  и достигается через время задержки  $t_d = \tau \ln[Q_{\max}/Q_0]$  или с учетом (1)

$$t_d = \frac{T_1}{K} \ln \frac{K}{4}. \quad (4)$$

В данном рассмотрении режим сверхизлучения осуществляется только при выполнении условия  $t_d < T_2, T_2^*$ . Полагая  $T_1 = 10^{-7}$  s,  $T_1^* = 10^{-9}$  s,  $T_2 = 10^{-10}$  s, с учетом (4) приходим к требованию на пороговое число частиц  $K_t \gtrsim 10^5$  для сред с однородным уширением (кубические кристаллы), что вполне выполнимо даже для одного зародыша. Реализация сосредоточенной модели сверхизлучения ( $l \ll \lambda$ ) в средах с неоднородным уширением, по-видимому, исключена [9]. Возникновение фазовопереходного сверхизлучения в случае неоднородного уширения возможно в прозрачном на частоте  $\omega_0$  расплаве, когда излучение без больших потерь проходит от одного зародыша к другому и импульсы сверхизлучения формируются сразу из области расплава размером  $l \gtrsim \lambda$ . Динамика излучения такой системы аналогична, причем основная часть энергии излучается вдоль направления наибольшей вытянутости области. В расплавах металлов с кубической кристаллической структурой и хорошей электропроводностью глубина проникновения излучения с частотой  $\omega_0$  порядка  $10^2$  nm [11], и, если расстояние между зародышами много больше этой величины, каждый зародыш может независимо формировать импульсы сверхизлучения длительностью  $\tau \lesssim 10^{-12}$  s.

## Коллективный рост новой фазы в режиме сверхизлучения

Скорость безызлучательного роста зародыша  $v$ , определяемая как число частиц, образующих новую фазу за единицу времени, составляет  $K/T_1^*$ . Следовательно, существует пороговое значение скорости роста зародыша  $v_t = K_t/T_1^*$ , начиная с которого развивается процесс сверхизлучения. Если  $v < v_t$ , то новая фаза растет безызлучательным образом; если  $v$  становится больше  $v_t$ ,

то спустя время задержки  $t_d$  формируется импульс сверхизлучения и зародыш скачкообразно вырастает. При этом большая часть теплоты фазового перехода отводится от зародыша излучением в окружающий расплав и нагрев границы раздела фаз в меньшей степени сказывается на ограничении скорости роста зародыша. Далее могут формироваться последующие импульсы сверхизлучения. В случае тугоплавких кристаллов определенную роль в создании начальных условий для развития импульса сверхизлучения играет тепловое излучение расплава. Дополнительным фактором увеличения скорости роста новой фазы может оказаться также ориентационное упорядочение дипольных моментов молекул, обусловленное полем переизлучения на частоте второй гармоники [9].

Классическая теория роста новой фазы предполагает, что максимальная скорость роста соответствует некоторой температуре, при которой достигается оптимум между переохлаждением расплава и его вязкостью. В действительности для большинства веществ скорость роста кристаллической фазы оказывается значительно выше теоретического значения и, кроме того, не меняется в широком температурном интервале [12]. Этот парадокс до сих пор не имеет удовлетворительного объяснения. В рамках нашей модели он объясняется естественным образом. Действительно, при излучательном характере фазового перехода скорость роста новой фазы значительно повышается, а температура, переохлаждение и вязкость на границе раздела фаз определяются не внешними условиями, а переносом излучения внутри образца.

Рассмотрим, как происходит процесс массовой кристаллизации в переохлажденном металлическом расплаве. Допустим, что в объеме расплава образовались зародыши с  $r_0 > 20$  nm. Если скорость безызлучательного роста зародыша или группы зародышей в области размером  $l \ll \lambda$  достигла величины  $v_l$ , то спустя время задержки  $t_d$  формируется импульс сверхизлучения. Положим в качестве грубой оценки, что если уровень сверхизлучения, воздействующего на другие зародыши, достиг величины  $Q_0$ , то это в свою очередь стимулирует процесс их сверхизлучения. При  $T_1 = 10^{-7}$  s,  $T_1^* = 10^{-9}$  s,  $K = 10^5$  величина  $Q_{\max}$  примерно в  $10^5$  раз превысит уровень  $Q_0$ . Зародыш с  $r_0 = 20$  nm за время импульса сверхизлучения увеличит радиус менее чем на 1 nm. Плотность потока излучения с удалением на расстояние  $r$  в пренебрежении нелинейным поглощением уменьшается как  $(r_0/r)^2 \exp(-kr)$ , где  $k$  — коэффициент поглощения расплава на частоте  $\omega_0$ . Полагая  $r_0 = 20$  nm,  $k = 0.01$  nm $^{-1}$ , находим, что стимулирующий импульс оказывается действенным до расстояния  $a \approx 500$  nm. Тогда максимальная скорость распространения фронта кристаллизации в таком расплаве составит  $a/t_d \approx 5 \cdot 10^6$  cm/s. Выделение теплоты кристаллизации вызывает частичное плавление зародышей и возникновение уровней для новых импульсов сверхизлучения. Теплоперенос в расплаве принимает характер лучистой теплопроводности. Это приводит к выравниванию температуры в расплаве и быстрому отводу тепла

на стенки изложницы. На стадии коалесценции, когда расстояние между растущими кристаллическими зернами сокращается, возможно формирование поляритонных солитонов и проявление эффекта самоиндуцированной прозрачности [10], что дополнительно увеличит скорость отвода тепла из расплава.

В силу размытости реального фазового перехода  $\Delta T$  [13] интегральный во времени спектр фазово-переходного излучения расширяется на величину  $\Delta\omega_i \sim \Delta H_f \Delta T / \hbar T N_A$  ( $\Delta H_f$  — теплота перехода в расчете на моль вещества,  $T$  — средняя температура перехода,  $N_A$  — число Авагадро), которая может значительно превышать ширину линии отдельного импульса сверхизлучения  $\Delta\omega \approx \tau^{-1}$  (в эксперименте [4]  $\Delta\omega_i \approx 10^{13}$  s $^{-1}$ ). Кроме того, дополнительное уширение фазово-переходное излучение может испытывать при прохождении через образец за счет проявления ряда нелинейно-оптических эффектов [14].

Как показано в работе [15], оптическое излучение стимулирует образование крупномасштабных флуктуаций плотности (дилатонов и компрессионов) и зародышей новой фазы. Поэтому фазово-переходное излучение, воздействуя на область, где зародышей еще нет, стимулирует их возникновение и приводит к быстрому распространению процесса роста новой фазы по объему образца. Этот вопрос требует специального рассмотрения, которое здесь проводить не будем.

В прозрачных на частоте  $\omega_0$  расплавах импульсы сверхизлучения будут формироваться сразу из значительных областей, если в них устанавливается достаточно однородное распределение температуры ( $\Delta T \lesssim N_A \hbar T / \tau \Delta H_f$ ). Когда параметр  $l/c$  достигает величины порядка  $\tau$ , то сверхизлучение может формироваться в виде последовательности импульсов с уменьшающейся амплитудой (осцилляторный режим). При  $l/c > T_2$  возможен переход от режима сверхизлучения к суперлюминесценции, когда  $Q_{\max} \sim K$ , и излучение становится индуцированным [10]. Длительность такого импульса порядка  $l/c$ , в нем высвечивается не более половины запасенной в возбужденных состояниях энергии (индуцированное усиление имеет место при  $\Delta K > 0$ ).

Порог генерации определяется условием  $\beta/\alpha = 3\lambda^2 K T_2 l / 4\pi V T_1 > 1$ , а критерием для перехода к режиму суперлюминесценции служит условие  $3\lambda^2 K \tau l / 8\pi V T_1 > 10$  [16]. При остывании прозрачного на частоте  $\omega_0$  расплава формируется последовательность импульсов сверхизлучения, в каждом из которых зародыши скачкообразно вырастают.

## О возможности оптического управления ростом новой фазы

Существенно увеличить интенсивность выходящего из расплава излучения и ускорить процесс кристаллизации можно путем постановки расплава в оптический резонатор. Например, постановка сверхизлучающей среды

с  $\alpha = 10^{-3}$  и  $\beta = 10^{-1}$  в резонатор с плоскопараллельными полупрозрачными зеркалами, обладающими коэффициентом отражения  $\rho = 0.8$ , приводит к увеличению пиковой интенсивности выходящего излучения и уменьшению времени задержки почти на порядок [16]. Ширина линии генерации при этом уменьшится в  $1/\ln \rho^{-1} \approx 4.5$  раза. Качественно характер влияния резонатора на параметры излучения сохранится и для среды с неоднородным уширением, т. е. резонатор можно использовать для достижения условия сверхизлучения  $t_d < T_2, T_1^*$ . Использование резонатора при суперлюминесценции, напротив, приведет к уменьшению пиковой интенсивности излучения [16] и снизит скорость кристаллизации. Отметим, что коренное отличие генератора фазовопереходного излучения от известных в квантовой электронике генераторов когерентного излучения состоит в том, что его накачка может осуществляться с помощью низкопотенциального тепла (простым нагревом), а не электрическим током, облучением мощной газоразрядной лампой и т. п. Данное обстоятельство может оказаться существенным и для разработки устройств по утилизации низкопотенциального тепла.

Другой способ управления скоростью кристаллизации состоит в использовании стимулирующих сверхизлучение лазерных импульсов или непрерывного инфракрасного излучения от мощного источника: лазера, дуговой лампы, глобара и т. п. Оптическое управление скоростью кристаллизации весьма заманчиво не только для получения материалов с заданными свойствами, но и образцов с требуемым пространственным распределением размера кристаллических зерен (например, изделий градиентной оптики). При этом следует учитывать, что увеличение кристаллических зерен приведет к росту рассеяния излучения в расплаве и может сорвать режим генерации.

Оптическое управление ростом новой фазы целесообразно использовать также в случае переходов паржидкость в установках для сжижения газов и кристалл-кристалл в технологии получения материалов с различными кристаллическими модификациями одного и того же вещества.

Сильное возрастание скорости фазового перехода за счет излучательных процессов должно сокращать длительность существования таких метастабильных состояний, как переохлажденные пар и жидкость. Очевидно, что высокая скорость кристаллизации при излучательном фазовом переходе препятствует возникновению стеклообразного состояния при быстром остывании расплава. Введением в расплав соответствующих добавок, поглощающих излучение на частоте  $\omega_0$  или вызывающих сильное неоднородное уширение линии излучения, можно существенно понизить скорость излучательного роста новой фазы или вообще сорвать режим сверхизлучения, что следует учитывать в технологии получения стекол и ситаллов.

Принято считать, что твердые аморфные вещества возникают по ряду причин: сложная кристаллографическая структура, полиморфизм, сильное несовпадение

максимумов кривых зависимости скорости образования зародышей и роста кристаллов от температуры, высокая вязкость расплава, быстрое охлаждение, отсутствие посторонних включений. Из нашего рассмотрения следует, что существенными для образования аморфных веществ являются параметры  $k, T_2$  или  $T_2^*$ , а также геометрия системы, определяющая параметры  $K, \alpha$  и  $\beta$ . Во многих случаях эти факторы оказываются решающими. Наихудшие условия для образования аморфной фазы у веществ с малым  $k$  и большим  $T_2$  (прозрачные на частоте перехода соли с кубической кристаллической решеткой NaCl, KCl, KJ и т. д.), несколько лучше у веществ с большими  $k$  и  $T_2$  (металлы с кубической кристаллической решеткой) или малыми  $k$  и  $T_2^*$  (прозрачные на частоте перехода некубические кристаллы Si, Ge, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.) и хорошие у веществ с большим  $k$  и малым  $T_2^*$  (непрозрачные на частоте перехода диэлектрики с некубической кристаллической решеткой SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> и т. д.). Если вещества первой группы в аморфном состоянии неизвестны, второй и третьей групп получены в аморфном состоянии только при сверхбыстром охлаждении расплава или в виде пленок, малых частиц и гелей, то вещества четвертой группы при затвердевании расплава образуют стекла. Кристаллизация веществ четвертой группы из расплава, раствора или пара происходит лишь безызлучательным способом, т. е. почастично и сравнительно медленно. Весьма склонны к стеклованию или переохлаждению малые частицы и тонкие пленки (не выполняется требование на  $K_1$ ): капли воды, металлические и полуметаллические пленки, частицы сажи, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.

Фазовые переходы, сопровождающиеся поглощением энергии (испарение, плавление, полиморфные превращения) также могут носить характер кооперативного оптического явления, но уже связанного с коллективным поглощением излучения, сверхпоглощением. Некоторые эксперименты, свидетельствующие о плавлении веществ под воздействием субпикосекундных лазерных импульсов за время  $\lesssim 1$  ps, по-видимому, объясняются именно этим явлением.

Предложенный в работе подход к росту новой фазы можно распространить и на более общий случай многокомпонентных систем, а также на ряд родственных, с нашей точки зрения, явлений: химические реакции (в том числе самораспространяющийся высокотемпературный синтез), взрывную кристаллизацию, полиморфные превращения, сонолюминесценцию, взрывную эмиссию и т. д.

## Список литературы

- [1] Potter W.R., Hoffman J.G. // *Infr. Phys.* 1968. Vol. 18. N 6. P. 265–269.
- [2] Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.
- [3] Татарченко В.А. // *Кристаллография.* 1979. Т. 24. № 2. С. 408–409.

- [4] Татарченко В.А., Умаров Л.М. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 6. С. 1311–1313.
- [5] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [6] Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1988. 336 с.
- [7] Перельман М.Е. // ДАН СССР. 1972. Т. 203. № 5. С. 1030–1034.
- [8] Scribanowitz N., Hermann I.P., MacGillivray I.C., Feld M.S. // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 30. N 3. P. 309–316.
- [9] Андреев А.В., Емельянов В.И., Ильинский Ю.А. Кооперативные явления в оптике. М.: Наука, 1988. 288 с.
- [10] Железняков В.В., Кочаровский В.В., Кочаровский Вл.В. // УФН. 1989. Т. 159. № 2. С. 194–260.
- [11] Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. М.: Наука, 1991. 312 с.
- [12] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
- [13] Смирнов А.П. // Система особых температурных точек твердых тел. М.: Наука, 1986. С. 210–239.
- [14] Ахманов С.А., Выслоух В.А., Чиркин А.С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука, 1988. 312 с.
- [15] Грозовский Г.И., Красногорская Н.В., Смирнов А.П. // Современные проблемы изучения и сохранения биосферы. Т. 2. Спб.: Гидрометеиздат, 1992. С. 427–430.
- [16] Андреев А.В. // УФН. 1991. Т. 160. № 12. С. 1–46.