

Фрактолюминесценция кристаллического кварца при ударе

© В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев*, Р.И. Мамалимов, И.П. Щербаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2007 г.)

Изучена кинетика фрактолюминесценции (FL) монокристаллов кварца под влиянием удара стального бойка. Установлено, что через несколько десятков μs после удара появляется два-три десятка вспышек FL. Анализ спектров люминесценции показал, что она возникает при переходе с возбужденного на основной электронной уровень в радикалах SiO^\bullet , образующихся при разрывах SiOSi -связей. Одновременно с FL зарегистрированы сигналы акустической эмиссии (АЕ). Найдено, что, за исключением первой, остальные вспышки FL образуются при колебаниях системы кристалл–боек после удара. На поверхности пластинки наблюдалось около десятка трещин с линейными размерами в несколько mm . Предполагается, что радикалы SiO^\bullet расположены на поверхностях этих трещин. Время возгорания FL определяется скоростью роста трещин и составляет $\approx 1\text{--}3\ \mu\text{s}$. После остановки трещин интенсивность FL экспоненциально уменьшается со средним временем $\approx 12\ \mu\text{s}$, которое не зависит от температуры. Это позволило отнести наблюдаемую люминесценцию к флуоресценции, т.е. переходу синглет–синглет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-1216а).

PACS: 42.50.Vk, 42.70.Ce, 46.55.+d

1. Введение

Кварцевые стекла используются для создания оптических световодов из-за их хорошего пропускания. Под воздействием механических напряжений и радиации в них образуются дефекты, ограничивающие пропускание в видимой области спектра. Поэтому уже более 30 лет широко проводятся исследования механизма образования и природы дефектов в кварце и кварцевом стекле методами электронного и ядерного магнитных резонансов, оптической спектроскопии поглощения и люминесценции [1–13]. Так, Chapman и Walton наблюдали появление полос 1.9 и 2.6 eV в спектрах люминесценции при разрушении кварцевого стекла и кристаллического кварца [8]. Стрелецкий, Бутягин и др. [9] исследовали кинетику интенсивности этих полос при размоле кварцевого стекла, а Kovaguchi [10–12] — при разрушении кварца, кварцевого и силикатных стекол в вакууме и различных средах. Веттегрень и Тохметов [13] наблюдали колебательную структуру полосы 1.9 eV при трении силикатного стекла о стальной вал. Явление выделения света при разрушении получило название фрактолюминесценции (FL) [10–12].

В упомянутых работах было установлено, что энергия в видимой области спектра выделяется при переходе между локальными возбужденным и основным электронными уровнями в радикале SiO^\bullet ($\approx 1.9\ \text{eV}$) и центре Si: ($\approx 2.6\ \text{eV}$), образующимися при разрывах SiOSi -связей. Однако до последнего времени оставалось не ясным, существует ли корреляция между импульсами FL. Возможны два предельных случая. В первом случае связи SiOSi разрываются по одиночке в дефектных перенапряженных местах кристаллической решетки

кварца, и тогда временная корреляция импульсов FL отсутствует. Другой предельный случай — радикалы SiO и центры Si: располагаются на берегах растущих трещин. Тогда между ними должна существовать корреляция, заданная скоростью роста трещин. Для ответа на этот вопрос проводили исследования FL монокристаллов кварца при ударе. При таком способе воздействия, как показано далее, появляется небольшое число (10–20) вспышек люминесценции, что дает возможность детально исследовать корреляцию между импульсами FL.

2. Методика эксперимента

Для исследования FL при ударе была построена установка, схематически изображенная на рис. 1. Трибололюминесценцию возбуждали ударом груза (3), падающего с высоты $\approx 10\ \text{cm}$ после выключения электромагнита (2) на стальной боек (4), установленный на поверхности пластинки (1), вырезанной из монокристалла кварца. Груз и боек находились внутри кварцевой трубки (12), установленной вертикально к поверхности пластинки. Размеры пластинки: длина ≈ 20 , ширина ≈ 15 и толщина $\approx 25\ \text{mm}$. Возникающее излучение при помощи кварцевой линзы (6) фокусировалось на поверхность катода фотоэлектронного умножителя ФЭУ 139 (7). Акустическую эмиссию регистрировали пьезоэлементом (9), расположенном на расстоянии $\approx 10\ \text{cm}$ от места удара. Сигналы с ФЭУ и пьезоэлемента поступали на вход аналогово-цифрового преобразователя (АЦП), который включался в момент удара груза по бойку. Величина напряжения на выходе АЦП с интервалом $1\ \mu\text{s}$ поступала на персональный компьютер (8). Температуру пластинки

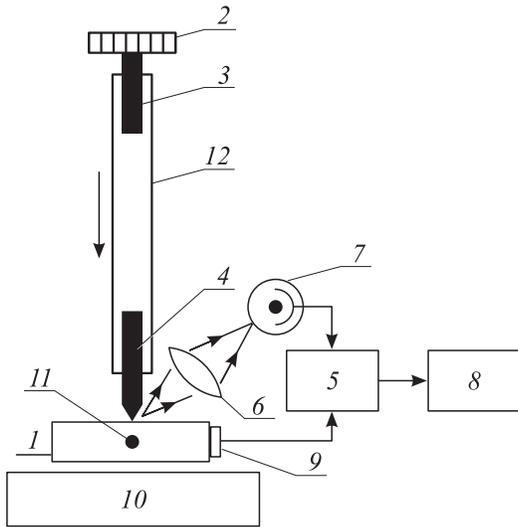


Рис. 1. Схема установки для исследования фрактолюминесценции при ударе. 1 — пластинка кварца, 2 — электромагнит, 3 — груз, 4 — боек, 5 — АЦП, 6 — кварцевая линза, 7 — ФЭУ, 8 — компьютер, 9 — пьезоэлемент, 10 — термостат, 11 — отверстие для термопары, 12 — кварцевая трубка.

варьировали при помощи термостата (10) и измеряли хромель-алюмелевой термопарой, установленной в отверстие в монокристалле (11).

Малость числа вспышек FL при ударе не позволила получить достоверный спектр. При регистрации спектров была использована установка для изучения люминесценции при трении о стальной вал, аналогичная описанной в [10]. Полученный спектр корректировали с целью учета спектральной чувствительности ФЭУ-139.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Волна сжатия, возникающая под влиянием удара по бойку, достигала поверхности монокристалла кварца через $\approx 10 \mu\text{s}$. Приемник АЕ регистрировал формирование акустической волны на $\approx 20\text{--}30 \mu\text{s}$ позже (рис. 2 и 3). Последовательная смена знака АЕ отражает биения системы боек-кристалл под влиянием упругих волн, возникших при ударе. Форма переднего фронта сигнала АЕ асимметрична со стороны малых времен (рис. 3). По-видимому, она отражает процесс внедрения бойка в образец.

Спектр FL монокристалла кварца при трении о стальной вал показана на рис. 4. В нем наблюдается максимум при $\approx 1.9 \text{ eV}$, который, как уже упоминалось, был приписан переходу с возбужденного на основной электронный уровень в радикале SiO^\bullet [1,8–13].

Исследования временных зависимостей сигналов FL показали, что они состоят из 10–30 перекрывающихся вспышек (рис. 2). При детальном анализе можно найти вспышки, наименее искаженные за счет взаимного наложения, и детально исследовать их форму.

Оказалось, что в диапазоне температур 170–670 К она одинакова (рис. 3): в течение нескольких десятков μs интенсивность FL медленно нарастает, затем резко (за время 1–3 μs) увеличивается, достигает максимального

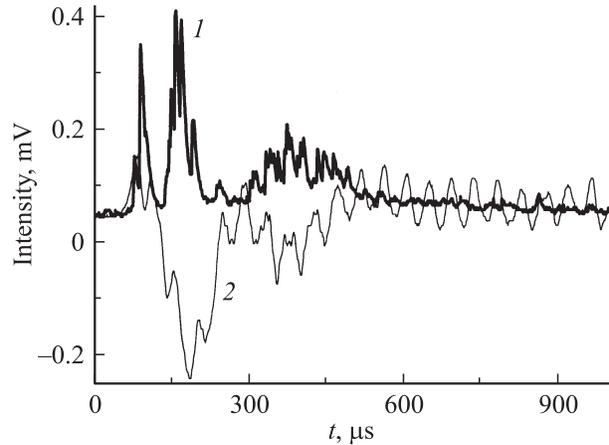


Рис. 2. Типичные временные зависимости интенсивности FL (1) и АЕ (2) после удара.

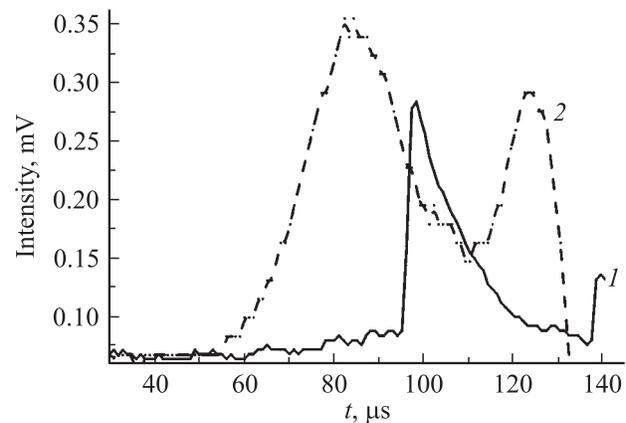


Рис. 3. Временные зависимости интенсивности FL (1) и АЕ (2) кварца в течение первых 140 μs после удара.

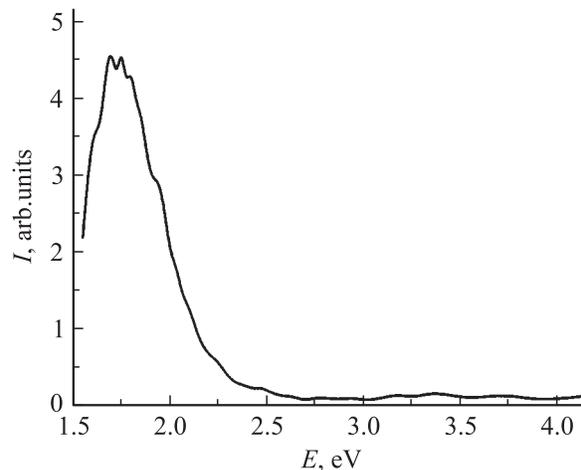


Рис. 4. Спектр люминесценции монокристалла кварца при трении о стальной вал.

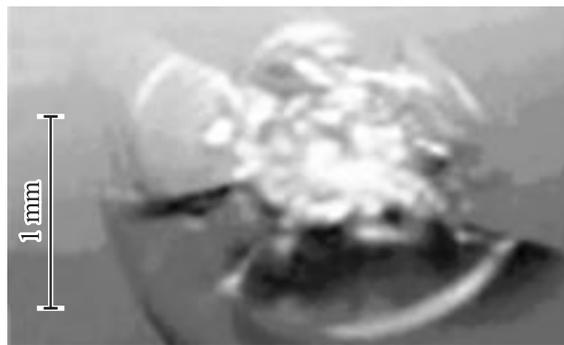


Рис. 5. След от удара стального бойка по поверхности монокристалла кварца.

значения и затухает во времени экспоненциально. Эти результаты показывают, что импульсы FL коррелированы во времени.

Анализ поверхности монокристалла кварца при помощи оптического микроскопа показал, что после удара на ней формируется около десятка трещин с размерами в несколько мм (рис. 5). Возбужденные радикалы SiO^\bullet , по-видимому, расположены на берегах этих трещин. Действительно, известно, что максимальная скорость V_m роста трещин $\approx (1/3)S$, где S — скорость звука [14,15], т. е. для монокристалла кварца $V_m \approx 1\text{--}2\text{ km/s}$ (S изменяется от ≈ 3.7 до $\approx 5.9\text{ km/s}$ в зависимости от направления [16]). За $1\text{--}3\text{ }\mu\text{s}$ трещины могут вырасти на $1\text{--}6\text{ mm}$. Как раз таких размеров трещины и наблюдаются на поверхности монокристаллов кварца.

Тогда форму вспышек FL можно объяснить следующим образом. Известно [14,15,17–19], что появлению крупных трещин в нагруженном теле предшествует процесс накопления мелких. По-видимому, медленное нарастание интенсивности FL после удара отражает процесс накопления мелких трещин, а быстро увеличивающаяся интенсивность — появление и рост крупной трещины. Когда трещина останавливается, интенсивность FL начинает уменьшаться вследствие уменьшения населенности возбужденного электронного уровня из-за перехода на основной невозбужденный уровень.

Из теории люминесценции известно, что населенность возбужденных уровней с течением времени уменьшается экспоненциально. Оказалось, что интенсивность FL также уменьшается экспоненциально со временем t :

$$I = I_m \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right),$$

где I_m — интенсивность в максимуме вспышки FL (т. е. в момент остановки трещины), а τ_r — среднее время затухания.

Возможны два случая. Первый: электрон переходит с возбужденного локального уровня S_1 прямо на основной — невозбужденный S_0 , направление его спина не изменяется, и величина τ_r не зависит от температуры (переход синглет–синглет). Второй случай: электрон по колебательным уровням переходит на второй воз-

бужденный электронный уровень T_1 , направление его спина изменяется на противоположное, а затем осуществляется переход $T_1 \rightarrow S_0$ (переход триплет–синглет). В этом случае величина τ_r зависит от температуры. Оказалось, что в интервале $170\text{--}670\text{ K}$ величина τ_r не зависит от температуры и составляет $12 \pm 1\text{ }\mu\text{s}$. Это значение согласуется с найденным в [5] ($\approx 14\text{ }\mu\text{s}$) и в [12] ($\approx 17\text{ }\mu\text{s}$). Независимость τ_r от температуры позволяет отнести пик при 1.9 eV к флуоресценции, т. е. к переходу между синглетными уровнями в радикале SiO^\bullet .

4. Заключение

При ударе стальным бойком по поверхности монокристалла кварца возникает фрактолюминесценция. Она приписана переходу синглет–синглет в радикале SiO^\bullet , образуемом при разрывах SiOSi-связей. Импульсы люминесценции представляют собой набор вспышек, скорость возгорания которых определяется скоростью роста трещин с размерами несколько мм. После их остановки возбужденные электронные состояния релаксируют со средним временем $\approx 12\text{ }\mu\text{s}$.

Список литературы

- [1] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [2] A.L. Shluger. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 431 (1988).
- [3] C. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 4693 (1988).
- [4] L. Skuja, K. Tanimura, N. Itoh. J. Appl. Phys. **80**, 3518 (1996).
- [5] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama. Phys. Rev. B **45**, 586 (1992).
- [6] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaiichi, R. Tohmon, Y. Ohli, K. Nagasawa, Y. Hama. J. Appl. Phys. **68**, 1212 (1990).
- [7] J.H. Stathis, M.A. Kasther. Phys. Rev. B **35**, 2972 (1987).
- [8] G.N. Chapman, A.J. Walton. J. App. Phys. **54**, 5961 (1983).
- [9] А.Н. Стрелецкий, А.Б. Пакович, И.Ю. Бутягин. Изв. АН СССР **50**, 477 (1986).
- [10] Y. Kawaguchi. Phys. Rev. B **52**, 9224 (1995).
- [11] Y. Kawaguchi. Phys. Rev. B **54**, 9721 (1996).
- [12] Y. Kawaguchi. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1892 (1998).
- [13] А.Т. Тохметов, В.И. Веттегрень. ФТТ **32**, 33 (1990).
- [14] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [15] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Политехника, СПб (1993). 475 с.
- [16] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, В.В. Чкалова и др. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шоскальской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [17] V.S. Kuksenko, V.S. Ryskin, V.I. Betehtin, A.I. Slutsker. Int. J. Fracture Mech. **11**, 829 (1975).
- [18] Н.Г. Томилин, Е.Е. Дамаскинская, В.С. Куксенко. ФТТ **36**, 3101 (1994).
- [19] В.И. Веттегрень, В.С. Куксенко, Н.Г. Томилин, М.А. Крючков. ФТТ **46**, 1793 (2004).