

Р. И. МАМАЛИМОВ, И. П. ЩЕРБАКОВ, Р. К. МАМЕДОВ

## МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАРЦА И ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА ПРИ УДАРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Исследуется динамика вспышек механолюминесценции кварца и органического стекла при ударном воздействии. Описана установка, разработанная для регистрации и компьютерной обработки сигналов механолюминесценции твердых тел.

*Ключевые слова:* механолюминесценция, разрушение твердых тел.

**Введение.** Кварцевые и органические стекла широко используются в оптико-механической промышленности и, в частности, в деталях и узлах прецизионных механизмов, эксплуатируемых под воздействием механических напряжений и радиации. Такие условия эксплуатации вызывают образование дефектов в массиве и на поверхности изделий, что приводит к уменьшению их пропускания в видимой области спектра. Исследования природы дефектов и механизма их образования в кварце и органическом стекле (полиметилметакрилате — ПММА) проводятся с использованием различных физических методов, в том числе методов люминесценции. Так, в работах [1—5] установлено, что люминесценция возникает между локальными возбужденным и основным электронными уровнями в радикале SiO (в кварце) и ион-радикале  $—C^+H$  (в ПММА) при разрывах Si—O—Si- и C—C-связей.

Однако до последнего времени оставалось неясным, располагаются ли „разорванные“ связи на границах трещин или образуются в объеме вещества. Кроме того, неясно, к какому виду люминесценции — флуоресценции или фосфоресценции — следует отнести свечение при разрушении кварца и органического стекла. Для ответа на эти вопросы авторами настоящей статьи были проведены исследования механолюминесценции (МЛ) монокристаллов

кварца и органического стекла при ударном воздействии. Такой способ возбуждения МЛ до сих пор не применялся; его особенность заключается в появлении при ударном воздействии некоторого числа (10—20) вспышек люминесценции, что позволяет детально исследовать их форму.

**Методика эксперимента.** Для исследования механолюминесценции была построена установка, схема которой представлена на рис. 1. Принцип действия установки заключается в следующем. После выключения электромагнита 2 груз 3 падает с высоты  $H \approx 10$  см на стальной боек 4, установленный на поверхности пластинки 1 размером  $20 \times 15 \times 25$  мм, вырезанной из кварца или ПММА. Груз и боек находятся внутри направляющей 12, установленной перпендикулярно к поверхности пластинки. Под воздействием удара стального бойка о пластину возбуждается механолюминесценция. Возникающее излучение при помощи кварцевого фоконка 6 фокусируется на поверхности катода фотоэлектронного умножителя 7 (ФЭУ-136). Акустическая эмиссия (АЭ) регистрируется пьезоэлементом 9, расположенным на расстоянии 10 см от центра пластинки. Сигналы с ФЭУ и пьезоэлектрического датчика поступают на вход аналого-цифрового преобразователя (АЦП) 5, который включается в момент удара по бойку. Сигнал, формирующийся на выходе АЦП, с интервалом 1 мкс поступает на персональный компьютер 8. Температура образца варьируется с помощью термостата 10 и измеряется хромель-алюмелевой термопарой, установленной в отверстие 11 в образце.

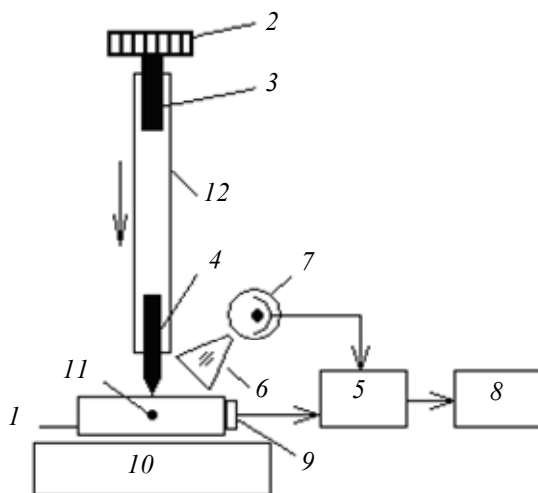


Рис. 1

**Результаты измерений и их интерпретация.** Волна сжатия, возникающая под влиянием удара по бойку, достигает поверхности монокристалла кварца примерно через 10 мкс. Приемник АЭ регистрирует формирование акустической волны на 20 мкс позже, при этом знак АЭ последовательно меняется, что отражает биение системы боек—образец под влиянием упругих волн, возникших при ударе.

Исследования временных зависимостей сигналов МЛ показали, что они представляют собой перекрывающиеся вспышки (10—20). При детальном анализе были обнаружены вспышки, наименее искаженные за счет взаимного наложения во времени. При исследовании вспышек оказалось, что в диапазоне температур 170—670 К их форма одинакова: в течение 10—50 мкс интенсивность МЛ медленно нарастает, затем резко (за 1—3 мкс) увеличивается, достигая максимального значения, и затухает экспоненциально во времени.

Анализ поверхности исследуемых образцов с помощью оптического микроскопа показал, что после удара на поверхности формируется около 10 трещин размером в несколько миллиметров. Возбужденные радикалы SiO и ион-радикалы  $-\text{C}^+\text{H}$ , по-видимому, расположены на границах этих трещин. Действительно, известно, что максимальная скорость роста трещин  $V_m \approx 1/3 \cdot v$ , где  $v$  — скорость звука [6, 7], т.е. для монокристалла кварца  $V_m \approx 1 \dots 2$  км/с [8],

а для ПММА  $V_m \approx 1 \dots 1,5$  км/с [9]. В течение 1—3 мкс трещины могут увеличиться на 1—6 мм. Именно таких размеров трещины и наблюдаются на поверхности образцов.

Форму вспышек МЛ можно объяснить следующим образом. Известно [6, 7, 10], что появлению крупных трещин в нагруженном теле предшествует процесс накопления мелких трещин. По-видимому, медленное нарастание интенсивности МЛ после удара отражает процесс накопления мелких трещин, а быстро увеличивающаяся интенсивность — появление и рост крупной трещины. Когда трещина перестает увеличиваться, интенсивность МЛ начинает уменьшаться вследствие уменьшения населенности возбужденного электронного уровня из-за перехода на основной невозбужденный уровень.

Из теории люминесценции [11, 12] известно, что населенность возбужденных электронных уровней с течением времени уменьшается экспоненциально. Оказалось, что интенсивность МЛ также уменьшается экспоненциально со временем  $t$ :

$$I = I_m \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad (1)$$

где  $I_m$  — интенсивность МЛ в максимуме вспышки (т.е. в момент прекращения роста трещины);  $\tau_r$  — среднее время затухания интенсивности.

Возможны два варианта: 1) электрон переходит с возбужденного локального уровня  $S_1$  на основной — невозбужденный — уровень  $S_0$ , направление его спина не изменяется, и величина  $\tau_r$  не зависит от температуры исследуемого образца (переход синглет—синглет); 2) электрон по колебательным уровням переходит на второй возбужденный электронный уровень  $S_2$ , направление его спина изменяется на противоположное, а затем осуществляется переход триплет—синглет. В этом случае величина  $\tau_r$  зависит от температуры. Как показывают результаты измерений, в интервале 170—670 К для кварца и 100—350 К для ПММА величина  $\tau_r$  не зависит от температуры и составляет  $12 \pm 1$  мкс для кварца и  $24 \pm 2$  мкс для ПММА. Значение  $\tau_r$ , полученное для кварца, согласуется с приведенным в литературе:  $\tau_r \approx 17$  мкс [4]. Так как МЛ в данном случае не зависит от температуры, ее можно отнести к флуоресценции, т.е. к переходу между синглетными уровнями в радикале SiO и ион-радикале  $-C^+H$ .

Согласно современным представлениям трещины образуются в результате термофлуктуационных разрывов химических связей. Их зарождению предшествует время ожидания  $\tau_{fl}$ , которое связано с температурой образца ( $T$ ) уравнением [6, 7]

$$\tau_{fl} = \tau_0 \exp \frac{U}{kT}, \quad (2)$$

где  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с;  $k = 8,4$  кДж/моль — константа Больцмана;  $U$  — энергия активации образования трещин, зависящая от механического напряжения.

Анализ временных зависимостей интенсивности МЛ (для кварца) показывает, что появлению вспышек предшествует некоторое время запаздывания  $\tau$  относительно времени удара бойка по поверхности образца. Предположим, что  $\tau \approx \tau_{fl}$ . Тогда согласно уравнению (2) значение  $\ln \tau$  должно увеличиваться линейно в зависимости от температуры  $1/T$ . Как видно из графика, приведенного на рис. 2, оно действительно увеличивается, но нелинейно (точками здесь и далее обозначены экспериментальные данные).

Уравнение (2) содержит произведение  $kT$  в знаменателе показателя экспоненты. Такая запись основана на предположении, что энергия, затрачиваемая на разрывы межатомных связей, распределена равномерно по всем степеням свободы (для твердых тел — по модам колебаний атомов), и на каждую из них приходится доля энергии, равная  $kT$ . Другими словами,

статистика колебаний является больцмановской. Это верно, если температура образца  $T > T_{ch}$ , где  $T_{ch}$  — характеристическая температура, связанная с максимальной частотой колебаний атомов ( $\nu_m$ ) следующим образом [6, 7, 13, 14]:

$$T_{ch} \approx \frac{h\nu_m}{3k}, \quad (3)$$

где  $h$  — постоянная Планка.

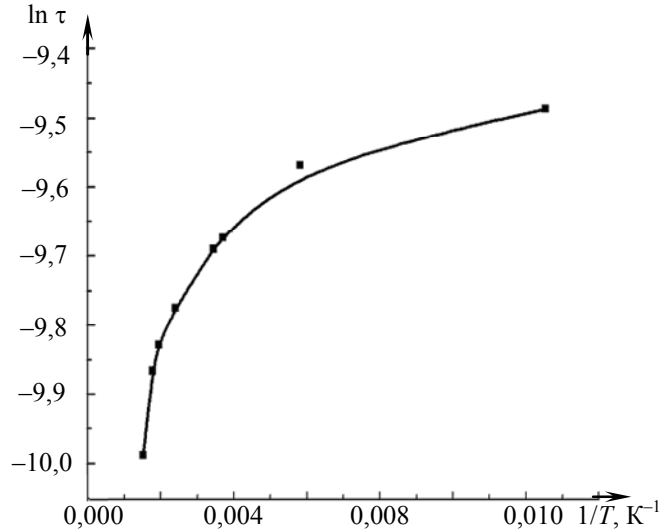


Рис. 2

Для кварца  $\nu_m = 1300 \text{ см}^{-1}$  [8], следовательно  $T_{ch} \approx 800 \text{ К}$ . В этом случае колебания атомов описываются квантовой статистикой Бозе, и энергия неравномерно распределяется по модам колебаний атомов.

Для учета квантовой статистики в уравнение (2) вместо температуры целесообразно ввести квантовую функцию  $F_q$  [13, 14]. Тогда это уравнение приобретает следующий вид:

$$\tau_{fl} \cong \tau_0 \exp(U/kF_q). \quad (4)$$

Функция  $F_q$  вычисляется следующим образом:

$$F_q = \int_0^T C(T) / C_{кв} = \int_0^T C(T) / 0,3, \quad (5)$$

где  $C$  — теплоемкость образца,  $C_{кв}$  — теплоемкость кварца при  $T=800 \text{ К}$ .

Согласно уравнению (4)

$$\ln \frac{\tau}{\tau'} = \frac{U}{kF_q}, \quad (6)$$

где  $\ln \tau' = -10,4$  (согласно рис. 3).

Следовательно, данная функция (см. уравнение (6)), перестроенная в координатах  $\ln \tau(1/F_q)$ , должна быть линейной, что и подтверждает график на рис. 3. Эта зависимость может быть представлена формулой

$$\ln \tau = \ln \tau' + U / kF_q. \quad (7)$$

В соответствии с приведенным графиком (см. рис. 3) была рассчитана зависимость  $U/k=270$ : таким образом,  $U=2,26 \text{ кДж/моль} \approx 0,022 \text{ эВ}$ .

Логарифм времени запаздывания  $\tau$  уменьшается линейно в зависимости от высоты  $H$  (рис. 4):

$$\ln \tau = (\ln \tau)_{H \rightarrow 0} - qH, \quad (8)$$

где  $q = -5 \cdot 10^3$  — тангенс угла наклона прямой.

Единственная величина, зависящая от  $H$  в уравнении (7), —  $U$ . Согласно формуле (6) зависимость энергии активации  $U$  от высоты  $H$  определяется как

$$U = U_0 - wH, \tag{9}$$

где  $U_0$  — энергия активации образования трещин при  $H \rightarrow 0$ ;  $w = qkF_q$  — опытная постоянная, рассчитанная при  $T=300$  К; подставив в это уравнение  $q = -5 \cdot 10^3$ , получим  $w = 1,6 \cdot 10^{-2}$  кДж·К/(моль·см) =  $1,6 \cdot 10^4$  эВ·К/см.

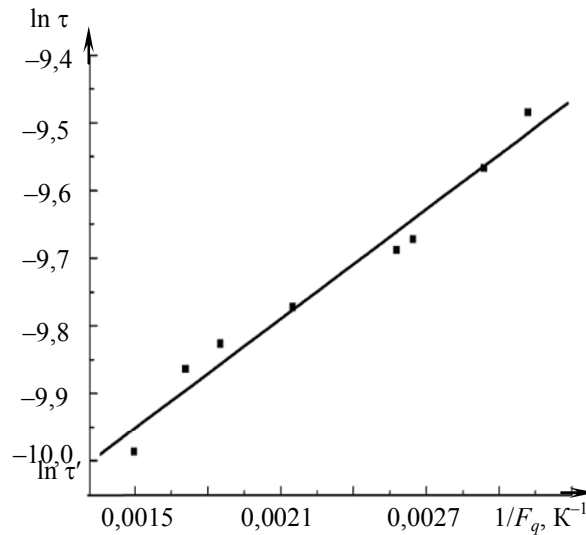


Рис. 3

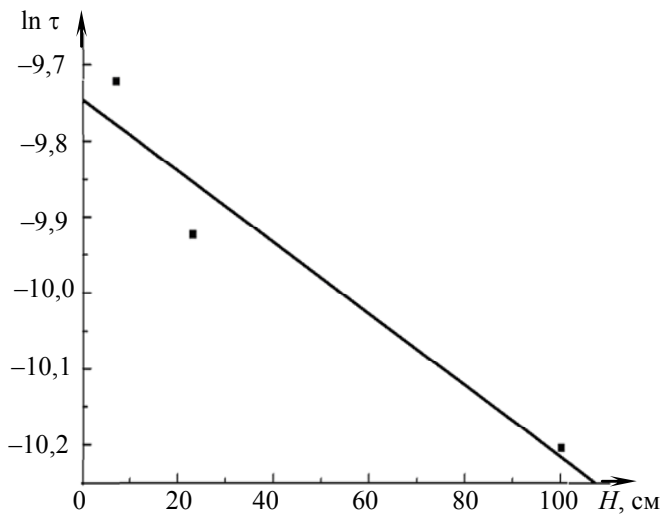


Рис. 4

Решим уравнение (9) относительно  $U_0$ : при  $H \approx 10$  см имеем

$$U_0 = 2,26 + 0,11 = 2,36 \text{ кДж/моль} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}. \tag{10}$$

Величину  $U_0$  можно оценить и другим способом — не используя в явном виде зависимость  $U_0(H)$ . Подставив  $(\ln \tau)_{H \rightarrow 0} = -9,7$  в уравнение (7) и решив его относительно  $U_0$ , получим

$$U_0 \approx 2,3 \text{ кДж/моль} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}. \tag{11}$$

Совпадение значений, полученных в формулах (10) и (11), косвенно подтверждает предположение о том, что энергия активации может быть описана выражением (9).

**Заключение.** По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы.

При ударе стальным бойком по поверхности кварца и ПММА возникает механолюминесценция. Импульсы МЛ представляют собой вспышки, каждая из которых возникает при образовании трещины миллиметрового размера. Скорость появления вспышек соответствует скорости увеличения трещин. Прекращение роста трещин приводит к релаксации возбужденных электронных состояний со средним временем 12 мкс (для кварца) и 24 мкс (для ПММА). Время релаксации не зависит от температуры твердого тела, что позволяет приписать явление механолюминесценции к флуоресценции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
2. Kawaguchi Y. Time-resolved fractoluminescence spectra of silica glass in vacuum and nitrogen atmosphere // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 9224—9226.
3. Kawaguchi Y. OH-content dependence of fractoluminescence spectra in silica glass // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, N 14. P. 9721—9722.
4. Kawaguchi Y. Fractoluminescence spectra in crystalline quartz // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. 1892—1896.
5. Тохметов А. Т., Веттегрень В. И. Колебательная структура спектров механолюминесценции кварцевого стекла и полиметилметакрилата // Физика твердого тела. 1989. Т. 31, В.12. С. 175—178.
6. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука 1974. 560 с.
7. Петров В. А., Башкарев А. Я., Веттегрень В. И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб: Политехника, 1993. 475 с.
8. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
9. Кожушко А. А., Синани А. Б. Скорость нагружения и хрупкость твердых тел // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, В. 5. С. 812—815.
10. Веттегрень В. И., Куксенко В. С., Томилин Н. Г., Крючков М. А. Статистика микротрещин в гетерогенных материалах (граниты) // Там же. 2004. Т. 46, № 10. С. 1793—1796.
11. Галанин М. Д. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: Изд-во Физического ин-та им. П. Н. Лебедева, 1999. 200 с.
12. Парфианович И. А., Саломатов В. Н. Люминесценция кристаллических веществ: Учеб. пособие. Иркутск, 1975. Ч. 1. 166 с.
13. Bronnikov S. V., Vettegren V. I., Frenkel S. Y. Description of thermal and mechanical properties of drawn polymers over a wide temperature range // Polymer Engineering and Science. 1992. Vol. 32, N 17. P. 1204—1208.
14. Bronnikov S. V., Vettegren V. I., Frenkel S. Y. Kinetics of deformation and relaxation in highly oriented polymers // Adv. Polymer Sci. 1996. Vol. 125. P. 103—146.

**Сведения об авторах**

- Рустам Исмагилович Мамалимов** — канд. техн. наук; Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург; E-mail: mamalun@mail.ru
- Игорь Петрович Щербаков** — канд. физ.-мат. наук; Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Роман Камильевич Мамедов** — д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра компьютеризации и проектирования оптических приборов

Рекомендована кафедрой  
компьютеризации и проектирования  
оптических приборов СПбНИУ ИТМО

Поступила в редакцию  
26.04.11 г.