

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 535.378

РАЗРЕШЕННАЯ ВО ВРЕМЕНИ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2009 г. Р. К. Мамедов*, доктор техн. наук; Р. И. Мамалимов*;
В. И. Веттегрень**, доктор физ.-мат. наук; И. П. Щербаков**, канд. физ.-мат. наук

* Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: mamalun@mail.ru

Люминесценция оптических материалов (кварца, силикатных и органических стекол) при ударе и трении состоит из множества вспышек длительностью порядка 10 мкс, имеющих одинаковую форму – линейное от времени возгорание (в течение 1–4 мкс) и экспоненциальное (со средним временем 7–25 мкс) затухание. Возгорание объясняется образованием и ростом трещин, на “берегах” которых расположены электронно-возбужденные свободные радикалы, а затухание – релаксацией электронного возбуждения после остановки трещин.

Коды OCIS: 320.3980

Поступила в редакцию 23.12.2008

Введение

Известно, что под воздействием механических напряжений в оптических материалах разрываются химические связи и образуются дефекты, уменьшающие их прозрачность. С помощью люминесцентной спектроскопии установлено, что при разрыве связей в кварце образуются свободные радикалы $\equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$, а в органическом стекле (полиметилметакрилате – ПММА) – ион-радикалы $\text{R}-\text{HC}^+\cdot$ (R – скелет молекулы ПММА, точка – неспаренный электрон) [1–5]. Однако размеры химических связей значительно меньше длины волны видимого света и не могут изменить пропускание в этой области спектра. При рассмотрении монокристаллического кварца в оптический микроскоп было обнаружено, что на его поверхности после удара и трения появляются микротрещины с линейными размерами 0,1–1 мм, т. е. сравнимыми с длинами волн видимого света и существенно рассеивающими свет [6]. Одновременно наблюдали появление вспышек света, которые были приписаны релаксации возбужденных $\equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$ свободных радикалов, возникающих на берегах микротрещин при их образовании и росте [6]. Цель настоящей работы – выяснить, возникает ли механолюми-

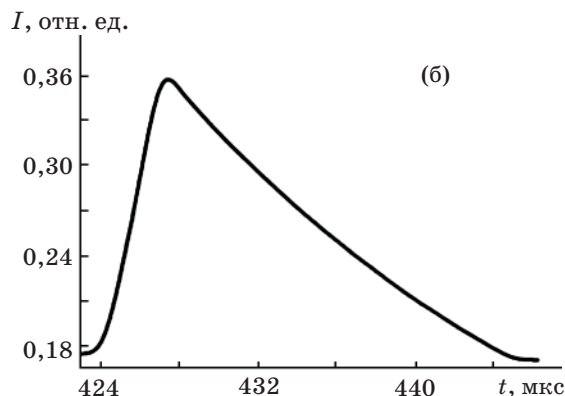
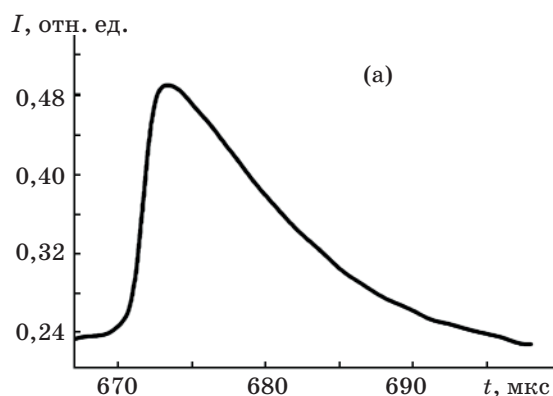
несценция (МЛ) при механическом разрушении других (кроме монокристаллического кварца) оптических материалов и в какой мере она может быть связана с образованием микротрещин.

Форма вспышек механолюминесценции

Образцами служили пластинки, стержни и волокна из плавленого кварца, силикатного и органического стекол. Исследуемые образцы подвергали удару металлическим бойком и изнашиванию при трении о стальной вал. МЛ регистрировали с помощью ФЭУ-136, сигналы от которого оцифровывались АЦП и анализировались на персональном компьютере с временным интервалом 1 мкс (установка описана в [6]).

Оказалось, что при ударе и трении вышеперечисленных материалов всегда наблюдается люминесценция, состоящая из множества вспышек, имеющих одинаковую форму – сначала, в течение 1–4 мкс, интенсивность линейно увеличивается, а затем экспоненциально затухает (см. рисунок).

Как уже упоминалось выше, МЛ кварца и органического стекла была приписана свободным радикалам, образующимся при разрывах химических связей. Выделение света в виде вспышек



Форма вспышки МЛ органического (а) и силикатного (б) стеклов после удара по поверхности стальным бойком.

означает, что химические связи разрываются группами. Чтобы выяснить причину этого явления, поверхность образцов после механического воздействия анализировали с помощью оптического микроскопа. Оказалось, что на поверхности образуются трещины с линейными размерами несколько десятых миллиметра. Возбужденные свободные радикалы, по-видимому, расположены на берегах этих трещин, а линейное от времени возгорание люминесценции связано с ростом таких трещин. Действительно, известно, что максимальная скорость роста трещин $V_m \approx (1/3)S$, где S – скорость звука [7, 8]. Скорость звука в кварцевом и силикатном стеклах составляет 3–5 км/с [9], а в органическом – 3–4 км/с [10]. За 1–3 мкс трещины в этих материалах могут вырасти на 1–6 мм. Как раз таких размеров трещины и наблюдаются на поверхности образцов. Это дает основание полагать, что проявление МЛ в виде вспышек обусловлено растрескиванием. Так как размеры микротрещин близки к длине волны видимого света, их образование ведет к уменьшению прозрачности оптических материалов.

Когда образование трещин останавливается, интенсивность МЛ, в соответствии с теорией [11], уменьшается экспоненциально от времени t вследствие переходов с возбужденного на основ-

ной невозбужденный уровень. Определив характер таких экспоненциальных зависимостей, нашли среднее время затухания τ МЛ. Полученные значения приведены в таблице. Оказалось, что с точностью до экспериментальной погрешности (2 мкс) значение τ одинаково при ударе и трении и не зависит от температуры. В работах [2–4] найдено, что среднее время затухания МЛ при разломе кварцевых пластинок составляет 14 мкс, что совпадает с найденным нами $\tau = 12$ мкс. Это означает, что среднее время затухания не зависит от вида разрушения и определяется лишь химическим строением свободного радикала, т. е. оно может быть использовано для идентификации химического строения свободных радикалов.

Заключение

При ударе стальным бойком и трении химические связи в оптических материалах разрываются, вследствие чего образуются возбужденные свободные радикалы. При релаксации возбуждения из материалов выделяется излучение в виде вспышек механолюминесценции длительностью 20–30 мкс. Анализ поверхности материалов методом оптической микроскопии показал, что на поверхности образуются микротрещины с линейными размерами порядка длины волны видимого света, что и ограничивает пропускание материала. Свободные радикалы располагаются на берегах микротрещин, что обуславливает проявление механолюминесценции в виде отдельных вспышек. Анализ формы вспышек позволяет оценить размеры микротрещин и среднее время релаксации возбужденных электронных состояний, которое является константой материала и может быть использовано для

Среднее время релаксации электронного возбужденного состояния исследованных материалов

Вещество	τ , мкс
Монокристалл кварца	12
Органическое стекло	25
Силикатное стекло	7

определения химического строения свободных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 07-08-13533-офи_ц

ЛИТЕРАТУРА

1. *Силинь А.Р., Трухин А.Н.* Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
2. *Kawaguchi Y.* Time-resolved fractoluminescence spectra of silica glass in a vacuum and nitrogen atmosphere // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 9224–9228.
3. *Kawaguchi Y.* OH-content dependence of fractoluminescence spectra in silica glass // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 14. P. 9721–9725.
4. *Kawaguchi Y.* Fractoluminescence Spectra in Crystalline Quartz // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 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. *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П.* Фрактोलюминесценция кристаллического кварца при ударе // *Физика твердого тела.* 2008. Т. 50. В. 1. С. 29–31.
7. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
8. *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
9. *Блистанов А.А. Бондаренко В.С., Чкалова В.В.* Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. Шоскальской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
10. *Кожушко А.А., Синани А.Б.* Скорость нагружения и хрупкость твердых тел // *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47. В. 5. С. 812–815.
11. *Галанин М.Д.* Люминесценция молекул и кристаллов. М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева, 1999. 200 с.