

## Фракто- и фотолюминесценция кварца при разрушении

© В.И. Веттегрень, А.Г. Кадомцев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов

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

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

Поступила в Редакцию 25 марта 2021 г.

В окончательной редакции 30 марта 2021 г.

Принята к публикации 30 марта 2021 г.

Получены спектры фрактолюминесценции во время разрушения поверхности кварца методами „микрорезания“ кристаллами алмаза и удара по его поверхности стальным бойком, а также спектры фотолюминесценции после разрушения. В спектрах фрактолюминесценции наблюдается полоса 2.12 eV, которая приписана возбужденным радикалам  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ , образующимся при разрывах связей Si–O–Si. Фрактолюминесценция представляла собой набор сигналов длительностью  $\sim 50$  ns, интенсивность которых изменялась на порядок. Интервал времени между сигналами изменялся от  $\sim 0.1$  до нескольких  $\mu\text{s}$ . Сигналы, возникающие при ударе, содержали пять, а при микрорезании — четыре наложенных друг на друга максимума. Предполагается, что сигналы фрактолюминесценции возникают при прорыве барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения, и образовании самых мелких — „первичных“ трещин. Определены константы скорости роста таких трещин и затухания фрактолюминесценции после их остановки. Средние размеры площади берегов первичных трещин после удара  $\sim 5 \text{ nm}^2$ , а после микрорезания  $\sim 25 \text{ nm}^2$ . В спектрах фотолюминесценции после разрушения наблюдается полоса 2.4 eV, которая приписана радикалам  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  на поверхности трещин после их остановки.

**Ключевые слова:** фрактолюминесценция, фотолюминесценция, кварц, нанотрещины, разрушение.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51165.060

### 1. Введение

Трещины в металлах, полимерах и неорганических кристаллах к настоящему времени изучены методами рассеяния рентгеновских лучей, электронной микроскопии и др. Установлено, что в этих телах они имеют размеры от  $\sim 0.1$  до нескольких  $\mu\text{m}$ . Исследования механизма разрушения кристаллов показали, что процесс их разрушения под влиянием механических напряжений начинается с накопления и объединения трещин [1–4]. В металлах самые мелкие из них — „зародышевые“, образуются при прорыве дислокациями барьеров, препятствующих их движению по плоскостям скольжения [5–8].

Кварц имеет трехмерный каркас из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Прорыв барьеров в этом кристалле происходит путем разрыва связей Si–O–Si. Образующиеся при разрывах свободные радикалы вначале находятся в возбужденном электронном состоянии  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ . При переходе в основное состояние энергия возбуждения выделяется в виде излучения в видимой области спектра — фрактолюминесценции (FL) [9,10]. Анализируя вид и динамику накопления сигналов FL с временным разрешением 2 ns, можно проследить за прорывами барьеров и образованием зародышевых трещин в кварце.

### 2. Объект и методы исследования

Образцы из монокристалла кварца разрушали методами „микрорезания“ или удара по бойку, установленному на поверхности. Схемы установок приведены в [10].

Чтобы получить сигналы FL при микрорезании были приготовлены образцы в виде параллелепипедов с размерами  $2 \times 2 \times 4 \text{ cm}$ , ось  $c$  которых параллельна длинному ребру. Один из торцов параллелепипеда прижимали к стальному диску, на поверхности которого были приклеены микрокристаллы алмаза с линейными размерами  $\sim 7 \mu\text{m}$ . Пластина была посажена на ось электромотора. После его включения диск начинал вращаться со скоростью 5 m/s, микрокристаллы „разрезали“ поверхность кристалла кварца, что приводило к FL. Ее спектр регистрировали оптоволоконным спектрометром AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OE.

При трении диск и параллелепипед нагреваются. Чтобы оценить температуру в зоне трения, вдоль длинного ребра параллелепипедов был пропилен паз глубиной  $\sim 1 \text{ mm}$  и в него вставлена термопара. Переминая термопару внутри паза, измеряли температуру стержня  $T(x)$  на различных расстояниях  $x$  от зоны трения. В стационарных условиях температура  $T(x)$ , связана с температурой  $T(0)$  в зоне трения выражением (уравнение Пуассона) [11]:

$$T(x) = T(0) - \frac{F(x)}{\lambda} x,$$

где  $F(x)$  — плотность тепловых источников, а  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности. В соответствии с этим уравнением, зависимость температуры от расстояния оказалась близкой к линейной (рис. 1). Экстраполируя ее к  $x = 0$ , нашли температуру в зоне микрорезания —  $\sim 462 \text{ K}$ .

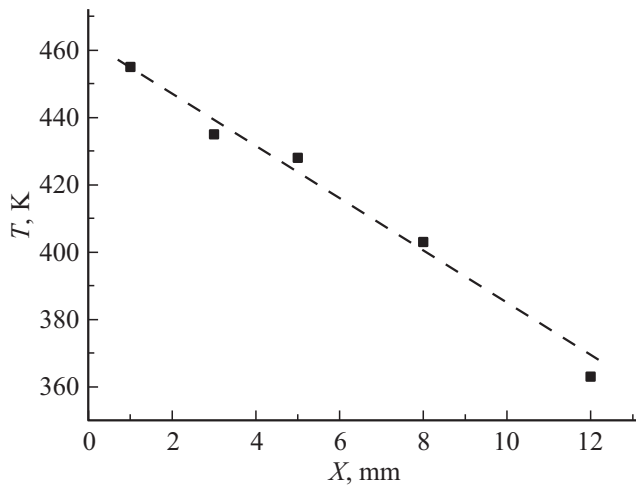


Рис. 1. Зависимость температуры образца от расстояния до зоны микрорезания.

Также FL возбуждали ударом груза массой 50 g, падающего с высоты 5 см на стальной боек, установленный на поверхности образца перпендикулярно или параллельно оси *c* кристалла кварца. Удар вызывал внедрение бойка в поверхностный слой кристалла кварца и FL.

Для исследования временных зависимостей сигналов FL излучение фокусировали на поверхность фотоэлектронного умножителя PEM-136. Электрическое напряжение с его выхода подавали на вход аналогово-цифрового преобразователя ADC-3106 фирмы „АСТАСОМ“. Напряжение на выходе ADC через каждые 2 ns записывалось в память компьютера.

Изменение строения поверхностного слоя кварца после трения или удара исследовали при помощи фотолюминесценции (PL). PL возбуждали ультрафиолетовым светодиодом UVTOP280TO39HS (энергия излучения 4.35 eV) и регистрировали спектрометром AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OE.

### 3. Спектр FL кварца

Спектр FL, возникающий при разрушении кварца, показан на рис. 2. В нем наблюдаются две полосы: интенсивная — 2.12 eV и слабая — 3.3 eV.

Спектры катодолуминесценции (CL) кварца под воздействием пучков электронов были исследованы в [11–13]. Полосы в этих спектрах ассоциируют с дефектами, образующимися при разрывах одной из связей Si–O: самозахваченными экситонами, центрами  $E'_1$  и  $E'_2$  и др. В таблице приведены значения энергий максимумов полос, наблюдаемых в спектрах FL, т.е. во время разрушения, и в спектрах PL и CL — после него. Видно, что они различны и, следовательно, соответствуют разным дефектам. Исключение составляет слабая полоса 3.3 eV, которая наблюдалась во всех трех видах спектров.

Энергия максимумов в спектрах FL, PL и CL

Энергия максимумов, eV		
FL	PL	CL [11–13]
		1.91
		1.95
	2.1	
2.12		
		2.28
	2.41	
		2.46
		2.68
	2.88	
		2.93
		3.12
3.3	3.3	3.3

Чтобы выяснить природу дефектов, возникающих при разрушении, исследовали временные зависимости интенсивности FL. Оказалось (рис. 3), что FL состоит из множества сигналов, интенсивность которых изменялась на порядок. Длительность каждого сигнала  $\sim 50$  ns. Интервал времени между сигналами варьировал от  $\sim 0.1$  до нескольких  $\mu$ s. Сигналы, возникающие при ударе, содержали пять наложенных друг на друга максимумов, а при трении — четыре (рис. 4).

Какова же природа таких сигналов FL? Предположим, что трещины в кварце образуются так же, как в металлах — при прорыве барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения. Дви-

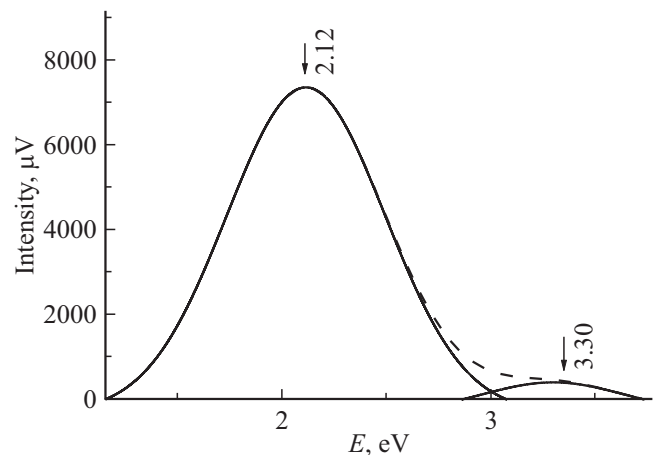


Рис. 2. Спектр FL кварца при микрорезании. Штриховая линия — измеренный спектр, сплошные линии — полосы, при наложении которых он образуется.

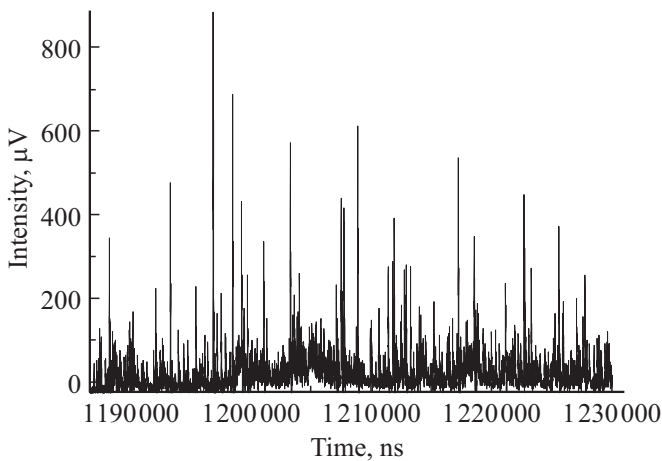


Рис. 3. Фрагмент временной зависимости интенсивности FL.

жение дислокаций в кварце требует разрыва сильных связей Si–O–Si. Поэтому при комнатной температуре в отсутствие воды, при обычных напряжениях и температурах ниже 700°C, оно не наблюдается. Однако Tréried и Doukhan обнаружили [14], что при сильных механических напряжениях, достигаемых при индентировании, дислокации перемещаются на расстояние несколько  $\mu\text{m}$ . Вероятно, при микрорезании кристаллами алмаза тоже достигаются напряжения, при которых дислокации могут начать двигаться по плоскостям скольжения, скапливаться около барьеров и прорывать их. При прорыве образуются самые мелкие — „первичные“ трещины [5–8]. Другие — более крупные трещины образуются при слиянии первичных трещин [1–4].

Появление первичной трещины ведет к образованию максимума во временной зависимости FL [15].

При комнатной температуре сингония кварца тригональная и, следовательно, в этом кристалле максимальное число возможных систем плоскостей скольжения дислокаций — пять: (0001), (1011), (0111), (1012) и (1010) [16,17]. Напряжение, действующее на дислокации, пропорционально произведению  $\cos \chi \cos \lambda$ , где  $\lambda$  — угол между внешней силой и направлением скольжения, а  $\chi$  — угол между силой и нормалью к плоскости скольжения [18]. Поэтому дислокации движутся лишь в тех направлениях, для которых произведение  $\cos \chi \cos \lambda$  не равно нулю. При ударе на кристалл кварца действует сила направленная как вдоль оси  $c$  кристаллов, так и перпендикулярно ей. Поэтому под ее влиянием дислокации движутся по всем указанным выше пяти плоскостям. При микрорезании на кристаллы кварца действуют силы, параллельные оси  $c$ , и плоскости, параллельные оси  $c$ , т.е. (0001), неактивны. По этой причине ожидалось, что при ударе число максимумов в сигналах FL будет равно пяти, а при трении — четырем. Действительно, как отмечено выше, сигналы FL при ударе содержали пять максимумов, а при трении — четыре (рис. 4).

Этот результат находится в согласии с предположением о том, что сигналы FL возникают при прорыве барьеров, препятствующих скольжению дислокаций, и позволяет приписать полосу 2.12 eV радикалам  $\equiv \text{Si-O}^\bullet$ , которые возбуждаются при разрушении барьеров, препятствующих движению дислокаций.

Интенсивность каждого максимума в сигналах FL пропорциональна числу возбужденных свободных радикалов  $\equiv \text{Si-O}^\bullet$ . Сначала, в течение времени  $t \leq 0.7\tau$ , где  $\tau$  — время остановки трещины (рис. 4), число радикалов  $\equiv \text{Si-O}^\bullet$  растет, а затем, при  $t > \tau$  (после остановки трещины), уменьшается. В начальные моменты времени уменьшением интенсивности FL можно пре-

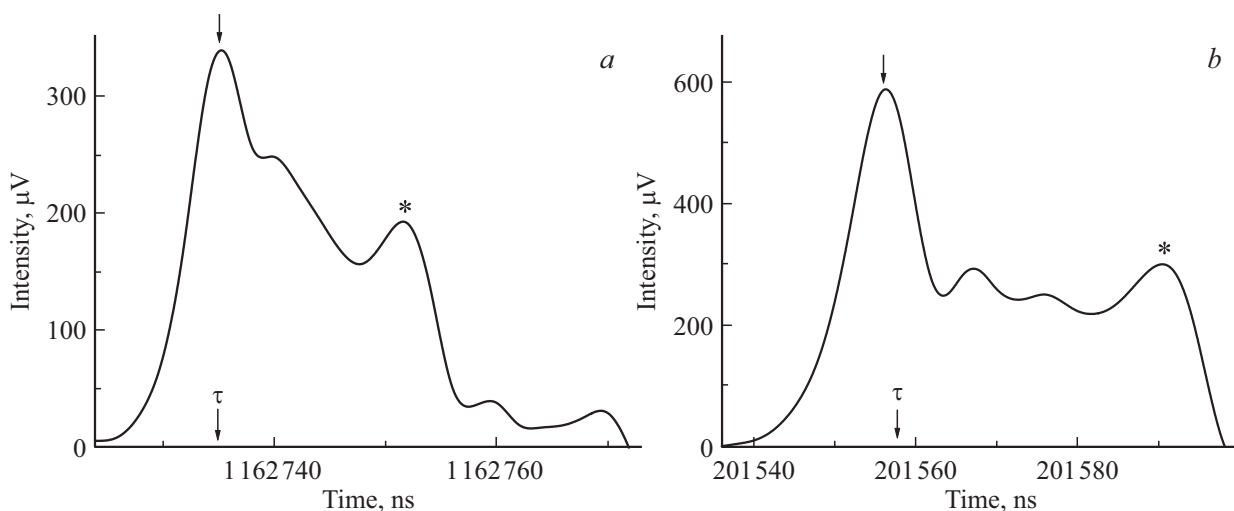
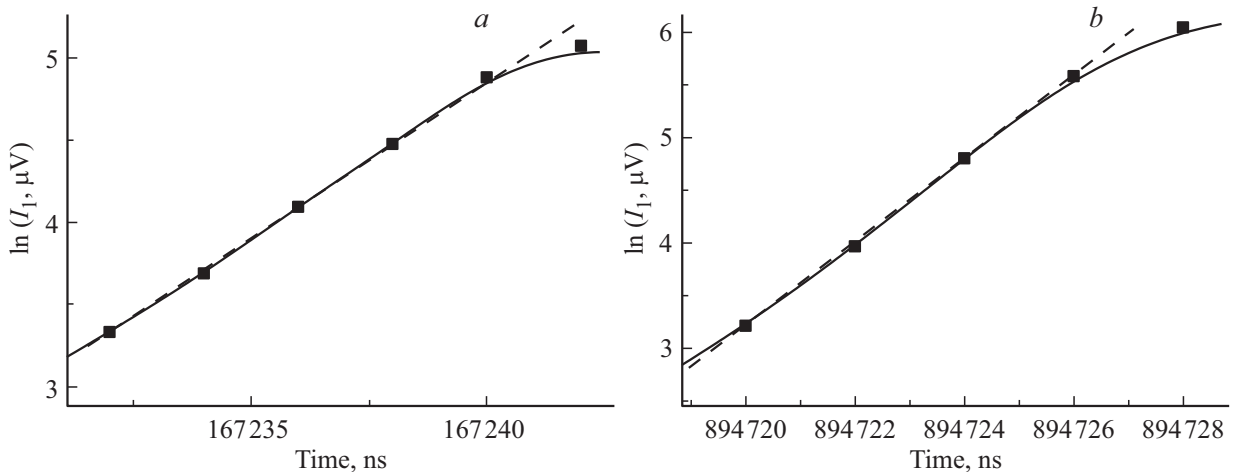


Рис. 4. Сигналы FL при ударе (а) и микрорезании (b) кварца. Стрелкой отмечен максимум, анализ временной зависимости которого позволил определить константу скорости накопления трещин  $k_i$ . Звездочками (\*) отмечены третий максимум в сигналах FL, возникающих при ударе, и четвертый максимум в сигналах FL при микрорезании. Анализ этих максимумов позволил найти константу скорости затухания FL —  $k_d$ .



**Рис. 5.** Временные зависимости интенсивности на начальном участке первого максимума в сигналах FL  $I_1$  при микрорезании (а) и ударе (b).

небрежь. Это позволяет определить константу скорости роста трещин —  $k_i$ .

Удобнее всего это сделать, анализируя временную зависимость первого максимума  $I_1$  в сигналах FL при  $t < \tau$ . На рис. 5 в полулогарифмических координатах показан фрагмент начального участка временной зависимости  $I_1$  интенсивности двух произвольно выбранных сигналов FL при микрорезании и ударе. Видно, что опытные точки укладываются на прямые линии

$$\ln I_1(t) = \ln I_1(0) + k_i t, \quad (1)$$

где  $\ln I_1(0)$  — интенсивность перед появлением сигнала FL, определяемая уровнем шумов.

Такая же линейная зависимость логарифма интенсивности начального участка первого, самого интенсивного, максимума в сигналах FL при  $t < \tau$  (рис. 4) наблюдалась и для других сигналов FL, возникающих при микрорезании поверхности кварца и ударе по ней бойком.

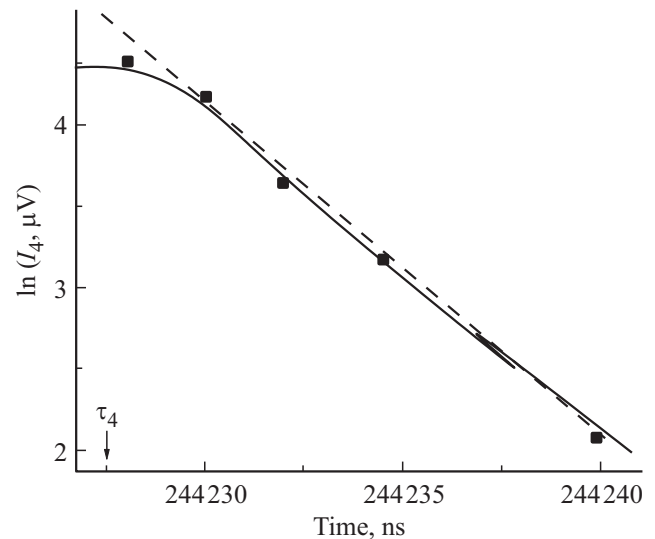
Интенсивность FL пропорциональна числу возбужденных радикалов  $\equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet$  на поверхности зародышевых трещин, и из уравнения (1) следует, что площадь их берегов  $S_{cr}$  растет экспоненциально в зависимости от времени

$$S_{cr} = S_0 \exp k_i t,$$

где  $S_0$  — увеличение площади трещины при прорыве барьера и слиянии двух „головных“ дислокаций,  $k_i$  — константа скорости роста площади трещин. Оказалось, что при микрорезании  $k_i \approx (0.20 \pm 0.04) \text{ ns}^{-1}$ , а при ударе  $k_i \approx (0.5 \pm 0.1) \text{ ns}^{-1}$ .

Займемся теперь определением константы скорости затухания FL  $k_d$  после остановки трещин. Удобнее всего оценить величину  $k_d$ , анализируя временные зависимости интенсивностей третьего максимума  $I_3$  при ударе и четвертого максимума  $I_4$  при микрорезании в сигналах FL (рис. 4).

На рис. 6 в полулогарифмических координатах показаны фрагменты временной зависимости интенсивности



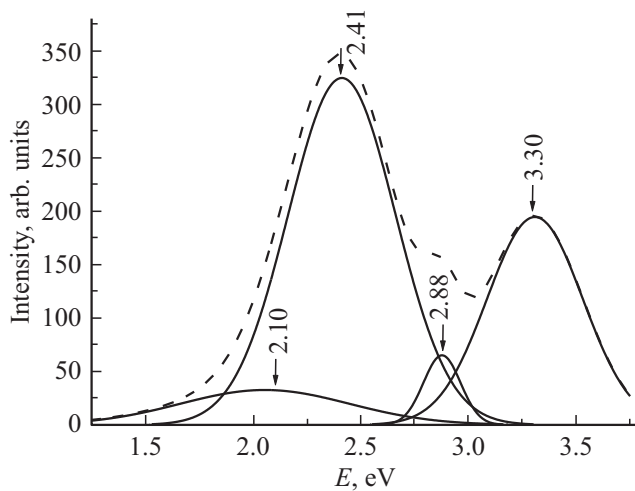
**Рис. 6.** Временная зависимость интенсивности четвертого максимума в сигналах FL  $I_4$  после остановки трещины, образовавшейся при микрорезании.

четвертого максимума в произвольно выбранном сигнале FL. Видно, что экспериментальные точки укладываются на прямую линию

$$\ln I = B - k_d \ln t,$$

где  $B$  — экспериментально определенный коэффициент, величина которого зависит от чувствительности фотоэлектронного умножителя; коэффициент  $k_d$  не зависит от особенностей экспериментальной установки.

Такая же линейная зависимость логарифма интенсивностей третьего и четвертого максимумов от времени наблюдалась и для других сигналов FL при трении и ударе по поверхности кристалла кварца. Оказалось, что константа скорости затухания FL при трении и ударе одна и та же —  $k_d = -(0.3 \pm 0.1) \text{ ns}^{-1}$ .



**Рис. 7.** Спектр PL кварца после удара по его поверхности. Штриховая линия — измеренный спектр, сплошные линии — полосы, при наложении которых он образуется.

#### 4. Спектры PL кварца после разрушения

Спектр PL поверхности образца через 20 min после удара приведен на рис. 7. В нем также наблюдается полоса  $\sim 2.1$  eV. Однако ее интенсивность значительно меньше, чем в спектрах FL. Одновременно появилось новая интенсивная полоса — 2.4 eV. Она может быть приписана радикалам  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  на поверхности трещин после их остановки и перестройки в течение 20 min после разрушения. По-видимому, релаксация напряжений после остановки трещины приводит к увеличению энергии радикалов  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  от 2.1 до 2.4 eV.

Выше уже отмечалось, что в спектрах FL во время разрушения, в спектрах PL после него и в спектрах CL наблюдается слабая полоса 3.3 eV (рис. 2 и 7). Она соответствует центрам  $[\text{AlO}_4/M^+]^0$ , где  $M^+$  —  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  [12]. В спектрах FL эта полоса появляется, когда трещина пересекает центры и возбуждает их.

Природа другой слабой полосы 2.88 eV, которая наблюдалась только в спектрах PL, неизвестна.

#### 5. Размеры трещин при микрорезании и ударе по поверхности кварца

Оценим размер зародышевых трещин. Предположим, что после прорыва барьера размер каждого из берегов зародышевой трещины возрастает на величину среднего размера кристаллографической ячейки  $a \approx 0.5$  nm [17,19]. Минимальная интенсивность сигнала FL в наших опытах составила  $1 \mu\text{V}$ . Вероятно, она соответствует слиянию двух головных дислокаций. Скорость изменения интенсивности сигнала люминесценции  $dI/dt$  связана со скоростью роста площади поверхности берегов зародышевых трещин  $dS/dt$  следующим об-

разом:  $dI/dt = QdS/dt$ , где  $Q \approx a^2 = 0.25 \text{ nm}^2/\mu\text{V}$ . Используя это равенство, по величине  $dI/dt$  и времени роста зародышевых трещин нашли средний размер берегов зародышевой трещины  $\langle S \rangle$ . Оказалось, что при ударе  $\langle S \rangle \approx 5 \text{ nm}^2$ , а при микрорезании — в пять раз больше,  $\sim 25 \text{ nm}^2$ .

#### 6. Заключение

При прорыве барьеров, препятствующих движению дислокаций по плоскостям скольжения, образуются самые мелкие — „первичные“ трещины, на поверхности которых расположены возбужденные радикалы  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ . При релаксации возбуждения возникают сигналы FL, в спектре которой наблюдается полоса 2.12 eV. Длительность сигналов  $\sim 50$  ns, а интервал времени между ними — несколько  $\mu\text{s}$ . Каждый из сигналов содержит максимумы, число которых зависит от числа пересекающихся плоскостей скольжения. Определены константы скоростей роста „зародышевых“ трещин и затухания FL после их остановки. Оценены размеры площадей поверхности первичных трещин после удара —  $\sim 5 \text{ nm}^2$  и микрорезания —  $\sim 25 \text{ nm}^2$ . В спектрах PL после разрушения наблюдали полосу 2.4 eV, которая приписана радикалам  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  на поверхности трещин после их образования.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. Поры в твердом теле. Энергоатомиздат, М. (1990). 376 с.
- [2] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев. ФТТ **47**, 5, 801 (2005).
- [3] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [4] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Политехника, СПб. (1993). 475 с.
- [5] А.Н. Cottrell. Theory of Crystal Dislocations. Gordon and Breach, N.Y. (1964). 91 p.
- [6] G. Gottstein. Physical Foundations of Materials Science. Springer, Berlin (2004). 502 p.
- [7] А.Н. Орлов. Введение в теорию дефектов в кристаллах. Высш. шк., М. (1983). 144 с.
- [8] В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения металлов. Металлургия, М. (1984). 280 с.
- [9] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. Radiat. Prot. Dosim. **65**, 1–4, 113 (1996).
- [10] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, Р.И. Мамалимов, И.П. Щербаков. Физика Земли **6**, 106 (2020). DOI: 10.31857/S0002333720060125.
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Наука, М. (1976). Т. 5. Ч. 1. 584 с.

- [12] M.A. Stevens Kalceff, M.R. Phillips. Phys. Rev. B **52**, 5, 3122 (1995).
- [13] J. Götze. Microsc. Microanal. **18**, 1270 (2012).  
doi: 10.1017/S1431927612001122.
- [14] L. Trépid, J.C. Doukhan. J. Phys. Lett. Edp Sci. **43**, 3, 77 (1982).
- [15] N.J. Turro, V. Ramamwrite, J.C. Scaiano. Modern Molecular Photochemistry. University Sci. Press, Columbia University (2010). 1085 p.
- [16] R.D. Ваeta, K.G.H. Ashbee. Phil. Mag. **22**, 601 (1970).
- [17] М.Я. Кац, И.М. Симанович. Кварц кристаллических горных пород (минералогические особенности и плотностные свойства). Тр. Геологического института. Вып. **259**. Наука, М. (1974). 228 с.
- [18] C.S. Barrett, T.B. Massalski. Structure of Metals, Third Edition: Crystallographic Methods, Principles and Data (International Series on Materials Science and Technology). Pergamon, Oxford, N.Y. (1980). 654 p.
- [19] L. Levien, C.T. Prewitt, D.J. Weidner. Am. Mineral. **65**, 920 (1980).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*