

06;09

## Механолюминесценция тонкого слоя композиционного материала, созданного путем внедрения микрочастиц люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ в поверхностный слой полиметилметакрилата

© А.Ф. Банишев, А.А. Банишев

Институт проблем лазерных и информационных технологий — филиал Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ РАН, Шатура, Московская обл., Россия  
E-mail: banishev@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 18 февраля 2019 г.

Принято к публикации 20 февраля 2019 г.

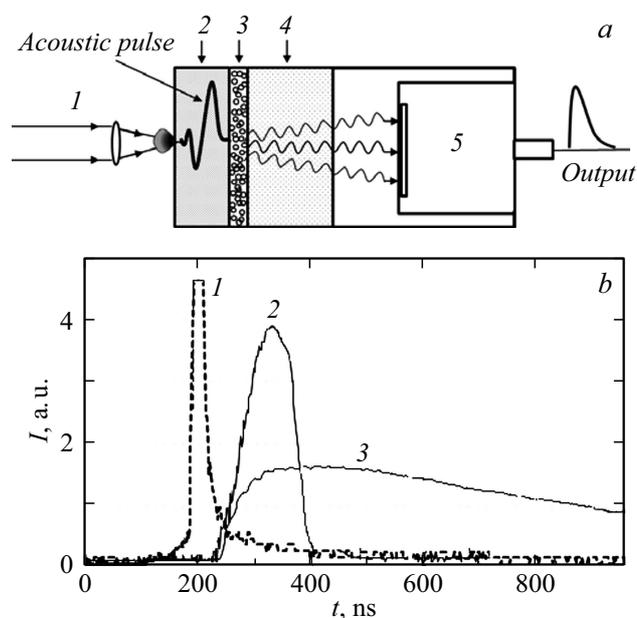
Получен механолюминесцирующий композиционный слой в поверхностном слое полиметилметакрилата путем жидкофазного внедрения микрочастиц люминофора  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$  в поверхностный слой. Исследованы спектр и кинетика свечения фотолюминесценции полученного композиционного слоя в зависимости от плотности мощности возбуждающего лазерного импульса. Изучена механолюминесценция композиционного слоя при воздействии коротких акустических импульсов и динамического давления стилуса, скользящего по поверхности механолюминесцирующего слоя. Обсуждается возможный механизм возбуждения механолюминесценции. Показано, что полученный композиционный слой обладает высокой эффективностью „механооптического“ преобразования и может быть использован для регистрации и визуализации механических воздействий.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47746.17737

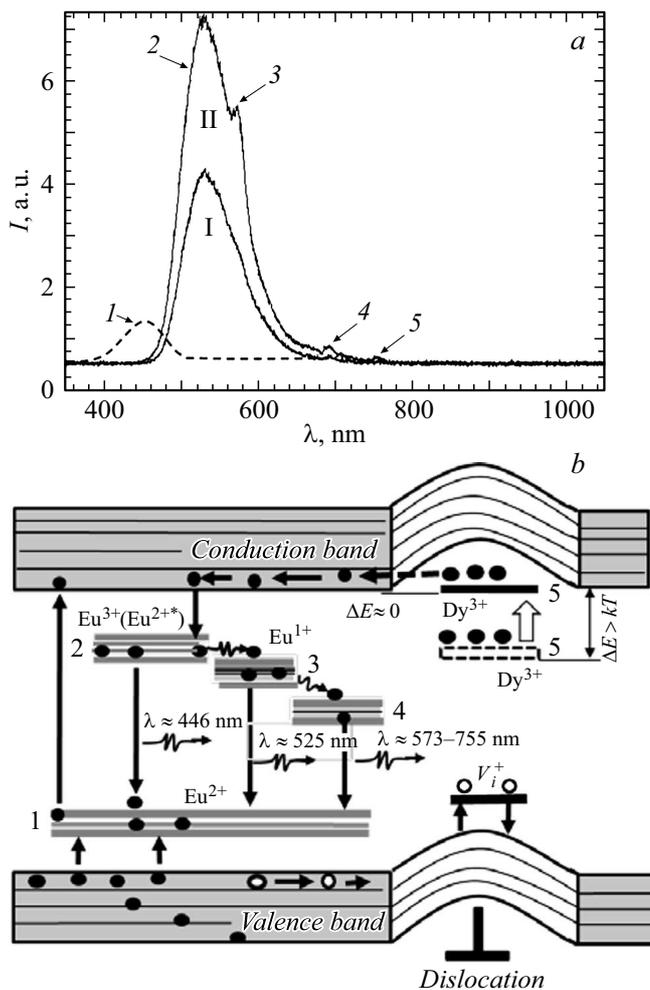
Механолюминесцирующие материалы привлекают все большее внимание специалистов, занимающихся как фундаментальными, так и прикладными исследованиями свойств материалов при воздействии на них различных силовых полей. В частности, интерес к ним возрос с формированием нового направления исследований — стрейнтроники, изучающей поведение физических свойств материалов и эффектов при деформациях. Механолюминесцирующие материалы представляют интерес для создания на их основе приборов и устройств для обнаружения, регистрации, визуализации и записи внешних механических воздействий (ударов, вибраций, деформаций и т.д.) [1–4].

В последние годы синтезировано большое количество материалов, обладающих высокой эффективностью преобразования внешних механических воздействий в оптическое излучение. Получены материалы, механолюминесцирующие в разных спектральных диапазонах видимого и ближнего ИК-спектра. Как правило, это мелкодисперсные порошкообразные диэлектрические или широкозонные полупроводниковые материалы, легированные люминесцирующими примесями и содержащие иные примеси и дефекты, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне и могут играть роль электронных или дырочных ловушек. Их активацией при механическом воздействии определяются механолюминесцентные свойства указанных материалов. Существует два типа механолюминесцирующих материалов: 1) материалы, механолюминесценция которых наблюдается только после облучения их коротковолновым излучением; 2) материалы,

для которых не требуется предварительного облучения. Известно, что люминофор  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$  эффективно механолюминесцирует после предварительного облучения его коротковолновым излучением с  $\lambda < 450 \text{ nm}$  [1–3,5].



**Рис. 1.** *a* — схема экспериментальной установки: 1 — лазерный импульс, 2 — металлическая пластина, 3 — механолюминесцирующий композиционный слой, 4 — полиметилметакрилат, 5 — фотоумножитель. *b* — лазерный импульс (1), акустический импульс (2), сигнал механолюминесценции (3).

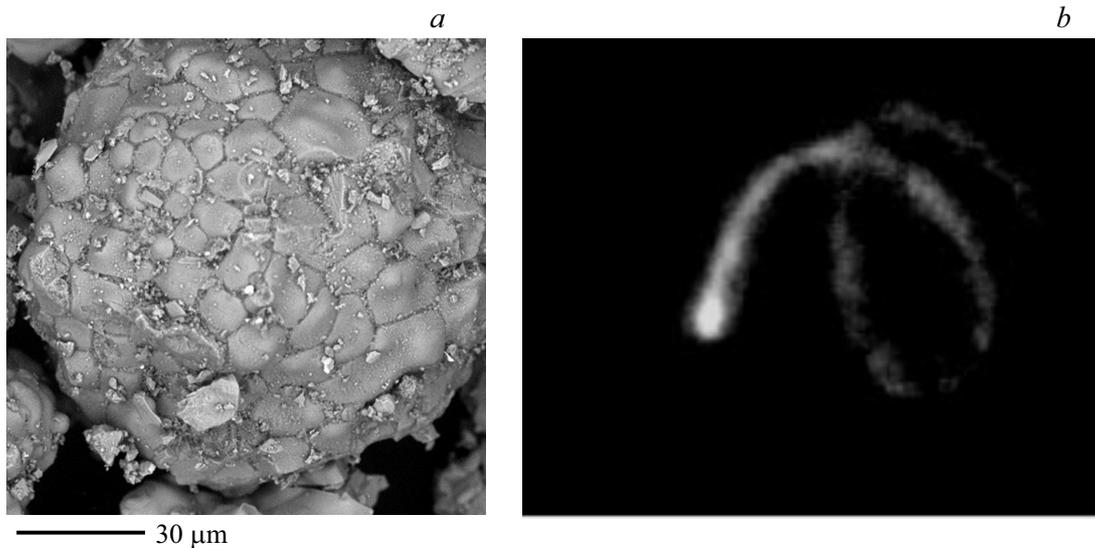


**Рис. 2.** *a* — спектр фотолюминесценции композиционного слоя при различных значениях плотности мощности лазерного импульса: I —  $I_1 \approx 5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ , II —  $I_2 \approx 7 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ . I–5 — спектральные полосы (пояснение в тексте). *b* — схема энергетических уровней люминесцирующего центра  $\text{Eu}^{2+}$  и ловушек в композиционном слое в окрестности дислокации, 2 → 3, 3 → 4 — безызлучательные переходы.

В настоящей работе получен механолюминесцирующий композиционный слой материала толщиной  $h \approx 200 \mu\text{m}$  путем жидкофазного внедрения микрочастиц люминофора  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$  в поверхностный слой пластины из полиметилметакрилата и исследованы фото- и механолюминесценция композиционного слоя. Возбуждение механолюминесценции проводилось при воздействии коротких акустических импульсов и динамического давления стилуса, скользящего по поверхности механолюминесцирующего слоя.

На рис. 1, *a* показана схема экспериментальной установки для исследования механолюминесценции. Механолюминесценция возбуждалась воздействием акустических импульсов, возбуждаемых воздействием лазерных импульсов *I* на металлическую пластину 2 толщиной  $100 \mu\text{m}$ , контактирующую с механолюминесцирующим

слоем 3. При воздействии коротких (наносекундных) лазерных импульсов ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $\tau = 8 \text{ ns}$ ,  $W = 10 \text{ mJ}$ ) происходит испарение материала пластины и возникает импульс давления паров, что приводит к возбуждению акустического импульса в металлической пластине. Акустический импульс, распространяясь через металлическую пластину, достигает поверхности механолюминесцирующего слоя 3 и, далее распространяясь через него, возбуждает сигнал механолюминесценции, который регистрируется с помощью фотоумножителя 5. На рис. 1, *b* показаны лазерный импульс (*I*), положительный полупериод акустического импульса (2) и сигнал механолюминесценции (3). На рис. 2, *a* приведены спектры фотолюминесценции люминофора  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$  при комнатной температуре при воздействии лазерных импульсов с различной плотностью мощности. При малой плотности мощности ( $I_1 \approx 5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ ) наблюдается одна широкая неоднородно уширенная полоса с максимумом  $\lambda_{\text{max}} \approx 525 \text{ nm}$ . С увеличением плотности мощности лазерного импульса ( $I_2 \approx 7 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ ) происходит расщепление широкой неоднородно уширенной полосы фотолюминесценции на ряд полос с максимумами на соответствующих длинах волн: 446 (*I*), 525 (*2*), 573 (*3*), 693 (*4*) и 755 nm (*5*). Полоса *I* ( $\lambda = 446 \text{ nm}$ ), показанная штриховой линией, проявляется только при низкой температуре  $T < 200 \text{ K}$ . На основании полученных результатов предложена схема электронных уровней и переходов люминесцирующего примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  и ловушек (рис. 2, *b*). Ионы  $\text{Dy}^{3+}$  играют важную роль в формировании фосфоресценции и механолюминесценции люминофора. Наличие этих ионов многократно увеличивает интенсивность и длительность фосфоресценции и механолюминесценции люминофора. К сожалению, пока нет достоверных данных о положении уровней ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . В [6] априори считалось, что ионы  $\text{Dy}^{3+}$  образуют дырочные ловушки и при захвате дырки возможен переход  $\text{Dy}^{3+} + h^+ \rightarrow \text{Dy}^{4+}$ , поэтому в указанной работе рассматривался дырочный механизм механолюминесценции с участием дырочных ловушек. Однако в [7] показано, что такой переход маловероятен. Если рассматривать механолюминесценцию с участием электронных ловушек, то можно предположить, что ионы  $\text{Dy}^{3+}$  образуют электронные ловушки, и предложить следующий механизм механолюминесценции. При облучении люминофора коротковолновым излучением электроны с уровня 1 (рис. 2, *b*), поглотив кванты света, переходят в зону проводимости. В зоне проводимости они могут быть захвачены электронными ловушками  $\text{Dy}^{3+}$ , расположенными под зоной проводимости на глубине  $\Delta E \geq kT$ . При воздействии акустического импульса происходит деформация поликристаллических микрочастиц люминофора, состоящих из большого числа зерен (рис. 3, *a*). В поликристаллических материалах деформация происходит в основном в результате межзеренного проскальзывания за счет движения зернограничных дислокаций. Известно [8], что в окрестности дислокаций



**Рис. 3.** *a* — полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение микрочастицы люминофора  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ , состоящего из большого числа зерен. *b* — траектория скольжения стилуса по поверхности механолюминесцирующего композиционного слоя.

имеются довольно высокие механические напряжения, которые могут приводить к искривлению (смещению) энергетических зон и уровней примесей и дефектов (рис. 2, *b*). В поле напряжений дислокаций происходит смещение энергетических уровней ловушек в сторону зоны проводимости, как показано на рис. 2, *b*. В результате энергетическое расстояние  $\Delta E$  между уровнями ловушек  $\text{Dy}^{3+}$  (уровни 5 на рисунке) и дном зоны проводимости уменьшится (рис. 2, *b*). В то же время вероятность туннельных переходов электронов с заполненных уровней ловушек 5 в зону проводимости резко возрастет. Далее происходит безызлучательный захват электронов из зоны проводимости на уровни 2 ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , в результате появляются возбужденные ионы  $\text{Eu}^{2+*}$  ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+*}$ ). Механолюминесценция обусловлена излучательными переходами ионов  $\text{Eu}^{2+*}$ , которые показаны на рис. 2, *b*. На рис. 3, *b* в качестве иллюстрации приведена траектория скольжения стилуса по поверхности механолюминесцирующего слоя (сенсорного слоя).

Таким образом, впервые получен механолюминесцирующий композиционный слой в поверхностном слое твердого прозрачного в видимой области спектра материала полиметилметакрилата, обладающий высокой эффективностью „механооптического“ преобразования. Исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции и механолюминесценции композиционного слоя. Показано, что неоднородно уширенная полоса фотолюминесценции микрочастиц  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$  с максимумом  $\lambda \approx 525 \text{ nm}$  при повышении мощности возбуждающего лазерного излучения расщепляется на несколько спектральных полос: 573, 693 и 755 nm. Предложена схема электронных уровней люминесцирующего центра

$\text{Eu}^{2+}$  и „ловушек“ в люминофоре  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ , согласующаяся с наблюдаемыми линиями фотолюминесценции. Показано, что полученный механолюминесцирующий слой обладает высокой чувствительностью к импульсным акустическим и динамическим механическим воздействиям и может быть использован в качестве сенсорного элемента для регистрации и визуализации акустических и механических воздействий.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН (в части получения новых наноматериалов и наноструктур для решения актуальных задач микро- и наноэлектроники и нанофотоники) и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-29-14003 офи\_м (в части исследования деформационно-стимулированной светогенерации нано-, микрочастиц люминофора в матрице полимера).

### Список литературы

- [1] Terasaki N., Yamada H., Xu C.N. // Catal. Today. 2013. V. 201. P. 203–208.
- [2] Chandra B.P., Chandra V.K., Mahobia S.K., Jha P., Tiwari R., Haldar B. // Sensors Actuators A. 2012. V. 173. N 1. P. 9–16.
- [3] Banishev A.A., Lotin A.A., Banishev A.F. // Int. J. Mod. Phys. B. 2014. V. 28. N 23. P. 1450154 (1–8).
- [4] Banishev A.F., Banishev A.A. // Phys. Lett. A. 2011. V. 375. N 28–29. P. 2767–2769.

- [5] Банишев А.Ф., Банишев А.А., Большухин В.А., Сыров Ю.В., Хорт А.М. // Физика и химия обраб. материалов. 2010. № 2. С. 60–65.
- [6] Matsuzawa T., Aoki Y., Takeuchi N., Murayama Y. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 8. P. 2670–2673.
- [7] Dorenbos P. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. N 7. P. H107–H110.
- [8] Судзуки Т., Ёсинага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. М.: Мир, 1989. 296 с.