

УДК 539.8

ДЕФОРМАЦИОННО СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛ-МЕТАКРИЛАТА И МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЛЮМИНОФОРА

© 2020 г. А. Ф. Банишев¹, *, А. В. Таргонский², А. Г. Шубный³, А. А. Банишев¹

¹Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук – филиал Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

²Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

³Институт фотонных технологий – филиал Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: banishev@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Получен механолюминесцирующий слой композиционного материала на основе полимера полиметилметакрилата и мелкодисперсного порошка люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ на поверхности полиметилметакрилата. Была исследована механолюминесценция композиционного слоя при воздействии коротких акустических импульсов и механического ударника. Показано, что полученный композиционный слой обладает высокой эффективностью “механо-оптического” преобразования.

DOI: 10.31857/S0367676520070054

В последние годы наблюдается возросший интерес к работам, направленным на разработку элементной базы нано-микро-электроники и оптоэлектроники на основе материалов, в которых электрическими, излучательными и оптическими свойствами можно управлять деформированием материала при механическом воздействии. Формируется новое направление исследований – стрейтроника. В частности, большой интерес представляют материалы, в которых зонная структура, положение примесных уровней и дефектов чувствительны к деформациям материала и могут значительно смещаться в результате деформации, что приводит к изменению оптических и электрических свойств материала. Как правило, такие материалы одновременно обладают пьезоэлектрическими, фосфоресцентными и механолюминесцентными свойствами и способны эффективно преобразовывать механические воздействия (деформации) в оптическое излучение.

Механолюминесцирующие материалы, способные эффективно преобразовывать механические воздействия в оптический сигнал, представляют большой интерес для создания механо-оптических конверторов, сенсорных элементов и датчиков [1–7]. В сочетании с элементами оптоэлектроники и полупроводниковой электроники их можно использовать для создания интеллектуальных систем измерения, контроля

и управления в робототехнике, в авиационной и космической технике [8–10]. Наиболее известным представителем этого типа материалов является $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$. К настоящему времени синтезирован широкий спектр материалов, которые обладают высокой эффективностью преобразования внешнего механического воздействия в оптическое излучение. Получены материалы, механолюминесценция которых перекрывает практически весь видимый диапазон длин волн. Известны также материалы, которые эффективно механолюминесцируют в ближней ИК-области. Как правило, это мелкодисперсные порошкообразные диэлектрические или полупроводниковые материалы, легированные люминесцентными примесями. Ведутся исследования механизма и способов возбуждения механолюминесценции в разных материалах с целью повышения их эффективности механо-оптического преобразования.

В данной работе изучались фото- и механолюминесценция композитного слоя, полученного из полимерного материала полиметилметакрилата и мелкодисперсного порошка (средний размер микрочастиц порошка ≈ 65 мкм) люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$. Для возбуждения фотолюминесценции использовался набор лазеров с разными длинами волн. Механолюминесценция возбуждалась воздействием коротких акустиче-

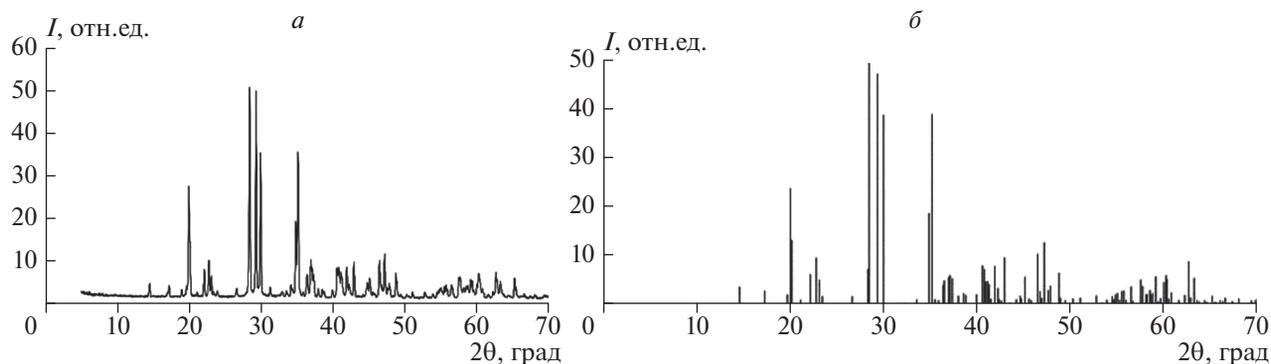


Рис. 1. *a* – XRD картина $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, ($\text{Eu} = 1.5\%$, $\text{Dy} = 2\%$), *б* – XRD картина SrAl_2O_4 , (моноклинная кристаллическая система, пространственная группа $P21(4)$ [12]).

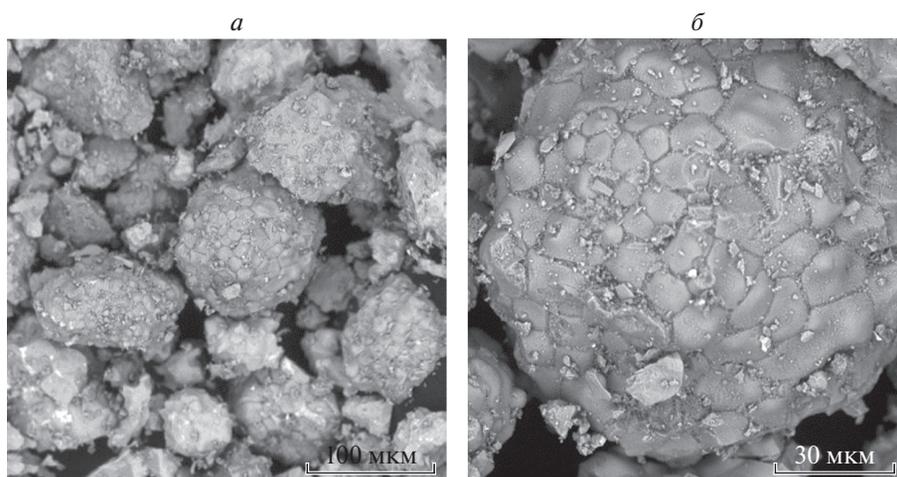


Рис. 2. Фотографии порошка $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

ских импульсов. Механолюминесцирующий порошок был получен методом высокотемпературного спекания окислов Al_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 и SrCO_3 .

На рис. 1*a*, 1*б* представлены результаты рентгенофазового анализа механолюминесцентного порошка $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ и для сравнения – результаты рентгенофазового анализа порошка SrAl_2O_4 [11], имеющего моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой симметрии $P21(4)$. Как видно из рисунка, кристаллическая структура микрочастиц исследуемого порошка соответствует кристаллической структуре SrAl_2O_4 т.е. также имеет нецентросимметричную моноклинную кристаллическую решетку с пространственной группой симметрии $P21(4)$.

На рис. 2 показаны фотографии порошка $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Чувствительный к механическим воздействиям композиционный механолюминесцирующий слой (сенсорный слой) толщиной $\Delta h \approx 200$ мкм формировался непосредственно в поверхностном слое прозрачного в видимой области спектра пластины полиметилметакрилата (см. рис. 3).

На рис. 4 представлена схема экспериментальной установки для исследования кинетики механолюминесценции, возбуждаемой воздействием коротких акустических импульсов. Акустические импульсы получали в результате воздействия коротких лазерных импульсов в воде на поверхность металлической пластины, контактирующей с механолюминесцирующим слоем. Для этого на поверхность композитного слоя наклеивали металлическую (из нержавеющей стали) пластину 1 толщиной 100 мкм. Важно, чтобы металлическая пластина имела хороший акустический контакт с поверхностью композиционного материала. Образец устанавливали в камеру с водой. Лазерный импульс 5 ($W_{\text{имп}} \approx 10$ мДж, $\tau \approx 7$ нс, $\lambda = 355$ нм) фокусировали на поверхность пластинки 1 в пятно диаметром $d_{\text{лаз}} = 0.5\text{--}2.0$ мм.

При воздействии лазерного импульса возбуждался акустический импульс, исходящий из области воздействия лазерного импульса на пластинку. Распространяясь через металлическую пластину акустический импульс доходил до контактирующего с ним механолюминесцирующего слоя 2 и возбуждал сигнал механолюминесценции. Регистрацию сигнала механолюминесценции осуществляли с помощью фотоумножителя 4.

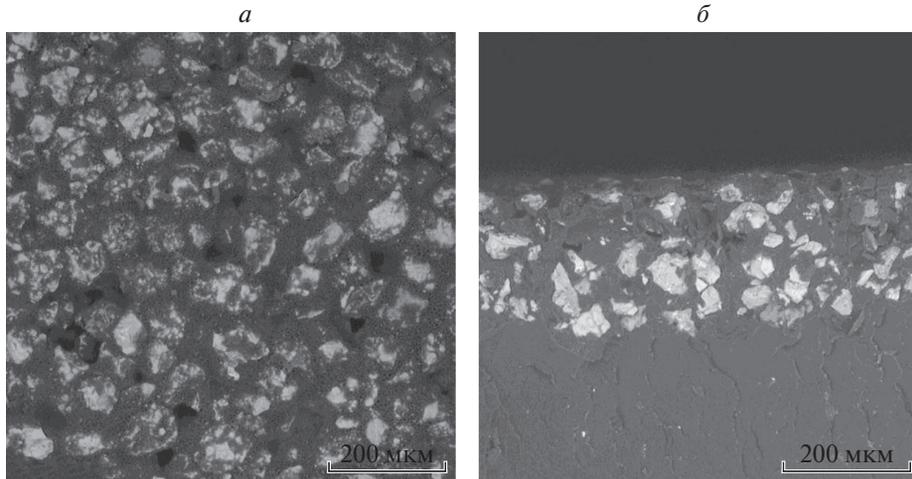


Рис. 3. Фотографии композиционного слоя на поверхности полиметилметакрилата, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а – фотография поверхности слоя, б – фотография скола слоя.

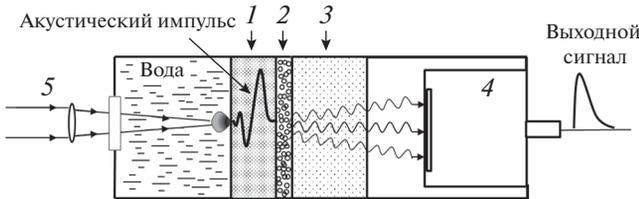


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: 1 – металлическая пластина, 2 – композиционный слой на поверхности пластины из полиметилметакрилата, 3 – подложка из полиметилметакрилата, 4 – фотоумножитель, 5 – импульс лазерного излучения.

На рис. 5 показан сигнал механолюминесценции, возбуждаемый акустическим импульсом, возникающим при воздействии лазерного импульса на металлическую пластинку в воде. На рис. 6 для сравнения показан сигнал механолюминесценции, возбуждаемый механическим ударником.

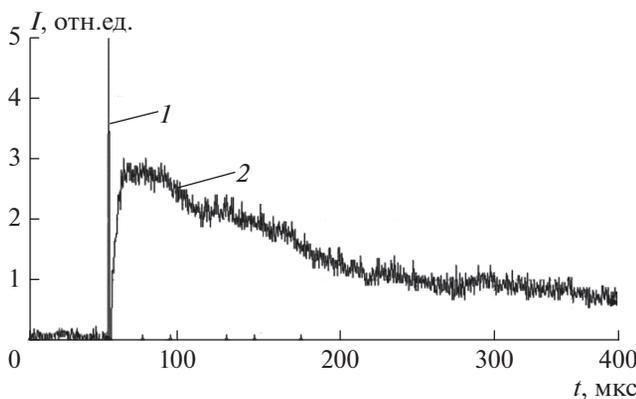


Рис. 5. Сигнал механолюминесценции композиционного слоя, возбуждаемый акустическим импульсом, возникающим при воздействии лазерного импульса на металлическую пластинку в воде: 1 – лазерный импульс, 2 – сигнал механолюминесценции.

Согласно [12], в режиме развитого лазерного испарения, когда $I_{las} > I_{th}$, давление пара в области воздействия лазерного излучения можно оценить с помощью следующего выражения:

$$p_s(T) \approx p_e \exp\left(\frac{q_1}{T_{ev}}\right) \exp\left(-\frac{q_1}{T(I_{las})}\right), \quad (1)$$

$$I_{th} \approx \frac{q\rho}{\alpha_{abs}} \sqrt{\frac{\chi}{\tau}}, \quad (2)$$

где p_e – внешнее давление, T_{ev} – температура кипения материала, q_1 – теплота испарения на один атом вещества мишени, I_{las} – плотность мощности лазерного излучения, I_{th} – порог развитого испарения, q – удельная теплота испарения, α_{abs} – коэффициент поглощения лазерного излучения, ρ – плотность материала мишени, χ – коэффициент температуропроводности материала мишени, τ – длительность лазерного импульса.

При воздействии акустического импульса происходит деформация поликристаллических микрочастиц люминофора, состоящих из большого числа зерен. В поликристаллических материалах дефор-

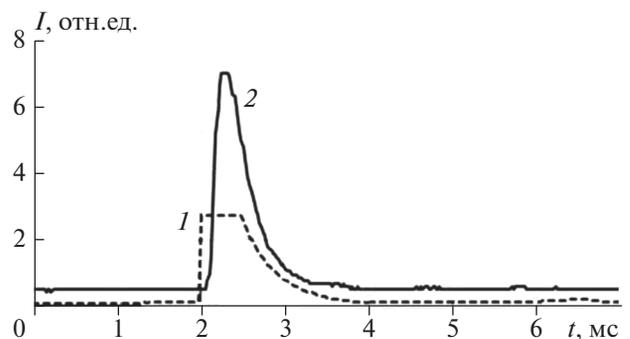


Рис. 6. Механолюминесценция композитного материала: 1 – форма механического удара, 2 – сигнал механолюминесценции композиционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

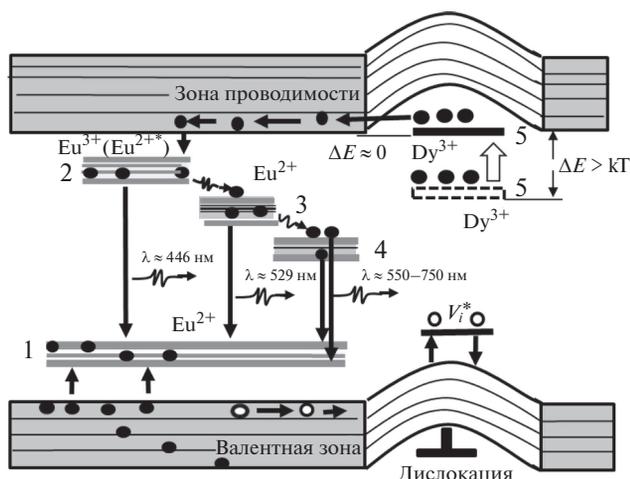


Рис. 7. Схема уровней люминесцирующих центров Eu^{2+} и ловушек Dy^{3+} в композиционном слое в окрестности дислокации, (2 → 3, 3 → 4) – безызлучательные переходы.

мация происходит в основном в результате межзеренного проскальзывания за счет движения зернограницных дислокаций. Известно [13], что в окрестности дислокаций имеются достаточно высокие напряжения $\sigma(r, \theta)$, которые могут приводить к искривлению (смещению) энергетических зон и уровней примесей и дефектов:

$$\sigma(r, \theta) = \frac{1 + \nu}{3\pi(1 - \nu)} Gb \frac{\sin \theta}{r}, \quad (3)$$

где ν – коэффициент Пуассона, b – вектор Бюргера, G – модуль упругости, r – расстояние от ядра дислокации. В поле напряжений дислокаций происходит смещение энергетических уровней ловушек в сторону зоны проводимости:

$$E \approx E_d + \theta \cdot \frac{\Delta V}{V}, \quad (4)$$

$$\Delta V \approx \beta \sigma, \quad (5)$$

где E_d – положение уровня ловушки вдали от дислокации, $\frac{\Delta V}{V}$ – относительное изменение объема в окрестности дислокации, θ, β – постоянные коэффициенты.

В результате энергетическое расстояние ΔE между уровнями ловушек Dy^{3+} и дном зоны проводимости уменьшится (рис. 7):

$$\Delta E = E_c - E \leq kT. \quad (6)$$

В то же время вероятность туннельных переходов электронов с заполненных уровней ловушек в зону проводимости резко возрастет. Далее происходит безызлучательный захват электронов из зоны проводимости люминесцирующими центрами (ионами Eu^{3+}); в результате появляются возбужденные ионы Eu^{2+*} ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+*}$). Механолюминесценция обусловлена излучательными переходами ионов Eu^{2+*} .

Получен механолюминесцирующий композиционный слой в поверхностном слое твердого прозрачного в видимой области спектра материала полиметилметакрилата, обладающий высокой эффективностью “механо-оптического” преобразования. Исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции и механолюминесценции композиционного слоя. Предложена схема электронных уровней люминесцирующего центра 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.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “получения новых наноматериалов и наноструктур для решения актуальных задач микро- и наноэлектроники и нанофотоники”, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-14003-офи_м) в части “исследования деформационно-стимулированной светогенерации нано-микро-частиц люминофора в матрице полимера”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terasaki N., Yamada H., Xu C.N. // Catalysis Today. 2013. V. 201. P. 203.
2. Chandra B.P., Chandra V.K., Mahobia S.K. et al. // Sensors Actuators A. 2012. V. 173. P. 9.
3. Banishev A.A., Lotin A.A., Banishev A.F. // Int. J. Mod. Phys. B. 2014. V. 28. № 23. Art. № 1450154.
4. Банишев А.А., Банишев А.Ф. // Физ. и хим. обраб. матер. 2017. № 3. С. 64; Banishev A.A., Banishev A.F. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. V. 9. № 3. P. 484.
5. Банишев А.Ф., Банишев А.А., Большухин В.А. и др. // Физ. и хим. обраб. матер. 2010. № 2. С. 60.
6. Banishev A.F., Banishev A.A. // Phys. Lett. A. 2011. V. 375. № 28. P. 2767.
7. Банишев А.А., Банишев А.Ф. // Физ. и хим. обраб. матер. 2015. № 5. С. 60.
8. Hanlu Zhang, Dengfeng Peng, Wei Wang et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 28136.
9. Yang Zhang, Guanyin Gao, Helen L.W. et al. // Adv. Mater. 2012. P. 1.
10. Zhong Lin Wan // Nano Today. 2010. V. 5. P. 540.
11. Avdeev M., Yakovlev S., Yaremchenko A.A., Kharton V.V. // J. Sol. St. Chem. 2007. V. 180. P. 3535.
12. Бункин Ф.В., Прохоров А.М. // УФН. 1976. Т. 119. № 3. С. 425; Bunkin F.V., Prochorov A.M. // Sov. Phys. Usp. 1976. V. 129. P. 425.
13. Судзуки Т., Ёсинага Х., Такеутти С. Динамика дислокаций и пластичность. М.: Мир, 1989. 296 с.