

Сравнение особенностей механолюминесценции в кристаллах ZnS и (Ba, Sr)Al₂O₄.

77-30569/297102

01, январь 2012

Писаревский А. И., Татмышевский К. В., Голубев А. М.

УДК.548.4

МГТУ им. Н.Э. Баумана
ВлГУ им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир
ap@bmstu.ru
tatmysh@mail.ru
amgol@mail.ru

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к переходу от электронной элементной базы и электрических систем к фотонным. Сформировалось новое направление исследований — фотоника, достижения которой все шире используются при разработке информационно-измерительных систем нового поколения. В связи с этим возрастает интерес и к сенсорным элементам, имеющим в основе механолюминесцентные материалы [1,2].

Механолюминесценция (МЛ) — это способность материала люминесцировать (светиться) в результате пластической деформации, возникающей при механическом воздействии на него (например, изгибе, сжатии, ударе, вибрации и т.д.). Особенностью таких сенсорных элементов является прямое преобразование механического воздействия в оптический сигнал, поэтому они могут непосредственно интегрироваться в оптоволоконные информационно-измерительные системы и сети. Сенсорные элементы могут применяться совместно с устройствами интегральной и волоконной оптики в датчиках ударных воздействий, системах регистрации и мониторинга импульсных механических нагрузок и вибрации, например, в геофизике (сейсмологии) и в авиакосмической технике. Имеются перспективы использования этих элементов и в оптических ячейках памяти. Мехатронные сети на основе механолюминесцентных сенсорных элементов и оптоволоконных линий передачи информации нечувствительны к внешним электромагнитным помехам, автоматически обеспечивая гальваническую развязку. Использование помимо амплитудно-временных параметров оптического сигнала его пространственной модуляции, спектра (цвета) и состояния поляризации

повышает информативность передаваемого сигнала. В связи с этим большую актуальность приобретает исследование известных и поиск новых механолюминесцентных материалов, обладающих высокой эффективностью преобразования механических воздействий в оптический сигнал.

Известными своей способностью к МЛ является широкий круг химических соединений. Несмотря на общее название, механизм МЛ варьируется в разных группах соединений. Этот факт имеет значение для последующего использования механолюминофоров в приборостроении. На данный момент относительно хорошо изучены механизмы МЛ нескольких групп соединений, среди которых некоторые металлы и кварц [3, 4], а также легированные *d*-металлами полупроводники вида $A(II)B(VI)$ и соединения вида MA_2O_4 ($M=Sr, Ba$), легированные редкоземельными элементами. Цель настоящей работы – анализ механолюминесцентных процессов в двух последних группах, как наиболее перспективных для практического применения.

Кристаллический сульфид цинка ZnS (сфалерит) является классическим примером механолюминофоров $A(II)B(VI)$. В отсутствие примесей он практически не проявляет механолюминесцентных свойств. В случае же легирования его, например, марганцем он приобретает свойства механолюминофоров.

Экспериментально обнаружено [5], что процесс МЛ в ZnS обусловлен наличием движущихся дислокаций, обладающих сильным электрическим зарядом. Именно механическая деформация приводит к движению дислокаций, при взаимодействии с полем которых, происходит возбуждение (ионизация) центров свечения - атомов примеси (ЦС) с последующими излучательными переходами. Сильный заряд дислокаций обусловлен большой долей ионной составляющей химической связи между атомами Zn и S.

При пластической деформации кристалла происходит движение большого числа дислокаций, взаимодействующих с ЦС. Доля взаимодействующих ЦС от их общего числа составляет [6]

$$z(t) = r_{63}(t) \tilde{N}_{mD}(t) \tilde{U}_D(t) dt, \quad (1)$$

где

r_{63} - радиус взаимодействия дислокации с центрами свечения;

\tilde{N}_{mD} - средняя плотность подвижных дислокаций;

\tilde{U}_D - скорость движения дислокаций, усреднённая по дислокационному массиву.

С большой степенью вероятности можно допустить, что каждый ЦС возбуждается дислокациями только один раз, тогда скорость возбуждения ЦС во всём объёме кристалла равна [7]

$$\dot{N}_{\text{ЦС}} = N_{\text{ЦС}} 2r_{\text{вз}} \tilde{N}_{mD} \tilde{U}_D \quad (2)$$

В основу физической модели МЛ положено явление туннелирования электронов примесных центров свечения в электрическом поле движущихся дислокаций, возникающих при пластической деформации кристалла. Известна электрическая модель, согласно которой дислокация, как линейный дефект кристаллической решётки может быть представлена в виде цилиндра пространственного заряда с центральным ядром, заполненным электронами.

При пластической деформации дислокации сдвигаются с места и начинают перемещаться внутри объёма кристалла, в котором приблизительно равномерно распределены ЦС. Данный процесс изображён на рис. 1, где введены следующие обозначения: 1- объём кристалла V_0 ; 2 - невозбуждённые центры свечения; 3 – цилиндр пространственного заряда; 4 - возбуждённые центры свечения; 5 - центры свечения во время излучательных переходов; 6 - центры свечения после излучательных переходов; U_D – скорость движения дислокации; $r_{\text{вз}}$ – радиус взаимодействия; l_D – длина дислокации.

По мере приближения дислокации к ЦС, он перемещается на более высокий энергетический уровень. Как только произойдёт сближение и перекрытие основных электронных уровней с уровнями ЦС или с зоной проводимости, становятся существенными процессы туннелирования электронов с занятых уровней на свободные и в зону проводимости.

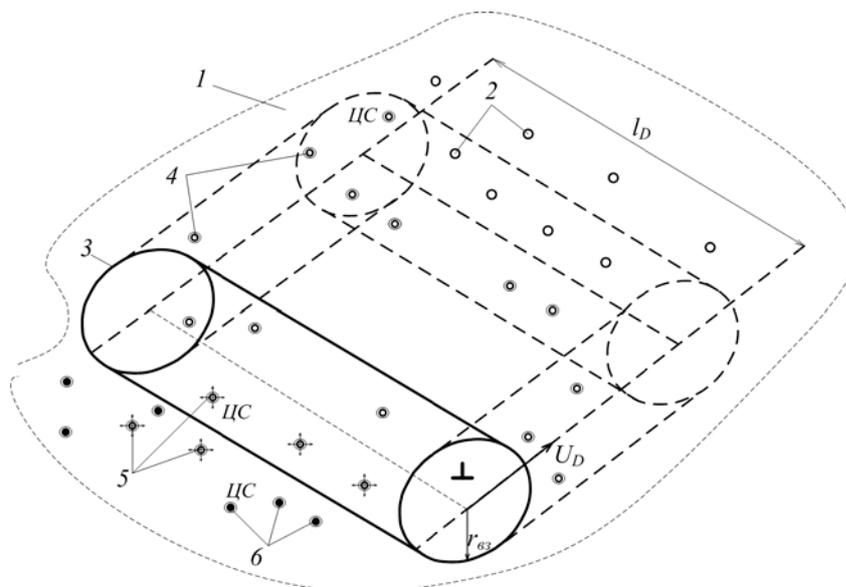


Рисунок 1. Схема возбуждения центров свечения движущейся заряженной дислокацией.

Так как скорость туннелирования электрона велика по сравнению со скоростью движения дислокации, то можно считать, что в момент туннелирования ЦС удалён от ядра дислокации на фиксированное расстояние, а туннелирование происходит в постоянном электрическом поле.

Сравним вышеописанный механизм с процессами, свойственными для второй из рассматриваемых групп химических соединений вида MA_2O_4 ($M=Sr, Ba$), легированных редкоземельными элементами, например европием и диспрозием. В этом случае люминесценция является результатом работы многоступенчатого механизма, изображённого на рис. 2.

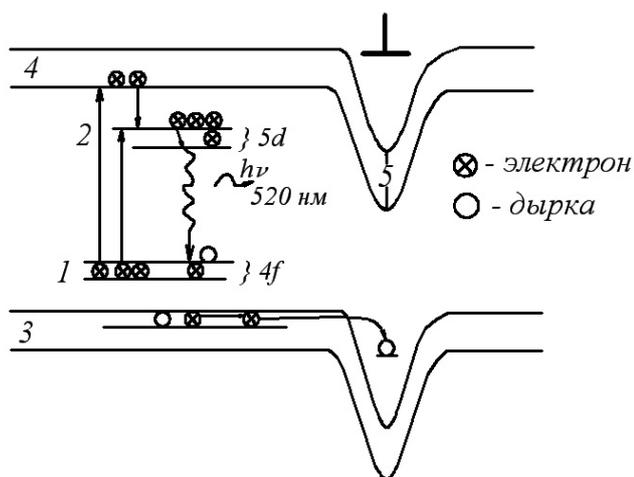


Рисунок 2. Структура энергетических уровней центра свечения Eu^{2+} и ловушек ($T^+=V1^+, V2^+, V3^+$ Dy^{3+}) в твердом растворе $SrAl_2O_4:(Eu^{2+}, Dy^{3+})$: 1- $Eu^{2+}(Eu^{1+})^*$; 2 - $(Eu^{2+})^*$; 3 - валентная зона; 4 - зона проводимости; 5 - искажение электронных уровней, вызванное движением дислокации.

В случае облучения вещества видимым или УФ излучением происходит возбуждение ионов европия (Eu^{2+}), то есть переход электронов с уровня 4f на уровень 5d. В результате этого, появившейся на уровне 4f дыркой происходит захват электрона из валентной зоны, вследствие чего ион Eu^{2+} превращается в ион Eu^{1+} . Образовавшиеся в валентной зоне дырки, оказавшись в результате диффузии в зоне действия ионов Dy^{3+} и других ловушек, захватываются ими согласно известному механизму ($\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}$) [8-11]. Система переходит в промежуточное метастабильное состояние. Устойчивость системы в этом состоянии зависит от глубины энергетических уровней ловушек. Катализатором дальнейшего развития процесса может стать термическое воздействие (нагрев), в результате которого произойдет тепловое высвобождение дырок ($\text{Dy}^{4+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$). Также дырки могут быть высвобождены в результате искажения энергетических уровней, вызванном движением дислокаций в кристаллической решетке в процессе механического воздействия на материал. В результате происходящей далее диффузии тем или иным способом высвобожденных дырок к ЦС и их рекомбинация на уровень 4f ион европия Eu^{1+} превращается в ион Eu^{2+} и становится возможным возвращение иона Eu^{2+} в первоначальное состояние (электронный переход с 5d на 4f), которое сопровождается выделением кванта света. Немаловажным фактором является наличие вышеупомянутых ионов Dy^{3+} , концентрацией которых обуславливается количество ловушек. Независимо от фактора, предшествующего люминесценции (нагрев или механическое воздействие), спектральный состав излучаемого света будет одинаковым с максимумом 520 нм, что подтверждает схожесть происходящих процессов вне зависимости от природы причины, ставшей их катализатором. Резюмируя описанный механизм, можно сделать вывод, что в отличие от механолюминофоров A(II)B(VI), соединения вида MAl_2O_4 (M=Sr, Ba) могут испускать (люминесцировать) сколь-нибудь заметное излучение только будучи предварительно облученными светом. Движение же дислокации в данном случае является лишь «спусковым механизмом», а не источником ионизации, как в первом случае.

Несмотря, на вполне ясную теоретическую картину процесса появления механолюминесценции в различных классах соединений, остаётся достаточно широкий круг вопросов, требующих освещения перед возможным практическим применением этого физического явления. К этому кругу относятся, конечно же, проблема синтеза механолюминесцентных соединений требуемых свойств и чистоты, а также чисто конструкторские проблемы поиска инженерных решений и путей использования явления МЛ в приборостроении. Проблема синтеза необходимых соединений должна быть решена в первую очередь, так как дальнейшие инженерные разработки будут опираться именно на эти результаты.

Следует отметить, что в связи с этим применительно к соединениям вида $A(II)B(VI)$ (например ZnS) необходимо провести ряд экспериментов, направленных на выявление зависимостей между количеством дислокаций, концентрацией примесей и эффективностью люминесценции. Вероятнее всего, синтез соединений с заданными свойствами позволит добиться эффективной люминесценции при сравнительно небольших физических воздействиях, что позволит создать более чувствительные сенсорные элементы, а это, в свою очередь, потенциально расширит возможности прикладного применения данного физического явления.

Применительно ко второй группе рассматриваемых соединений (MAI_2O_4), вследствие особенностей возникновения люминесценции, следует отметить наличие корреляции между температурой и интенсивностью рекомбинационных процессов, имеющей место в ходе накопления светосуммы и последующей светоотдаче (люминесценции). Таким образом, на интенсивность и самую возможность люминесценции будет влиять не только количество и состав примесей, но и температура окружающей среды. Примеси оказывают влияние на этот «температурный коридор», в пределах которого возможна МЛ. Таким образом, и в случае со второй из описанных групп соединений, работа на данном этапе сводится к тщательному анализу роли примесей в явлении МЛ.

Заключение

В данной работе произведён анализ механолюминесцентных процессов для двух групп химических соединений, описанных в различных источниках, но ранее не собранных для анализа в рамках одной работы. Рассмотрены основные сходства и отличия процессов в этих группах соединений. Выдвинуты предположения о дальнейших путях развития исследований механолюминесцентных соединений с целью синтеза механолюминофоров со свойствами, требуемыми для приборостроения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Li C., Xu C.N., Zhang L., Yamada H., Imai Y. Dynamic visualization of stress distribution on metal by mechanoluminescence images. *J. Visualization*, 2008, v.11, No.4, p.329-335.
- [2] Татмышевский К.В. Классификация и особенности применения механолюминесцентных датчиков давления. *Датчики и системы*, 2004, №12, с.30-33.

- [3] Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
- [4] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. Фрактолюминесценция кристаллического кварца при ударе. Физика твердого тела. 2008. Т. 50. В. 1. С. 29–31.
- [5] Электронные свойства дислокаций в полупроводниках. /Под редакцией Ю.А. Осипьяна. М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 320 с.
- [6] Макарова Н.Ю., Татмышевский К.В., Механолюминесцентные датчики импульсного давления. Обработка выходного оптического сигнала. Измерительная техника, М., 2007, №10 с.28
- [7] Макарова Н.Ю., Татмышевский К.В. Процесс преобразования в механолюминесцентном сенсоре давления. Инженерная физика, М., 2006, №1, с.50
- [8] Банишев А.Ф., Банишев А.А., Большухин В.А., Сыров Ю.В., Хорт А.М., Механолюминесценция и фотолюминесценция мелкодисперсных порошков и пленок на основе твердых растворов SrAl₂O₄:(Eu²⁺, Dy³⁺), Физика и химия обработки материалов, 2010, №2, с.60
- [9] Азаров А.Д., Большухин В.А., Евдокимова Т.В., Социн Н.П. Электронная промышленность. 1 (2006) 24.
- [10] Du Haiyan, Li Gengshen, Sun Jiayue. Preparation of Non-Grinding Long Afterglow SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ Material by Microwave Combustion Method. Journal of rare earths 25 (2007) 19 – 22.
- [11] Frederic Clabau, Xavier Rocquefelte, Ste.phane Jobic, Philippe Deniard, Myung-Hwan Whangbo, Alain Garcia, Thierry Le Mercier. On the phosphorescence mechanism in SrAl₂O₄:Eu²⁺ and its codoped derivatives. Solid State Sciences 9 (2007) 608-612.

**Collation of mechanoluminescence features in the crystals
of ZnS and (Ba, Sr)Al₂O₄**

77-30569/297102

01, January 2012

Pisarevskii A.I., Tatmyshevskii K.V., Golubev A.M.

Bauman Moscow State Technical University

Vladimir State University

ap@bmstu.ru

tatmysh@mail.ru

amgol@mail.ru

The physical phenomenon of "mechanoluminescence" was the subject of study conducted by groups of researchers from different countries. Despite the information about the processes in zinc sulfide and strontium and barium aluminates, the comparison of ways for their further use in the instrument was not carried out. This article was devoted to this comparison. There was a description of the process in the groups of mechanoluminescence compounds, marked above. Comparison of physical characteristics of processes was described in this article. Despite the similarity of the cause (mechanical action), that provides the glow the physical mechanism could vary greatly depending on the type of chemical compound. In the article the propositions about future research, aimed at finding the best ways of usage and applications of the mechanoluminescence, were made.

Publications with keywords: [mechanoluminescence](#), [luminophores](#), [dislocation](#), [luminescence centers](#), [ionization](#), [electron tunneling](#), [the crystal lattice](#)

Publications with words: [mechanoluminescence](#), [luminophores](#), [dislocation](#), [luminescence centers](#), [ionization](#), [electron tunneling](#), [the crystal lattice](#)

Reference

1. Li C., Xu C.N., Zhang L., Yamada H., Imai Y., Dynamic visualization of stress distribution on metal by mechanoluminescence images, J. Visualization 11 (4) (2008) 329-335.
2. Tatmyshevskii K.V., Classification and characteristics of application of mechanical luminescent pressure sensor, Datchiki i sistemy 12 (2004) 30-33.
3. Silin' A.R., Trukhin A.N., Point defects and elementary excitations in crystalline and glassy SiO₂, Riga, Zinatne, 1985, 244 p.

4. Vettegren' V.I., Bashkarev A.Ia., Mamalimov R.I., Shcherbakov I.P., Fractal luminescence of crystalline quartz upon impact, *Fizika tverdogo tela* 50 (1) (2008) 29-31.
5. In: Iu.A. Osip'ian (Ed.), *The electronic properties of dislocations in semiconductors*, Moscow, Editorial URSS, 2000, 320 p.
6. Makarova N.Iu., Tatmyshevskii K.V., Mechanical luminescent sensors of impulse pressure. Processing of the output optical signal. *Izmeritel'naia tekhnika* 10 (2007) 28.
7. Makarova N.Iu., Tatmyshevskii K.V., The process of converting in the mechanical fluorescent pressure sensor, *Inzhenernaia fizika* 1 (2006) 50.
8. Banishev A.F., Banishev A.A., Bol'shukhin V.A., Syrov Iu.V., Khort A.M Mechanical luminescence and photoluminescence of finely dispersed powders and films based on solid solutions $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, *Fizika i khimiia obrabotki materialov* 2 (2010) 60.
9. Azarov A.D., Bol'shukhin V.A., Evdokimova T.V., Soshchin N.P., *Elektronnaia promyshlennost'* 1 (2006) 24.
10. Du Haiyan, Li Gengshen, Sun Jiayue, Preparation of Non-Grinding Long Afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ Material by Microwave Combustion Method, *Journal of rare earths* 25 (2007) 19-22.
11. Frederic Clabau, Xavier Rocquefelte, Ste.phane Jobic, Philippe Deniard, Myung-Hwan Whangbo, Alain Garcia, Thierry Le Mercier, On the phosphorescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ and its codoped derivatives, *Solid State Sciences* 9 (2007) 608-612.