

电子束还原 SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) 长余辉材料的力致发光研究

沈冬冬, 季振国

(杭州电子科技大学 电子材料与器件实验室, 杭州 310018)

摘要: 通过高温烧结和电子束还原法制备了 SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) 长余辉发光材料, 并利用球磨获得了 SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) 长余辉发光粉。通过把发光粉与环氧树脂混合制备了含有 SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) 长余辉发光粉的夜光胶, 利用丝网印刷涂敷技术及热处理在石英玻璃上涂敷了厚度为 1000 nm 量级的 SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) 长余辉发光膜。通过小球下落冲击法和一套自制的基于一个雪崩二极管和皮安表的测试装置研究了这种长余辉发光膜的力致发光特性。研究发现, 电子束还原法制备的 SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) 长余辉发光膜具有很好的力致发光特性, 具有高达 1.25 的信背比和很高的信噪比。力致发光强度与小球下落前的初始高度即冲击发生前小球的动能成指数关系, 光谱特性及衰减特性与长余辉发光相似。上述结果表明, 力致发光是小球冲击能传递给电子并引起电子进入陷阱能级然后释放引起的。

关键词: 长余辉发光; 力致发光; 电子束还原

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Mechanoluminescence of Persistent Luminescent SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) Material Prepared by Electron Beam Reduction

SHEN Dong-Dong, JI Zhen-Guo

(Laboratory of Electronic Materials and Devices, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Long persistent luminescent SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) was prepared by electron beam reduction. The as-prepared material was mechanically ball-milled into fine powder, and the powder was mixed with wear resistant epoxy resin. Then, the epoxy resin mixed persistent luminescent was coated on quartz glass plate by screen printing with thickness of about 1000 nm. The mechanoluminescent properties of the as-prepared persistent luminescence film was characterized by falling ball impact technique with a homemade device for measuring mechanoluminescence intensity based on a single avalanche diode and a pico-amper meter. It is found that electron beam reduced SrAl_2O_4 : (Eu^{2+} , Dy^{3+}) shows strong mechanoluminescence with high signal/background ratio of 1.25 and high signal/noise ratio. Further study found that intensity of the mechanoluminescence produced was proportional to exponential of the initial height of the ball (*i.e.*, the final kinetic energy of the ball before impact) before falling down, and a decay curve was similar to that of persistent photoluminescence. These results indicate that mechanoluminescence is caused by impact energy of the ball which promotes electrons into traps, and then release *via* normal long persistent luminescent.

Key words: persistent luminescence; mechanoluminescence; electron beam reduction

收稿日期: 2014-04-14; 收到修改稿日期: 2014-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(61372025) National Natural Science Foundation of China (61372025)

作者简介: 沈冬冬(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 454201250@qq.com

通讯作者: 季振国, 教授. E-mail: jizg@hdu.edu.cn

材料在应力、摩擦、断裂或超声波震荡等作用下发出肉眼可见光的物理现象称为力致发光现象。与长余辉发光现象一样,力致发光也是一种很早就被人类认识的物理现象。能够产生力致发光现象的材料很多,包括有机和无机材料,如糖晶体、石英晶体以及近年来发展迅速的长余辉材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}$ 等。由于一般材料的力致发光强度很低,持续时间很短,加上以前的弱光检测技术水平不高,因此材料的力致发光现象一直没有得到实际应用。

上世纪 90 年代末,研究人员在长余辉材料中发现了很强的力致发光现象,这引起了传感器领域研究人员的极大兴趣,有关力致发光的报道迅速增加^[1-11],相关领域发表论文逐年增加。但是,我国在力致发光现象以及基于力致发光现象的力敏传感器方面的研究报道不多。基于上述情况,本课题组在研究长余辉发光材料的基础上,开展了力致发光方面的研究工作^[12-13]。

虽然基于力致发光现象的力敏传感器研究已经取得了不少成功,力致发光的物理机制还有待于进一步研究。本工作通过小球下落冲击法研究了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 高效长余辉发光材料的力致发光特性,结果发现电子束还原法制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光膜具有很好的力致发光特性。

1 实验方法

首先,通过高温烧结和电子束还原法^[11]制备晶粒尺寸达到 $10\ \mu\text{m}$ 级的高亮度长余辉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 晶体。然后,通过研磨获得 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光粉。把 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光粉与环氧树脂混合制备含有 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光粉的夜光胶,再通过丝网印刷涂敷技术在石英玻璃上涂敷 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光胶,最后在 250°C 下热处理 3 h 形成厚度约 $1000\ \text{nm}$ 量级的发光膜。

通过小球下落冲击法研究这种长余辉发光膜的力致发光特性,图 1 为该测试装置的示意图。一个 $10\ \text{g}$ 的不锈钢小球放置在涂敷了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光膜的石英玻璃上方,发光膜面朝上。在石英玻璃的下方放置了一个反向偏置的雪崩二极管 (AD500-8) 收集发光膜发出的光信号,并把光信号转换为电信号。反向偏压由 Keithley 6487 皮安表提供,该皮安表同时用于测量流过雪崩二极管的电流。测量时,小球、样品和雪崩二极管等部件均放置在不透光的暗箱中。

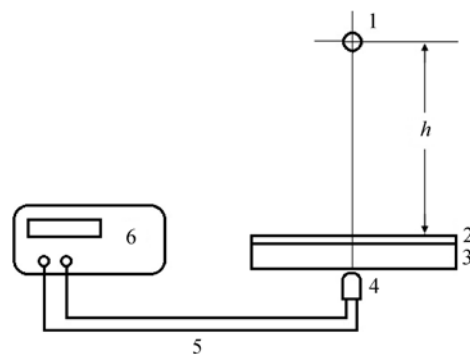


图 1 力致发光测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement apparatus for mechanoluminescence

1. Stainless steel ball; 2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ film; 3. Quartz glass; 4. Avalanche photo-diode; 5. Connecting wire; 6. Pico-ampere meter

2 结果与讨论

利用电子束还原制备的高亮度长余辉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 材料肉眼观测呈现瓷片光泽,图 2 为其 SEM 形貌 (Hitachi SU1510),可见其晶粒尺寸很大,在 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 之间。有关电子束还原制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 长余辉发光粉的详细介绍参见文献[12]。

为了获得可以相互比较的力致发光曲线,每次测量前发光膜都在 $354\ \text{nm}$ 的紫外灯下照射 5 min 以上。由于长余辉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 材料的起始光强度衰减很快,实验上很难控制,因此力致发光实验在紫外光照结束 120 s 后开始进行。

图 3 为小球从不同高度 (20、30、40、50 cm) 下落到石英玻璃上收集的力致发光强度随时间变化的曲线,从图中可以看出,在小球接触到发光膜的瞬间,发光强度突然上升,达到极大值后再下降。图 4

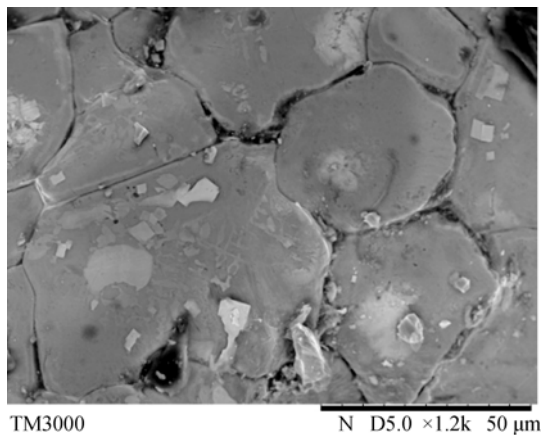


图 2 电子束还原 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM topography of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ phosphor reduced by e-beam

为小球从 $h=50\text{ cm}$ 高处下降时引发的力致发光光谱, 作为比较, 图中还给出了同一材料的荧光光谱(岛津 RF5301)。从图 4 可见, 力致发光的发射光谱与长余辉材料的荧光光谱完全一致。图 5 为小球从 $h=50\text{ cm}$ 高处下降引发的力致发光强度的衰减曲线, 由图可见力致发光强度也呈明显的指数衰减特性, 而且具有很高的信背比(1.25)和信噪比。说明力致发光的余辉机制与长余辉发光的机制本质上是相同的。由此可见, 力致发光也是通过激发电子进入较高能级(陷阱)后再通过 Eu^{2+} 发光中心发光所致。

由图 3 中曲线的极大值减去强度上升前的背景信号强度得到力致发光强度, 图 6 为力致发光强度与小球落下初始高度 h 之间的关系。数据拟合结果表明, 力致发光强度的极大值与小球初始的高度 h 成指数关系。

力致发光强度与高度 h 之间呈指数关系是由于冲击前小球的能量为 mgh , 假定 SrAl_2O_4 中电子感

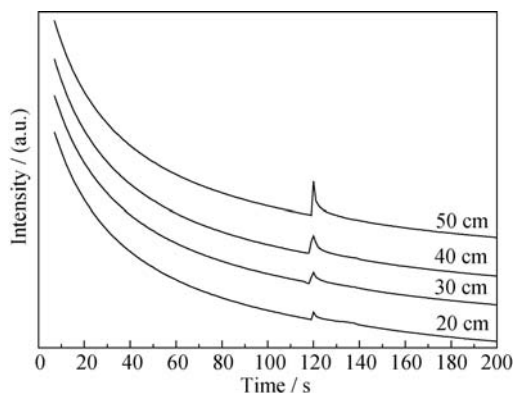


图 3 不同高度落下的小球撞击引起的力致发光

Fig. 3 Mechanoluminescence caused by ball-falling impacts from different heights

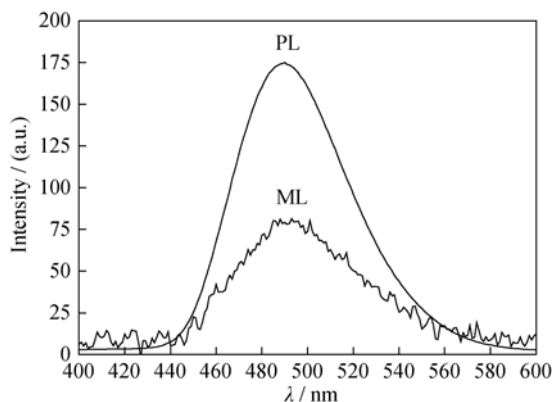


图 4 力致发光光谱与长余辉荧光光谱的比较

Fig. 4 Comparison between mechanoluminescence and persistent luminescence

Ball-falling impact from 50 cm height

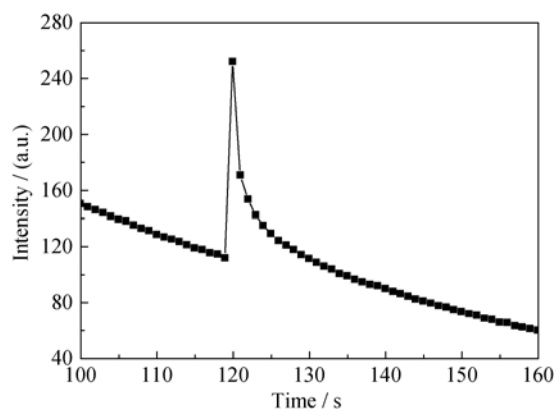


图 5 小球从 50 cm 高度下落时冲击引发的力致发光光强的衰减特性曲线

Fig. 5 Decay curve of the mechanoluminescence for the ball falling from 50 cm height

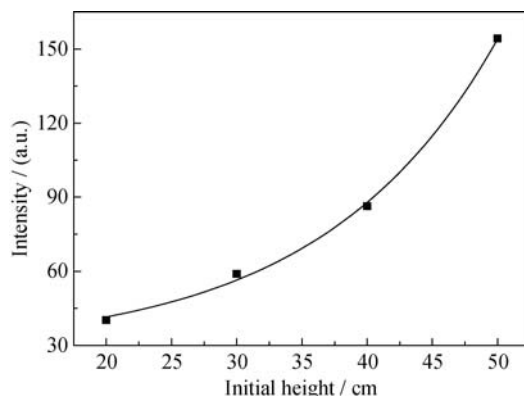


图 6 力致发光强度与小球初始高度 h 的关系

Fig. 6 Mechanoluminescence intensity versus initial falling height

受到的能量也与 mgh 成正比, 因此 SrAl_2O_4 较低能级的电子跃迁进入较高陷阱能级的数量正比于

$$n \propto e^{\frac{\Delta E - \alpha mgh}{kT}} = n_0 e^{\frac{\alpha mgh}{kT}} \quad (1)$$

式中: n 为冲击发生后 SrAl_2O_4 的陷阱能级上的电子密度, n_0 为冲击发生前陷阱能级上的电子密度, ΔE 为电子初始能级到陷阱能级之间的距离, 即势垒高度。 α 是与冲击特性、 SrAl_2O_4 的膜厚度、 SrAl_2O_4 的晶体结构、 SrAl_2O_4 的能带结构、杂质和缺陷能级等多种因素相关的系数。这样, 冲击导致陷阱中电子密度的增加量为:

$$\Delta n = n - n_0 = n_0 \left(e^{\frac{\alpha mgh}{kT}} - 1 \right) \quad (2)$$

因此, 在冲击的瞬间, 低能级上的电子由于冲击进入陷阱能级, 导致在正常的余辉曲线的背景上呈现陡峭的上升。根据(2)式, 其增幅与冲击能量的指数有关。冲击过程结束后, 电子从陷阱慢慢释放,

并通过 Eu^{2+} 发光中心释放, 形成长余辉发光材料典型的衰减曲线。

Jha 等^[10]在进行相似实验时发现力致发光强度与物体速度的平方成(能量)正比, 即与小球的初始高度 h 成正比关系, 并由此认为这是由于部分机械能或压电能转化为光能所致。从物理上看, 我们提出的模型与 Jha 等的发现并不矛盾。Jha 等得到的力致发光强度与物体的速度的平方成(能量)正比的结论可能是在他们的实验中小球的质量和高度积 mgh 的数值偏小所致, 即当 $\frac{\alpha mgh}{kT}$ 较小时, 公式(2)

可近似成为 $\Delta n \approx \frac{\alpha mgh}{kT}$, 即力致发光强度与高度

h (即小球下的能量或速度平方)成正比。因此, 本研究的理论模型更加合理, 适用范围更广。

3 结论

实验采用电子束还原制备的 SrAl_2O_4 : (Eu, Dy) 长余辉发光材料具有很好的力致发光特性。小球下落冲击力引起的 SrAl_2O_4 : (Eu, Dy) 的力致发光强度与小球的初始高度 h 的指数成正比, 即与小球冲击前的动能的指数成正比, 表明小球冲击引起电子吸收能量跃迁到较高的陷阱能级是引起力致发光的原因; 当冲击力消失后, 由于冲击进入陷阱的电子缓慢释放, 导致力致发光强度随时间指数衰减。

参考文献:

- [1] JEONG S M, SONG S K, LEE S K, *et al.* Color manipulation of mechanoluminescence from stress-activated composite films. *Adv. Mater.*, 2013, **25**: 6194–6200.
- [2] TIMILSINA S, LEE K H, JANG I Y, *et al.* Mechanoluminescent determination of the mode I stress intensity factor in SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} . *Acta Materialia*, 2013, **61**: 7197–7206
- [3] CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Strong luminescence induced by elastic deformation of piezoelectric crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**(24): 241105–1–4.
- [4] TERASAKI N, LI C S, ZHANG L, *et al.* Active Crack Indicator with Mechanoluminescent Sensing Technique: Detection of Crack Propagation on Building. Proceedings of the 2012 IEEE Sensors Applications Symposium, Brescia, Italy, 7–9 Feb. 2012. DOI: 10.1109/SAS.2012.6166317.
- [5] SOMEYA S, ISHII K, SAEKI M, *et al.* Lifetime-based measurement of stress using mechanoluminescence of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} . *Optics Letters*, 2013, **38**(7): 1095–1097.
- [6] CHANDRA V K, CHANDRA B P. Fracto-mechanoluminescence and mechanics of fracture of solids. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**: 2012–2022.
- [7] FONTENOT R S, HOLLERMAN W A, BHAT K N, *et al.* Synthesis and characterization of highly triboluminescent doped europium tetrakis compounds. *Journal of Luminescence*, 2012, **134**: 477–482.
- [8] LI C S, XU C N, ZHANG L, *et al.* Dynamic visualization of stress distribution on metal by mechanoluminescence images. *Journal of Visualization*, 2008, **11**(4): 329–335.
- [9] WANG W X, IMAI Y, XU C N, *et al.* A new smart damage sensor using mechanoluminescence material. *Material Materials Forum*, 2011, **675–677**: 1081–1084.
- [10] JHA P, CHANDRA B P. Impulsive excitation of mechanoluminescence in SrAl_2O_4 : Eu, Dy phosphors prepared by solid state reaction technique in reduction atmosphere. *Journal of Luminescence*, 2013, **143**: 280–287.
- [11] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, *et al.* Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(9): 1236–1238.
- [12] JI Z G, TIAN S, CHEN W K, *et al.* Enhanced long lasting persistent luminescent SrAl_2O_4 : Eu, Dy ceramics prepared by electron beam bombardment. *Radiation Measurements*, 2013, **59**: 210–213.
- [13] DING Y, JI Z. Introduction to the mechanoluminescence of long persistent luminescent materials. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2014, **32**(1): 154.