

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ВЫСВЕЧИВАНИЯ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ КИНЕТИКИ

С.Э. Лукин¹, Т.А. Брусенцева¹

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

Алюминат стронция, легированный европием и диспрозием ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy) является одним из наиболее перспективных механолюминофоров, проявляющих интенсивную упругую механолюминесценцию. В данной работе рассмотрен подход, основанный на применении приближения мономолекулярной кинетики свечения для описания данного процесса. В рамках данного подхода предполагается, что при приложении механической нагрузки к частицам люминофора, распределенных в жесткой прозрачной полимерной матрице происходит уменьшение эффективной глубины электронных ловушек. Величина изменения глубины предполагается пропорциональной прикладываемой нагрузке. Для случая одного сорта ловушек получено аналитическое решение, которое качественно описывает эффект прекращения возрастания интенсивности механолюминесценции после некоторого порогового значения скорости нагружения. Полученная модель также использована для описания последовательного высвечивания композита с добавлением $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy в рамках гипотезы о существовании двух типов электронных ловушек в люминофоре. Полученные в рамках расчета по ней кривые зависимостей интенсивности от напряжения при циклическом нагружении образца качественно согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: алюминат стронция; механолюминесценция; композит.

Введение

Механолюминесценция (МЛ) твердых тел заключается в излучении ими света в процессе приложения к ним механической нагрузки. В процессе нагружения образца материала свечение может наблюдаться при его упругой деформации, пластической деформации или же его разрушении. В связи с этим выделяют упругую, пластическую механолюминесценцию и фрактолюминесценцию соответственно. Люминофоры, демонстрирующие упругую МЛ, представляют существенный практический интерес, так как могут быть использованы многократно.

Механолюминесцентные свойства люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (SAOE) известны уже длительное время, однако оставались без должного внимания к ним. Так как SAOE обладает крайне длительной фотолюминесценцией [1], его исследования и применение относились, как правило, к его фосфоресцентным свойствам [2]. Однако с момента публикации первых работ [3], в которых была показана возможность прямой визуализации распределения напряжений в композитном материале на основе эпоксидной смолы и $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ интерес к явлению механолюминесценции данного кристаллофосфора и полимерных композитов с его добавлением возрос. Почти сразу же, наравне с $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, начались исследования $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy (SAOED), демонстрирующего более высокую интенсивность механолюминесцентного отклика.

SAOE и SAOED, как и другие механолюминофоры, потенциально могут применяться для создания чувствительных к механическим нагрузкам элементов, которые, в свою очередь, могут быть использованы для изготовления датчиков напряжений [4, 5], элементов пространственной визуализации распределения напряжений в процессе динамического нагружения [6, 7], а также визуализации внутренних дефектов различных конструкций [8]. Однако, для успешного применения механолюминесценции кристаллофосфоров в перечисленных областях необходимо установление точного функционального соотношения между параметрами оптического сигнала и текущими значениями локальных напряжений или деформаций в области среды. В связи с этим появилось множество подходов к описанию данных зависимостей.

В настоящее время большинством исследователей рассматривается пьезоэлектрическая модель механизма механолюминесценции SAOE. Согласно данной модели, когда кристалл испытывает упругую деформацию, в нем индуцируется пьезоэлектрическое поле, которое

вызывает эффективное уменьшение глубины энергетических ловушек, вследствие чего оказывается возможным высвобождение из них электронов, которые далее рекомбинируют с дырками на ионах европия. Наличие у частиц SAOE люминофора сегнетоэлектрических свойств также было установлено [9].

Рассматривая описанный выше механизм механолюминесценции, Б.П. Чандра и В.К. Чандра, основываясь на ряде гипотез, вывели зависимость интенсивности механолюминесценции отдельного кристалла SAOE от прикладываемой нагрузки как функции от времени [10]. Ими была получена зависимость интенсивности МЛ от приложенной силы, согласно которой при монотонно возрастающей во времени нагрузке интенсивность механолюминесценции пропорциональна произведению нагрузки и ее первой производной по времени. Фактически, полученное ими соотношение устанавливает пропорциональность интенсивности свечения механической мощности (или скорости изменения энергии деформации). Модель является довольно простой и позволяет описывать кривую интенсивности МЛ при однократном монотонном нагружении образцов, содержащих SAOE или SAOED.

Независимо от модели, рассматривающей пьезоэлектрическое поле как возбудитель механолюминесценции, была развита модель, согласно которой механолюминесценция частиц SAOE обуславливается их пластической деформацией. При этом высвобождение электронов из энергетических ловушек происходит в результате их взаимодействия с заряженными подвижными дислокациями при пластическом течении. Следует отметить, что подобный процесс характерен для люминофоров на основе сульфида цинка [11, 12], для которых установлено наличие заряженных дислокаций и люминесценция, вызванная их движением [13]. На данный момент существуют работы, в которых высказывалось предположение о возможном участии заряженных дислокаций в механолюминесценции SAOE [14].

К настоящему времени существует ряд полуэмпирических моделей, позволяющих описывать зависимость интенсивности механолюминесценции от прикладываемой нагрузки как функции времени. Они более точно учитывают процессы запаздывания отклика и условную конкуренцию между нарастанием свечения и его затуханием. Среди них можно выделить работу [15], в которой проводится аналогия процесса МЛ с деформацией вязко-упругой среды, а также [16], в которой связывается интегральная энергия излучения и механическая энергия деформированного тела через корреляционную функцию, учитывающую затухание люминесценции.

Помимо этого одним из перспективных направлений анализа напряженно-деформированного состояния механолюминесцентной среды является установление связи между действующей на тело нагрузкой и временами нарастания и затухания механолюминесцентного сигнала [17, 18].

Следует указать, однако, что в большинство моделей косвенно заложено предположение о том, что характер процесса свечения не зависит от истории нагружения образца. При циклическом нагружении, согласно таким моделям, кривые МЛ свечения должны быть подобны друг другу. При этом однако, как следует из результатов экспериментов, опубликованных в [17, 19, 20], кривая зависимости интенсивности от времени при первом испытании образца отличается от кривых при последующих испытаниях. В [20] ранее высказывалось предположение о том, что данный факт может свидетельствовать, в частности, о наличии более сложной структуры системы энергетических ловушек, при которой необратимое изменение в заселенности носителями заряда ловушек в первом цикле нагружения может приводить к изменению характера свечения в последующих циклах.

Для проверки данной гипотезы в текущей работе была разработана математическая модель процесса механолюминесценции, позволяющая учесть существование двух типов уровней локализации и произвести расчет кинетики люминесценции при сложном циклическом нагружении.

1. Математическое моделирование механолюминесценции уравнениями кинетики

Описанные выше математические модели, созданные для описания зависимости интенсивности механолюминесценции от времени или нагрузки, как отмечалось ранее, имеют в своей основе идею об изменении вероятности высвобождения электронов из энергетических ловушек при деформации частиц люминофора. В отдельных случаях данная идея не используется напрямую при выводе непосредственных формул зависимостей, однако под-

разумеается в качестве основы отдельных модельных предположений. Подобный подход к объяснению природы механолюминесценции позволяет провести параллель между данным явлением и термолюминесценцией, что также отмечалось ранее. Как и термолюминесценция, механолюминесценция при таком рассмотрении является лишь некоторым побочным явлением, которое возникает в рамках общей кинетики люминесценции рассматриваемого люминофора, в связи с чем может быть описана с помощью тех же подходов.

В случае SAOED люминофора, однако, сам процесс фотолюминесценции является в достаточной степени неэлементарным. Об этом свидетельствует, в том числе, крайне длительная фосфоресценция данного люминофора. При попытке описать кривую затухания интенсивности свечения гиперболической функцией показатель гиперболы оказывается в широком диапазоне времен близок к 1 [1]. При этом для кристаллофосфоров данный показатель должен лежать между 1 и 2 [21]. В связи с этим следует полагать наличие в данном люминофоре некоторой сложной системы энергетических ловушек.

Начнем, однако, с наиболее простого случая, требующего ввода ряда ограничений. Будем рассматривать люминофор, в котором интенсивность фоновой фосфоресценции слаба, наиболее мелкие уровни высвечены, а система локализованных электронов хотя бы частично пришла к квазиравновесному состоянию, при котором отношение количества электронов на ловушках разной глубины остается постоянным во времени [22]. Будем считать, что основной вклад в механолюминесценцию вносит один сорт ловушек заданной глубины ε_0 . При воздействии на частицу люминофора внешней нагрузки эффективная глубина данной ловушки изменяется на величину γP , где γ – некоторая константа, $P = P(\sigma_{ij})$ – величина, зависящая от напряженного состояния частицы. Не будем пока что конкретизировать P , однако предположим линейную зависимость данной величины от σ_{ij} . Вероятность высвобождения электрона из ловушки с глубиной ε_0 в единицу времени w будет в таком случае определяться как

$$w = \tilde{w}_0 e^{-\frac{\varepsilon_0 - \gamma P}{T}} = w_0 e^{\beta P}, \quad (1)$$

где $\tilde{w}_0$ – константа, выражающая частотный фактор (эффективная частота взаимодействия электрона с фононами), T – температура, выраженная в единицах энергии ($T \equiv k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана), $\beta = \frac{\gamma}{T}$, $w_0 = \tilde{w}_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}$. Во всех последующих рассуждениях будем считать температуру постоянной величиной.

Так как мы полагаем, что в механолюминесценции участвует только один заданный сорт ловушек, можно предположить, что общее число электронов в более глубоких ловушках изначально велико. Соответственно, велико по сравнению с числом электронов в рассматриваемом сорте ловушек и число дырок на ионах европия. В связи с этим можно перейти к приближению мономолекулярной кинетики [23] и считать вероятности захвата электронов ловушками и центрами свечения постоянными величинами. Тогда, рассматривая только число электронов в ловушках заданного сорта, можно предположить, что каждый электрон перешедший в зону проводимости с вероятностью $\delta < 1$ будет захвачен ловушками того же сорта и, соответственно, с вероятностью $1 - \delta$ будет захвачен ловушками других сортов или же центрами свечения. Эволюция числа электронов n на ловушках глубины ε_0 будет тогда задаваться следующим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -w_0 e^{\beta P} (1 - \delta) n = -A e^{\beta P} n, \quad (2)$$

где $A = w_0 (1 - \delta)$.

При этом P является некоторой функцией времени. Для наиболее простого случая $\dot{P} = \text{const}$, который предполагает механолюминесцентное свечение, решение уравнения имеет вид:

$$n = n_0 \exp \left[\frac{A}{\beta \dot{P}} (1 - e^{\beta P}) \right], \quad (3)$$

где n_0 – число электронов в рассматриваемых ловушках в начальный момент времени (при этом $P|_{t=0} = 0$).

Интенсивность люминесценции пропорциональна полному потоку электронов, рекомбинирующих с дырками на центрах свечения, т.е. $I \propto J = -\frac{dN_e}{dt}$, где N_e – полное число

электронов, находящихся в энергетических ловушках. В рассматриваемой постановке задачи можно сказать, что основной вклад в изменение полного числа локализованных на уровнях дефектов электронов будет вносить поток с рассматриваемого сорта ловушек, глубина которых изменяется, поэтому $\frac{dN_e}{dt} \propto \frac{dn}{dt}$. Дифференцируя (3) по t , получим, переопределив J :

$$J = -\frac{dn}{dt} = An_0 \exp \left[\beta P + \frac{A}{\beta \dot{P}} (1 - e^{\beta P}) \right]. \quad (4)$$

Данное решение, хотя и получено в рамках ряда серьезных ограничений, все же дает некоторое качественное описание кривой зависимости интенсивности механолуминесценции от нагрузки. Если вычесть из (4) интенсивность фоновой фосфоресценции при отсутствии нагрузки, то получим более удобную для анализа экспериментов форму зависимости:

$$J = -\frac{dn}{dt} = An_0 \left(\exp \left[\beta P + \frac{A}{\beta \dot{P}} (1 - e^{\beta P}) \right] - 1 \right). \quad (5)$$

Отдельно стоит рассмотреть зависимость интенсивности от скорости нагружения при фиксированном P и заданном n_0 . Из (4) следует, что

$$I \propto J = An_0 \exp \left[-\frac{B}{\dot{P}} \right], \quad (6)$$

где $B = \text{const}$ при фиксированном P . Соотношение (6) содержит в себе существенно нелинейную зависимость I от $\dot{P}$, что порождает некоторую несогласованность с отдельными экспериментальными фактами, опубликованными во множестве работ. Следует отметить, однако, что в определенном диапазоне скоростей нагружения функция в (6) может быть аппроксимирована локально отрезком прямой линии. При этом выражение (6) предсказывает вполне согласующееся с наблюдениями поведение интенсивности в предельных случаях. При совсем малых $\dot{P}$ интенсивность механолуминесценции крайне мала. Этот случай соответствует стандартной остаточной фосфоресценции сильно высветившейся частицы, яркого свечения не наблюдается. При высоких значениях $\dot{P}$ характерное время изменения глубины ловушек становится меньше одного из времен, определяющих кинетику люминесценции (характерное время локализации электронов, время релаксации ионов европия и др.), поэтому дальнейшее увеличение $\dot{P}$ не приводит к существенному росту I .

Переход к рассмотрению множества сортов ловушек может быть осуществлен путем преобразования уравнения (2) в систему уравнений. Пусть n_i – число электронов, локализованных на энергетических ловушках сорта i с глубиной ε_i . Вероятность высвобождения электрона из ловушки сорта i в единицу времени есть $w_i = \tilde{w}_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}}$ (с учетом Больцмановского фактора при отсутствии нагрузки). Изменение глубины ловушек сорта i составляет $\gamma_i P$ и $\beta_i = \frac{\gamma_i}{T}$. Пусть α_i – вероятность того, что электрон из зоны проводимости будет захвачен ловушкой сорта i . Тогда изменение числа электронов на различных ловушках будет определяться следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn_i}{dt} = -w_i e^{\beta_i P} n_i + \alpha_i \sum_j w_j e^{\beta_j P} n_j. \quad (7)$$

Так как полное число электронов в ловушках составляет $N_e = \sum_i n_i$, то

$$\frac{dN_e}{dt} = - \left(1 - \sum_i \alpha_i \right) \sum_j w_j e^{\beta_j P} n_j. \quad (8)$$

Соответственно, интенсивность будет пропорциональна полному потоку рекомбинирующих электронов $I \propto J = -\frac{dN_e}{dt}$.

Следует отметить, что решать систему (7) в мономолекулярном приближении, т.е. считая $\alpha_i = \text{const}$, допустимо лишь в случае рассмотрения части общей системы энергетических ловушек, которая вносит существенный вклад в механолуминесценцию. Такой подход может быть применен в случае наличия в люминофоре подсистемы близко расположенных уровней локализации, энергетические глубины которых различаются незначительно, или в случае, когда существует заметное различие в β_i . Первый случай может быть обусловлен различными факторами, относящимися к дефектам кристаллической структуры люминофора. В частности, можно предположить, что существующие локальные микронапряжения в частицах люминофора приводят, как и в случае с макроскопическим напряженным состоянием, к изменению глубин энергетических ловушек, вследствие чего возникает разброс ловушек по глубинам. Второй случай довольно естественен и связан с различным расположением дефектов в кристаллической решетке и различными индуцируемыми изменениями глубины при деформации, соответственно. Может также наблюдаться комбинация рассматриваемых двух случаев.

Следует указать также, что учет тех мелких ловушек, которые не изменяют свою глубину при деформации, является важным при рассмотрении более сложных типов нагружения, в которых присутствуют участки уменьшения P с течением времени. На этих участках дополнительный поток электронов, захваченных мелкими ловушками из зоны проводимости, на центры свечения может приводить к уменьшению скорости спада интенсивности свечения.

Если же необходимо разрешать все ловушки, то приближение $\alpha_i = \text{const}$ может привести к заметной ошибке расчета в отдельных ситуациях. Чтобы уйти от ограничений мономолекулярного приближения необходимо учесть то, что α_i пропорциональны числу свободных ловушек сорта i . Для большинства люминофоров при этом число заполненных ловушек остается, как правило, много меньше общего числа ловушек даже в условиях стационарного свечения под действием возбуждающего света высокой интенсивности [22]. Для рассматриваемой задачи о люминесценции частицы люминофора, затухавшей в течение длительного времени, данное соотношение должно также выполняться для большинства ловушек. В связи с этим достаточно учесть только изменение α_i , связанное с уменьшением числа активных центров свечения (т.е. таких, на которых локализована дырка). Для этого положим, что χ_+ – вероятность захвата электрона из зоны проводимости центром свечения (определяется сечением захвата центра), χ_i – вероятность захвата электрона ловушкой сорта i . Тогда можно записать следующие соотношения:

$$\alpha_i = \frac{\chi_i \tilde{N}_i}{\chi_+ N_+ + \sum_j \chi_j \tilde{N}_j} 1 - \sum_i \alpha_i = \frac{\chi_+ N_+}{\chi_+ N_+ + \sum_j \chi_j \tilde{N}_j}, \quad (9)$$

где N_+ – полное число активных центров свечения, $\tilde{N}_i$ – полное число ловушек сорта i . Если пренебречь малым количеством электронов в зоне проводимости, можно положить $N_+ \approx N_e$. Выражения (9) сами по себе определяют изменение α_i с течением времени, однако их можно записать в более удобной для использования в численном расчете форме. Если N_e^0 – начальное полное число локализованных электронов, – начальное значение α_i^0 , то

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_i^0} \approx \frac{\chi_+ N_e^0 + \sum_j \chi_j \tilde{N}_j}{\chi_+ N_e + \sum_j \chi_j \tilde{N}_j} = \frac{\chi_+ N_e^0 + \sum_j \chi_j \tilde{N}_j}{\chi_+ N_e^0 + \sum_j \chi_j \tilde{N}_j + \chi_+ N_e^0 \left(\frac{N_e}{N_e^0} - 1 \right)}. \quad (10)$$

В итоге получаем

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^0}{1 + \left(1 - \sum_j \alpha_j^0 \right) \left(\frac{N_e}{N_e^0} - 1 \right)}. \quad (11)$$

Рассмотрим далее кратко вопрос о выражении величины P через тензор напряжений в частице люминофора σ_{ij} . Как упоминалось ранее, на данный момент в существующих теоретических моделях рассматриваются два основных варианта: линейная зависимость P от компонент σ_{ij} и квадратичная зависимость от компонент σ_{ij} , которую можно свести к пропорциональности P энергии деформации. В текущей работе не будет исследоваться вопрос о

точном теоретическом решении данной проблемы, который необходимо рассматривать через учет пьезоэлектрического поля и особенностей электрон-фононного взаимодействия. Будем считать, что P линейно зависит от компонент σ_{ij} . В случае эксперимента по одноосному растяжению плоского образца данное утверждение будет означать пропорциональность P среднему макроскопическому напряжению в сечении образца σ . Это очевидно также из того, что это единственный задаваемый в эксперименте параметр нужной размерности. В связи с этим при рассмотрении экспериментальных результатов можно для простоты переходить от P к σ , подразумевая перенормировку β_i .

Наконец, важным является вопрос об учете наличия в материале множества частиц при переходе от задачи свечения частицы к задаче свечения композита. Стоит полагать, что частицы испытывают различные напряженно-деформированные состояния внутри композита. Различие в параметрах P , вызываемое данным обстоятельством, для частиц правильной формы при малой их концентрации должно быть невелико, так как частицы в таком случае не влияют друг на друга, а их поверхности являются гладкими (т.е. не имеют особых точек, вблизи которых могла бы происходить чрезмерная концентрация напряжений). Для частиц неправильной формы данное различие может быть существеннее. Вдобавок к этому, если предполагать пьезоэлектрическое поле в качестве фактора возбуждения МЛ, то необходимо хотя бы локально переходить к рассмотрению анизотропии внутри кристаллита в частице. При этом частица люминофора может считаться в среднем изотропной. Ориентацию локальных кристаллографических осей в люминофоре относительно главных осей макроскопического тензора напряжений можно считать случайной при рассмотрении некоторого объема композита. От взаимной ориентации данных осей будут зависеть параметры β_i . Учет этой зависимости можно произвести путем замены $\beta_i \rightarrow \xi \beta_i$, где ξ – безразмерная случайная величина с равномерным распределением на отрезке от $\xi_0 \leq 1$ до 1. Такой подход является весьма упрощенным, но позволяет оценочно учесть различия ориентации и напряженных состояний.

2. Сопоставление результатов расчета по математической модели с экспериментальными данными

Для проверки того, что описание процесса последовательного высвечивания образцов при циклическом нагружении возможно с помощью полученной математической модели проведено сравнение с экспериментальными данными, представленными в [20].

Образец композита из эпоксидной смолы Crystal 85-5 с объемной концентрацией частиц SAOED, раной 3,3 % подвергался одноосному растяжению при скорости деформации 20 мм/мин (длина рабочей части составляла 110 мм). Сначала задавалась верхняя граница напряжения в сечении образца, равная 4 МПа. Образец подвергался растяжению и разгрузке 5 раз. Затем верхняя граница усилия увеличивалась до 8 МПа и испытания повторялись. Образец испытывался подобным образом (с шагом повышения максимального напряжения 4 МПа) до достижения максимальным напряжением значения 20 МПа.

Проведена проверка возможности описания процесса последовательного высвечивания в рамках принятых предположений о структуре системы ловушек.

Выпишем еще раз рассматриваемую систему уравнений кинетики:

$$\frac{dn_i}{dt} = -w_i e^{\beta_i P} n_i + \alpha_i \sum_j w_j e^{\beta_j P} n_j. \quad (12)$$

Первичный расчет осуществлялся программой, написанной на языке C++. Уравнения (12) решались численно следующим образом. Первым этапом каждого шага по времени при вычислении было определение уменьшения числа электронов на ловушках сорта i , обеспечиваемое отрицательным членом в правой части (12). Оно вычислялось согласно разностной схеме Эйлера. Данным образом определялось число электронов, поступившее в зону проводимости. Второй этап состоял в распределении электронов из зоны проводимости, которые частично захватываются ловушками. Вероятности захвата электрона ловушкой сорта i определялась величиной α_i . На третьем этапе вычислялось интегральное уменьшение числа локализованных электронов на данном временном шаге, и определялась величина

$-\frac{N_e^k - N_e^{k-1}}{t_k - t_{k-1}}$, где k – индекс шага по времени. Так как коэффициент пропорциональности между этой величиной и сигналом интенсивности МЛ с измерительной схемы был неизвестной величиной, то подбор масштаба производился по экспериментальным данным.

В расчете полагалось, что существует равномерное распределение частиц люминофора по восприимчивости к нагрузке, которое учитывалось введением коэффициента перед $\beta_i: \beta_i \rightarrow \xi \beta_i$. Расчет производился для 20 независимых подсистем частиц, характеризующихся различным значением коэффициента ξ , который изменялся в пределах от 0 до 1. Интегральная интенсивность определялась как сумма интенсивностей этих 20 подсистем.

Значения параметров, входящих в уравнения, подбирались вручную в текущем расчете. При этом вводилось три системы ловушек: мелкие ловушки, у которых нет разброса по глубине, и которые не изменяют свою глубину при нагружении, и две системы ловушек, обладающих разбросом по глубинам и изменяющих свою эффективную глубину при

нагружении. Для систем ловушек параметры w_i определялись как $w_l^m = w_l^0 e^{-\frac{\delta \varepsilon_m}{T}}$, где l – индекс системы ловушек, m – индекс сорта ловушек в данной системе, $\delta \varepsilon_m$ – изменение энергетической глубины ловушки, которое считается положительным при углублении ловушки. Наиболее глубокие ловушки обеспечивают по предположению стабильную МЛ малой интенсивности. Их мы будем называть основной системой ловушек. Для основной системы принималось $w_{\text{осн}}^0 = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $\max \left[\frac{\delta \varepsilon_{\text{осн}}}{T} \right] = 1$, $\beta_{\text{осн}} = 0,1 \text{ МПа}^{-1}$. Так как высвечивание данных уровней при рассматриваемых нагрузках происходит слабо, вид начального распределения электронов в них не играет существенной роли. Мелкие ловушки характеризовались лишь их числом, которое принималось равным 0,5 от числа основных ловушек, и вероятностью высвобождения $w_{\text{мелк}}^0 = 0,05 \text{ с}^{-1}$. Ловушки, по предположению обеспечивающие всплески интенсивности при последовательном высвечивании задавались как широкий распределенный набор уровней, для которого $w_{\text{всп}}^0 = 0,5 \text{ с}^{-1}$, $\max \left[\frac{\delta \varepsilon_{\text{всп}}}{T} \right] = 30$, $\beta_{\text{всп}} = 0,9 \text{ МПа}^{-1}$. Для получения качественного согласования с экспериментом приходилось полагать (при том наборе параметров, который приведен выше), что число электронов на самом мелком из данных уровней составляет 10^{-4} от числа электронов на самом мелком из основных уровней. При этом распределение по $\frac{\delta \varepsilon_{\text{всп}}}{T}$ описывалось для этих ловушек законом $n_{\text{всп}}^m = \exp \left(0,15 \cdot \frac{\delta \varepsilon_{\text{всп}}}{T} \right)$, т.е. распределение оказывалось менее резким, чем равновесное распределение по Больцману.

Суммарная вероятность повторного захвата электрона ловушками принималась равной 0,9. Распределение электронов между ловушками осуществлялось согласно числам ловушек. Принималось мономолекулярное приближение, т.е. вероятность захвата считалась постоянной.

На рис. 1а представлено сравнение между экспериментальными [20] и расчетными кривыми зависимости интенсивности МЛ от напряжения в образце. Можно видеть, что расчет, проведенный в рамках предположения о существовании нескольких систем ловушек, воспроизводит качественно процесс последовательного высвечивания образца. При этом, однако, форма рассчитанных кривых несколько отличается от формы экспериментальных. Это хорошо видно на рис. 1б, где отображена разность между рассчитанной интенсивностью и экспериментальной. Кривые, полученные при расчете, демонстрируют более резкое возрастание вблизи предельного значения усилия в каком-либо цикле. Поэтому сначала разность принимает отрицательные значения, а затем стремительно становится положительной. Также расчет демонстрирует существенное превышение интенсивности всплески в цикле с предельным напряжением 8 МПа.

На рис. 2 представлено сравнение экспериментально полученной и рассчитанной зависимости интенсивности при напряжении 20 МПа от скорости нагружения. Можно видеть, что, в отличие от расчета по модели, учитывающей один единственный сорт ловушек, текущий расчет демонстрирует близкое к наблюдаемому в эксперименте поведение интенсивности при малых значениях скоростей нагружения. При этом, однако, не происходит выхода

на плато постоянных значений при скоростях нагружения выше 12 МПа/с, а также наблюдается более резкое уменьшение интенсивности при переходе от первого нагружения к последующим.

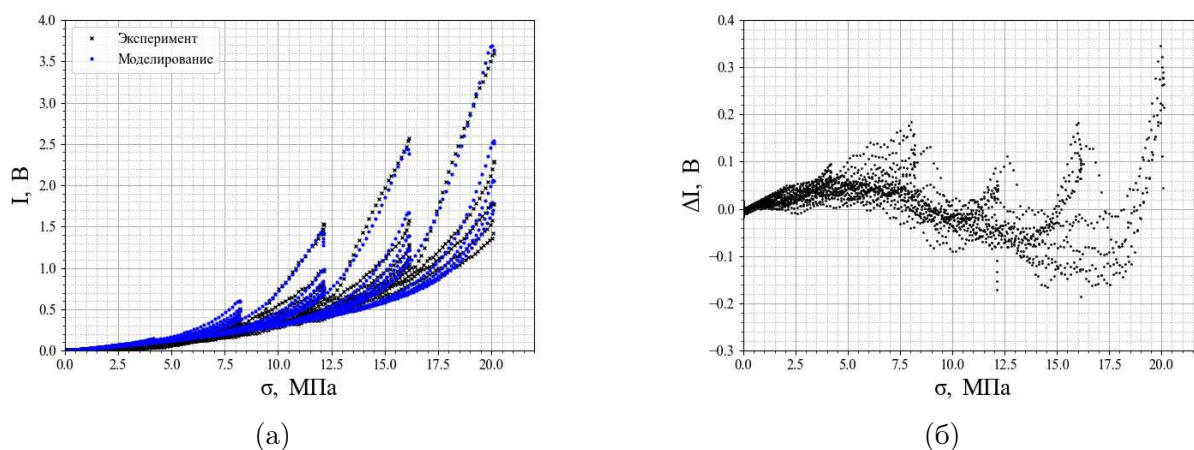


Рис. 1. Графики зависимости интенсивности МЛ от напряжения, полученные из эксперимента и в результате численного расчета (а), и зависимость разности между расчетной и измеренной интенсивностью от напряжения (б)

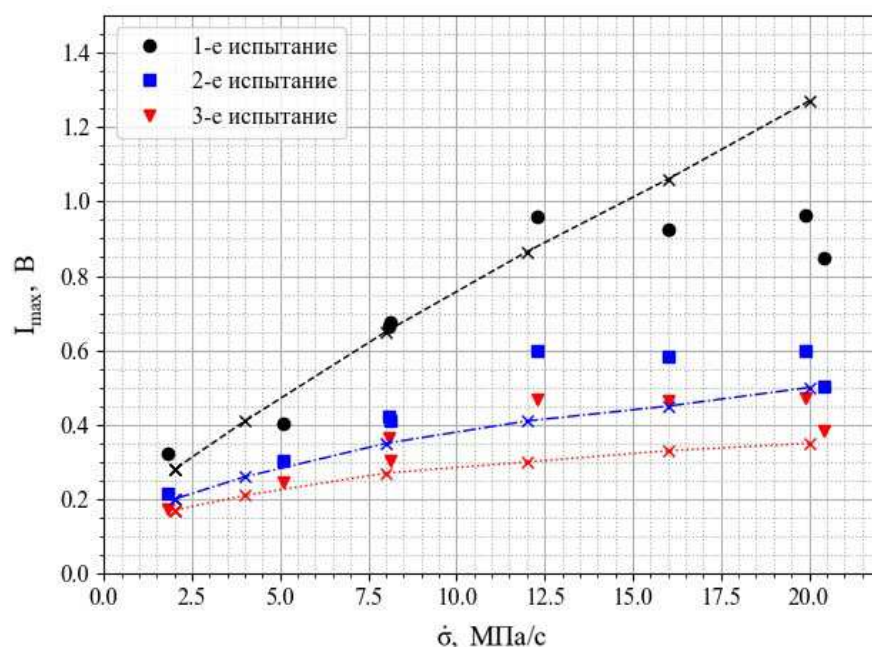


Рис. 2. График зависимости сигнала интенсивности МЛ при напряжении 20 МПа от скорости нагружения образца композита (точки соответствуют экспериментальным данным, линии соответствуют результату расчета)

В целом, можно утверждать, что предложенная модель кинетики МЛ в SAOED позволяет описать последовательное высвечивание при циклическом нагружении с возрастающей предельной нагрузкой.

Заключение

На основании общей теории кинетики люминесценции кристаллофосфоров и существующих гипотез о механизме механолюминесценции в $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy разработана модель ме-

ханоломинесценции в композите с добавлением $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy, которая описывает свечение в приближении мономолекулярной кинетики. Получено аналитическое решение задачи о линейно возрастающей силе для интенсивности свечения в случае одного типа электронных ловушек. На основании данного решения показано, что возрастание интенсивности механоломинесценции замедляется с ростом скорости нагружения материала.

Произведено обобщение модели для рассмотрения задачи о множестве типов электронных ловушек с различными энергиями. На основании ранее выдвинутой гипотезы о существовании двух различных сортов ловушек, участвующих в процессе механоломинесценции, произведен первичный расчет по полученной модели для описания последовательного высвечивания композита, наполненного $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy. Получено качественное согласование экспериментальных данных для последовательного высвечивания и расчета по уравнениям кинетики люминесценции в рамках приведенной гипотезы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПМ СО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования «Механика».

Литература

1. Brusentseva, T.A. Study of New Composite Materials Based on Epoxy Resin with Photoluminescence Effect / T.A. Brusentseva, S.E. Lukin // Journal of the Siberian Federal University. Mathematics and Physics. – 2024. – V. 17, № 1. – P. 38–47.
2. Khattab, T.A. Development of Long-Persistent Photoluminescent Epoxy Resin Immobilized with Europium (II)-Doped Strontium Aluminate / T.A. Khattab, M.S. Abdelrahman, M.E. Abd El-Aziz, M.M. El-Zawahry, S. Kamel // Luminescence. – 2020. – V. 35, № 4. – P. 478–485.
3. Chao-Nan Xu. Direct View of Stress Distribution in Solid by Mechanoluminescence / Chao-Nan Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, Xu-Guang Zheng // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74, № 17. – P. 2414–2416.
4. Tatmyshevskiy, K. Calculation of Output Optical Signals of Mechanoluminescent Impulse Pressure Sensors / K. Tatmyshevskiy // Sensors and Transducers. – 2019. – V. 237, № 9/10. – P. 52–58.
5. Li Su. Low Detection Limit and High Sensitivity Wind Speed Sensor Based on Triboelectrification-Induced Electroluminescence / Li Su, Hailu Wang, Zhen Tian, Haojie Wang, Qian Cheng, Wei Yu // Advanced Science. – 2019. – V. 6, № 23. – Article ID: 1901980. – 9 p.
6. Wangyang Hu. Sunlight-Driven Mechanoluminescent Composite Coating Materials Based on Trap Modulation for Stress Sensing / Wangyang Hu, Gongxun Bai, Shiyang Liu, Jun Wan, et al. // Ceramics International. – 2024. – V. 50, № 19. – P. 36580–36587.
7. Shilong Duan. Shear Stiffening-Based Mechanoluminescent Device for Impact-Thermal Coupling Protection and Impact Visualization / Shilong Duan, Min Sang, Hong Chen, Yucheng Pan, Shuai Liu, et al. // Advanced Functional Materials. – 2024. – V. 34, № 48. – Article ID: 2411821.
8. Terasaki, N. Historical-Log Recording System for Crack Opening and Growth Based on Mechanoluminescent Flexible Sensor / N. Terasaki, Xu Chao-Nan // IEEE Sensors Journal. – 2013. – V. 13, № 10. – P. 3999–4004.
9. Yun Liu. Electroluminescent Ceramics Excited by Low Electrical Field / Yun Liu, Chao-Nan Xu // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 84, № 24. – P. 5016–5018.
10. Chandra, V.K. Dynamics of the Mechanoluminescence Induced by Elastic Deformation of Persistent Luminescent Crystals / V.K. Chandra, B.P. Chandra // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132, № 3. – P. 858–869.
11. Tatmyshevskiy, K.V. Materials with Mechanoluminescent Properties and Their Use for Registration of Impact / K.V. Tatmyshevskiy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 537, № 2. – Article ID: 022077. – 7 p.
12. Tatmyshevskiy, K.V. Possibility of Creating Composite Materials with Self-Diagnosis Function Based on the Effect of Mechanoluminescence / K.V. Tatmyshevskiy, D.D. Pavlov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1100, № 1. – Article ID: 012022. – 6 p.
13. Осипьян, Ю.А. Электронные свойства дислокаций в полупроводниках / Ю.А. Осипьян. – М.: Эдиториал УРСС, 2000.
14. Писаревский, А.И. Сравнение особенностей механоломинесценции в кристаллах ZnS и $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Al}_2\text{O}_4$ / А.И. Писаревский, К.В. Татмышевский, А.М. Голубев // Машиностроение и компьютерные технологии. – 2012. – № 1. – 9 с.
15. Dubernet, M. Evidence and Modeling of Mechanoluminescence in a Transparent Glass Particulate Composite / M. Dubernet, Yann Gueguen, P. Houizot, et al. // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107, № 15. – 5 p.
16. Chen Bing. Modeling and validation of mechanoluminescent strain sensing mechanism at quasi-static loading rates / Bing Chen, Dengfeng Peng, Pin Lu, et al. // Materials and Design. – 2023. – V. 226. – Article ID: 111588. – 5 p.

17. Someya, S. Lifetime-Based Measurement of Stress During Cyclic Elastic Deformation Using Mechanoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ / S. Someya, K. Ishii, T. Munakata, M. Saeki // *Optics Express*. – 2014. – V. 22, № 18. – P. 21991–21998.
18. Ishida, S. Stress-Rate Effect on Time Response of Mechanoluminescent-Sensor Luminescent Intensity / S. Ishida, A. Narahara // *Optics Express*. – 2019. – V. 27, № 4. – P. 3935–3943.
19. Jongchansitto, P. Using Mechanoluminescent Materials to Visualize Interparticle Contact Intensity in Granular Media / P. Jongchansitto, D. Boyer, et al. // *Experimental Mechanics*. – 2020. – V. 60. – P. 51–64.
20. Фомин, В.М. Механолюминесценция композиционного материала на основе эпоксидной смолы и $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ / В.М. Фомин, Т.А. Брусенцева, С.Э. Лукин // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2025. – V. 66, № 5. – P. 221–232.
21. Левшин, В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых тел / В.Л. Левшин. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951.
22. Антонов-Романовский, В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров / В.В. Антонов-Романовский. – М.: Наука, 1966.
23. Фок, М.Ф. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / М.Ф. Фок. – М.: Наука, 1964.

Станислав Эдуардович Лукин, аспирант, инженер-исследователь, Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (г. Новосибирск, Российская Федерация), lukin@itam.nsc.ru.

Татьяна Александровна Брусенцева, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник, Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (г. Новосибирск, Российская Федерация), brusentseva@itam.nsc.ru.

Поступила в редакцию 11 мая 2026 г.

MSC 74E05, 82D20

DOI: 10.14529/mmp260306

DESCRIPTION OF THE SEQUENTIAL MECHANOLUMINESCENCE WANING PROCESS OF $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ USING A MONOMOLECULAR KINETICS MODEL

S.E. Lukin¹, T.A. Brusentseva¹

¹Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

E-mail: akraus@itam.nsc.ru, brusentseva@itam.nsc.ru

Strontium aluminate doped with europium and dysprosium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$) is one of the most promising mechanoluminophores exhibiting intense elastic mechanoluminescence. In this paper an approach based on the application of the monomolecular luminescence kinetics approximation to describe this process has been considered. In the context of this approach it is supposed that when phosphor particles dispersed in rigid transparent polymer matrix undergo mechanical load the effective depth of the electron traps decreases. The magnitude of depth change is supposed to be proportional to the load applied. For the case of one type of the traps the analytical solution has been obtained. This solution qualitatively describes the effect of the mechanoluminescence intensity stop increasing after threshold load rate value. The resulting model also has been used to describe the sequential wane of a composite with $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ within the hypothesis of the existence of two types of electron traps in the phosphor. The curves of the dependence of intensity on stress during the cyclic sample test obtained through calculation by this model qualitatively agree with the experimental data.

Keywords: strontium aluminate; mechanoluminescence; composite.

References

1. Brusentseva T.A., Lukin S.E. Study of New Composite Materials Based on Epoxy Resin with Photoluminescence Effect. *Journal of the Siberian Federal University. Mathematics and Physics*, 2024, vol. 17, no. 1, pp. 38–47.
2. Khattab T.A., Abdelrahman M.S., Abd El-Aziz M.E., El-Zawahry M.M., Kamel S. Development of Long-Persistent Photoluminescent Epoxy Resin Immobilized with Europium(II)-Doped Strontium Aluminate. *Luminescence*, 2020, vol. 35, no. 4, pp. 478–485. DOI: 10.1002/bio.3752

3. Chao-Nan Xu, Watanabe T., Akiyama M., Xu-Guang Zheng. Direct View of Stress Distribution in Solids by Mechanoluminescence. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, no. 17, pp. 2414–2416. DOI: 10.1063/1.123865
4. Tatmyshevskiy K. Calculation of Output Optical Signals of Mechanoluminescent Impulse Pressure Sensors. *Sensors and Transducers*, 2019, vol. 237, no. 9/10, pp. 52–58.
5. Li Su, Hailu Wang, Zhen Tian, Haojie Wang, Qian Cheng, Wei Yu. Low Detection Limit and High Sensitivity Wind Speed Sensor Based on Triboelectrification-Induced Electroluminescence. *Advanced Science*, 2019, vol. 6, no. 23, article ID: 1901980, 6 p. DOI: 10.1002/advs.201901980
6. Wangyang Hu, Gongxun Bai, Shiyang Liu, Jun Wan, et al. Sunlight-Driven Mechanoluminescent Composite Coating Materials Based on Trap Modulation for Stress Sensing. *Ceramics International*, 2024, vol. 50, no. 19, pp. 36580–36587. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.07.044
7. Shilong Duan, Min Sang, Hong Chen, Yucheng Pan, Shuai Liu, et al. Shear Stiffening-Based Mechanoluminescent Device for Impact-Thermal Coupling Protection and Impact Visualization. *Advanced Functional Materials*, 2024, vol. 34, no. 48, article ID: 2411821. DOI: 10.1002/adfm.202411821
8. Terasaki N., Xu Chao-Nan. Historical-Log Recording System for Crack Opening and Growth Based on Mechanoluminescent Flexible Sensor. *IEEE Sensors Journal*, 2013, vol. 13, no. 10, pp. 3999–4004. DOI: 10.1109/JSEN.2013.2264665
9. Yun Liu, Chao-Nan Xu. Electroluminescent Ceramics Excited by Low Electrical Field. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, no. 24, pp. 5016–5018. DOI: 10.1063/1.1763223
10. Chandra V.K., Chandra B.P. Dynamics of the Mechanoluminescence Induced by Elastic Deformation of Persistent Luminescent Crystals. *Journal of Luminescence*, 2012, vol. 132, no. 3, pp. 858–869. DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.09.054
11. Tatmyshevskiy K.V. Materials with Mechanoluminescent Properties and Their Use for Registration of Impact. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 537, no. 2, article ID: 022077, 7 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022077
12. Tatmyshevskiy K.V., Pavlov D.D. Possibility of Creating Composite Materials with Self-Diagnosis Function Based on the Effect of Mechanoluminescence. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1100, no. 1, article ID: 012022, 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/1100/1/012022
13. Osipyan Yu.A. *Elektronnyye svoystva dislokatsiy v poluprovodnikakh* [Electronic Properties of Dislocations in Semiconductors]. Moscow, Editorial URSS, 2000. (in Russian)
14. Pisarevsky A.I., Tatmyshevsky K.V., Golubev A.M. Comparison of Mechanoluminescence Features in ZnS and (Ba, Sr) Al₂O₄ Crystals. *Mechanical Engineering and Computer Technologies*, 2012, no. 01, 9 p.
15. Dubernet M., Yann Gueguen, Houizot P., et al. Evidence and Modeling of Mechanoluminescence in a Transparent Glass Particulate Composite. *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 107, no. 15, 5 p. DOI: 10.1063/1.4933331
16. Bing Chen, Dengfeng Peng, Pin Lu, et al. Modeling and Validation of Mechanoluminescent strain Sensing Mechanism at Quasi-Static Loading Rates. *Materials and Design*, 2023, vol. 226, article ID: 111588, 5 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111588
17. Someya S., Ishii K., Munakata T., Saeki M. Lifetime-Based Measurement of Stress During Cyclic Elastic Deformation Using Mechanoluminescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺. *Optics Express*, 2014, vol. 22, no. 18, pp. 21991–21998. DOI: 10.1364/OE.22.021991
18. Ishida S., Narahara A. Stress-Rate Effect on Time Response of Mechanoluminescent-Sensor Luminescent Intensity. *Optics Express*, 2019, vol. 27, no. 4, pp. 3935–3943. DOI: 10.1364/OE.27.003935
19. Jongchansitto P., Boyer D., et al. Using Mechanoluminescent Materials to Visualize Interparticle Contact Intensity in Granular Media. *Experimental Mechanics*, 2020, vol. 60, pp. 51–64. DOI: 10.1007/s11340-019-00540-0
20. Fomin V.M., Brusentseva T.A., Lukin S.E. Mechanoluminescence of a Composite Material Based on Epoxy Resin and SrAl₂O₄: Eu, Dy. *Applied Mechanics and Technical Physics*, 2025, vol. 66, no. 5, pp. 221–232. DOI: 10.1134/S0021894425700579
21. Levshin V.L. *Fotoluminescenciya zhidkih i tverdyh tel* [Photoluminescence of Liquids and Solids]. Moscow, State Publishing House of Technical and Theoretical Literature, 1951. (in Russian)
22. Antonov-Romanovsky V.V. *Kinetika fotoluminescencii kristallofosforov* [Photoluminescence Kinetics of Crystal Phosphors]. Moscow, Nauka, 1966. (in Russian)
23. Fock M.F. *Vvedenie v kinetiku lyuminescencii kristallofosforov* [Introduction to the Luminescence Kinetics of Crystal Phosphors]. Moscow, Nauka, 1964. (in Russian)

Received May 11, 2026