09,16,15

Термостимулированная люминесценция механолюминесцентной керамики $SrAl_2O_4$:Eu, Dy

© С.Э. Лукин, Д.В. Дик

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lukin@itam.nsc.ru

Поступила в Редакцию 19 июля 2026 г.
В окончательной редакции 20 августа 2026 г.
Принята к публикации 23 сентября 2026 г.

Исследованы параметры системы ловушек порошка люминофора $SrAl_2O_4$:Eu, Dy и куба, вырезанного из сплавленного порошка $SrAl_2O_4$:Eu, Dy. Получены термолюминесцентные кривые для порошкообразного образца и куба при различных временах выдержки образцов в темной камере (30 min — 90 h). Путем анализа полученных кривых и их линейных комбинаций, выявлены отдельные типы электронных ловушек и произведена оценка их параметров. Продемонстрировано отсутствие существенных изменений в параметрах системы ловушек люминофора после сплавления.

Ключевые слова:: алюминат стронция, керамика, термостимулированная люминесценция, механолюминесценция, электронные ловушки.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64108.10400

1. Введение

Активное исследование люминофоров на основе алюмината стронция $SrAl_2O_4$ (SAO) связано с двумя их важнейшими свойствами — очень длительными временами затухания фосфоресценции и проявлением упругой механолюминесценции (МЛ). Первое свойство сделало данные соединения крайне перспективными для изготовления различных средств индикации, которые в условиях темноты могут оставаться видимыми в течение длительного времени[1]. Второе свойство связано с испусканием света частицами люминофора при упругом деформировании последних, что позволяет использовать их для визуализации напряженно-деформированных состояний твердых тел [2]. Наиболее широко распространенными в настоящее время являются люминофоры типа $SrAl_2O_4$:Eu (SAOE) и $SrAl_2O_4$:Eu, Dy (SAOED). Процесс их фосфоресценции связан с постепенным термическим высвобождением носителей зарядов из энергетических ловушек. Как полагается в настоящее время, процесс механолюминесценции также обусловлен воздействием деформации частиц на систему ловушек [3,4]. В связи с этим для понимания и описания обоих свойств оказывается принципиально важным вопрос об определении параметров этой системы. Далее будут обсуждаться свойства электронных ловушек, которые в настоящее время считаются большинством основными участниками процесса длительного послесвечения [3,5], хотя некоторые группы исследователей и настаивали на ведущей роли дырок в кинетике люминесценции [2,4]. Классическими экспериментальными методиками исследования системы электронных ловушек являются термически стимулированная люминесценции (ТСЛ) и оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ). Для получения количественных данных о ловушках в SAOE и SAOED метод ОСЛ применялся редко. В отличие от него метод ТСЛ широко используется для исследования системы ловушек в данных люминофорах. В существующих на данный момент работах описаны кривые термолюминесценции, состоящие из двух или трех основных пиков. Определенные таким образом глубины электронных ловушек, соответствующим наиболее интенсивным пикам для SAOE находились в диапазоне 0.3−0.6 eV [6]. Ловушками в этом случае полагаются вакансии кислорода в решетке алюмината стронция. Следует отметить при этом, что полученные М. Дюберне и др. [7] расчетные значения (0.1−0.35 eV) глубин электронных ловушек, образованных уровнями вакансий кислорода, оказываются несколько меньше, чем получаемые в эксперименте значения. К настоящему времени достоверно установлено, что введение помимо европия других редкоземельных элементов в качестве примесей влияет на свойства люминофора. Так, введение диспрозия приводит к увеличению интенсивности МЛ и расширению диапазона монотонности зависимости сигнала свечения от прикладываемой нагрузки [8]. Эти изменения связывают с тем, что ионы диспрозия создают в структуре уровней более глубокие электронные ловушки, которые являются чувствительными к внешним деформациям [9]. В связи с этим, вероятно, во многих исследованиях, посвященных исследованию МЛ SAEOD было установлено наличие в данных люминофорах ловушек с глубинами, превышающими 1 eV. Так, в работе Л. Шарма и П.Д. Сахаре путем анализа кривых ТСЛ было установлено наличие в SAOED трех типов ловушек с глубинами 0.72, 1.14, 1.28 V [10]. Соотношения

между вкладами от этих трех типов изменялись при варьировании условий синтеза люминофора.

Таким образом, на данный момент представлено большое количество данных о системе электронных ловушек в SAOE и SAOED, полученных методом ТСЛ. Их наличие существенно упрощает моделирование процесса затухания длительной фосфоресценции данных люминофоров, однако в отношении роли различных типов ловушек в процессе МЛ существует еще множество открытых вопросов. Так, предполагается, что описанный в работе [11] эффект последовательного высвечивания МЛ связан с существованием двух типов ловушек с различной чувствительностью к деформациям. Для проверки данной гипотезы требуется экспериментальное определение воздействия механической нагрузки на систему ловушек. В отношении Ca_2GeO_4:Tb такой метод был реализован Ю. Янгом и др. на основе ТСЛ [12], однако предложенный ими метод нагружения порошка посредством истирания не позволяет восстановить данных о напряженном состоянии частиц люминофора. Применение метода ТСЛ к обычно используемым в МЛ исследованиях полимерным композитам затруднено из-за малой теплопроводности и недостаточной термостойкости полимерных матриц. Потенциально в подобных исследованиях SAOED может применяться созданный М. Дюберне и др. композит с матрицей из литий-натрий фосфатного стекла [7], однако в рамках настоящей работы предложен иной путь.

В настоящей работе создается новый в рамках исследований и применения МЛ объект — сплошной образец, полученный путем сплавления порошка SAOED. В рамках метода ТСЛ исследуется система ловушек в данном образце, производится ее сопоставление с системой ловушек исходного порошка. Полученный материал не только является удобной средой для исследования процесса МЛ SAOED, но также может оказаться эффективной основой одиночных МЛ датчиков, так как его жесткость существенно превосходит полимерные композиты с добавлением порошка SAOED.

2. Материалы и методы

В качестве исходного порошка SAOED использовался коммерческий люминофор марки MHG-4E. Данные о форме частиц порошка и их элементном составе изложены в работе [13]. Для изготовления сплошного сплавленного образца использовалась следующая методика. Сплавление порошка люминофора проводилось в компактном горячем лабораторном прессе, в тигле из молибденовой пластины, установленном в графитовую пресс форму для обеспечения устойчивости. Усилие пресса при этом не прилагалось. Максимальная температура спекания была 1850 °C, которая была выбрана как оптимальная из серии спеканий с температурами от 1800 до 1900 °C. Скорости нагрева составляли $100\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ до 1000 °C и $75\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ от 1000 °C до 1850 °C. Время выдержки при максимальной температуре равнялось 30 min. Для обеспечения максимальной плотности расплава свободное спекание проводилось в вакууме 0.05 bar. Охлаждение образца проходило со скоростями $150\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ от 1850 до 1600 °C, $100\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ от 1600 до 1200 °C и $75\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ от 1200 до 800 °C, от 800 °C до комнатной температуры в процессе естественного охлаждения камеры пресса скорость охлаждения не превышала $50\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$.

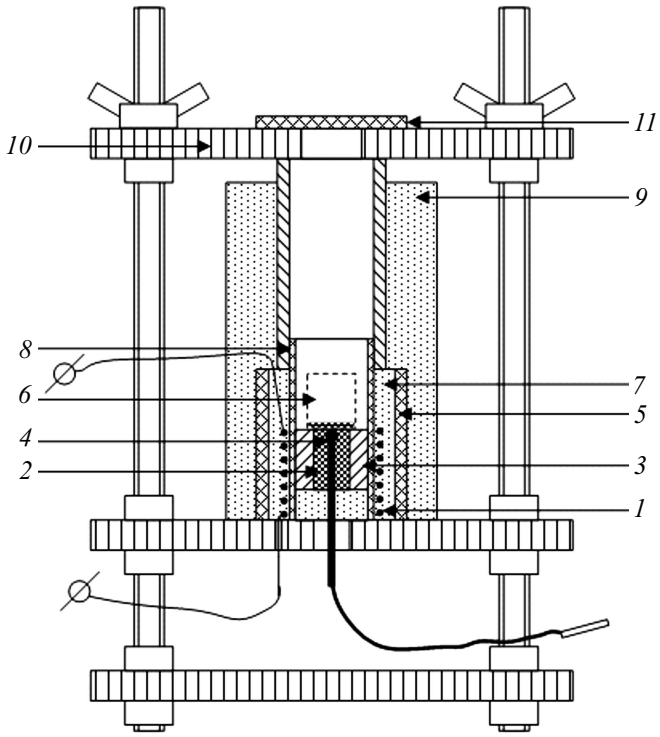


Рис. 1. Схема установки ТСЛ: *1* — нихромовый нагреватель, *2* — порошок оксида алюминия, *3* — медный столик, *4* — спай термопары, *5* — внешняя кварцевая трубка, *6* — контейнер с образцом, *7* — внутренняя термоизоляция, *8* — внутренняя кварцевая трубка, *9* — внешняя термоизоляция, *10* — съемная крышка, *11* — смотровое окно.

Регистрация спектров фотолюминесценции порошкообразного и сплавленного образцов производилась с помощью оптоволоконного спектрометра (HR2000, Ocean Optics Ltd.). Анализ полученного образца посредством энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA 15 не выявил отличий элементного состава полученного материала от состава исходного порошка.

Термолюминесцентные кривые были получены с помощью установки, изображенной на рис. 1. Образец помещался в контейнер из фольги *6*, его нагрев производился снизу путем контакта с медным столиком *3*, нагреваемым нихромовой нитью *1*. Контроль температуры и скорости нагрева осуществлялся с помощью термопары *4*, сигнал с которой передавался на управляющий микроконтроллер. Регистрация интенсивности

люминесценции осуществлялась с помощью фотодиода через смотровое окно *11*. При исследовании исходного порошка в контейнер помещалось 3 mg люминофора. При исследовании керамического материала в кювету помещался вырезанный из исходного образца куб со сторонами $4 \times 4 \times 4$ mm. Масса куба составляла 230 mg. Для уменьшения влияния тепловой инерции нагревателя и образцов на результаты экспериментов была выбрана скорость нагрева 0.2 K/s. Возбуждение люминесценции осуществлялось путем облучения образцов ультрафиолетовой светодиодной лампой ($\lambda = 395$ nm) в течение 4 min. При анализе кривых ТСЛ использовалась формула Китиса для кинетики первого порядка [14]:

$$I(T) = I_{\max} \exp\left[\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2}(1-\Delta) \times \exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right) + 1 - \Delta_m\right], \qquad (1)$$

где $I(T)$ — интенсивность ТСЛ при данной температуре T, $\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}$, $\Delta = \frac{1kT}{m}$, E — глубина ловушек (в eV), k — постоянная Больцмана, T_m — температура, соответствующая максимуму кривой, $I_{\max}$ — максимальная интенсивность.

Из-за того, что анализ единичной термолюминесцентной кривой был затруднен вследствие близкой расположенности пиков, соответствующих различным ловушкам, и их большой ширины, был использован следующий метод. Так как при комнатной температуре (~ 300 K) происходит постепенное высвобождение ловушек, для одного образца возможно получение нескольких кривых ТСЛ при разных временах выдержки после возбуждения. В рамках приближения кинетики первого порядка можно полагать, что форма пиков, входящих в разложение не изменяется, изменение претерпевает только амплитуда пиков — более мелкие ловушки высвечиваются быстрее, более глубокие — медленнее. Таким образом, получаемые при различных временах выдержки кривые являются набором линейных комбинаций искомых пиков разложения. Анализируя кривые и их линейные комбинации, оказывается возможным разложить исследуемые кривые на пики, описываемые формулой (1). При определенных коэффициентах, стоящих при отдельных кривых в линейной комбинации, можно исключить все пики, кроме одного. В данной работе для обоих образцов были выбраны 5 временных интервалов выдержки при комнатной температуре: 30 min и 1, 2, 17, 90 h.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции порошка и куба из сплавленного люминофора. Можно видеть, что после сплавления спектральные характеристики люминофора не претерпели изменения и центрами излучения остались ионы европия. Максимум спектра приходится на длину волны 525 nm.

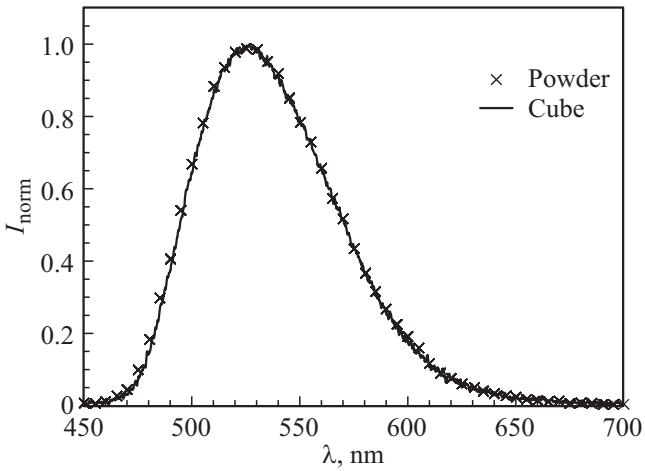


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции исходного порошка SAOED и куба из сплавленного люминофора (интенсивности нормированы на максимальное значение).

Термолюминесцентные кривые, полученные при различных временах выдержки образцов в виде порошка и куба, представлены на рис. 3. Значения интенсивности, представленные в V, соответствуют выходному сигналу фотодиода с усилительной схемой. Можно видеть, что формы кривых, полученных для двух образцов почти идентичны (исключение составляет кривая для $\tau = 90$ h). При этом все кривые для образца в виде куба оказываются сдвинутыми на 12 K в сторону более высоких температур в сравнении с кривыми для порошка. При этом затухание кривых с увеличением времени выдержки в случае куба происходит медленнее, что более наглядно можно наблюдать на рис. 4. Из этого можно сделать вывод о том, что в образце из сплавленного люминофора присутствуют те же типы ловушек, что и в исходном порошке, однако после сплавления вероятность высвобождения электронов из них несколько уменьшается. Следует отдельно отметить, что совпадение форм кривых термовысвечивания при заданном времени выдержки означает сохранение соотношения между вкладами отдельных типов ловушек после сплавления, т. е. не наблюдается эффектов, подобных описанным в работе [10]. Это означает, что в отношении системы ловушек сплавленный сплошной материал оказывается идентичен изначальному порошку.

В результате процедуры разложения термолюминесцентных кривых, описанной в предыдущем разделе, было выделено 5 различных пиков P1–P5, описываемых формулой (1). Их параметры (глубина ловушек и частотный фактор) представлены в таблице далее. Погрешности определения глубины ловушек при этом составили приблизительно 10 % от рассчитанных значений, частотные факторы были определены с точностью до одного десятичного порядка. Как можно видеть из таблицы, в случае куба те же пики сдвинуты на 12 K, но имеют ту же ширину, вследствие чего глубины ловушек остаются

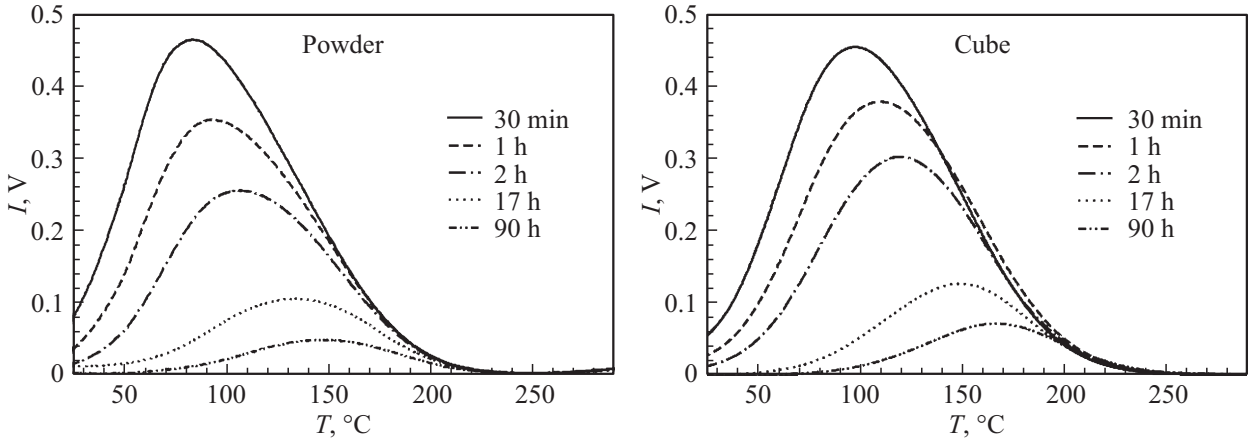


Рис. 3. Кривые термолюминесценции образцов SAOED в виде порошка и куба при различных временах выдержки при комнатной температуре.

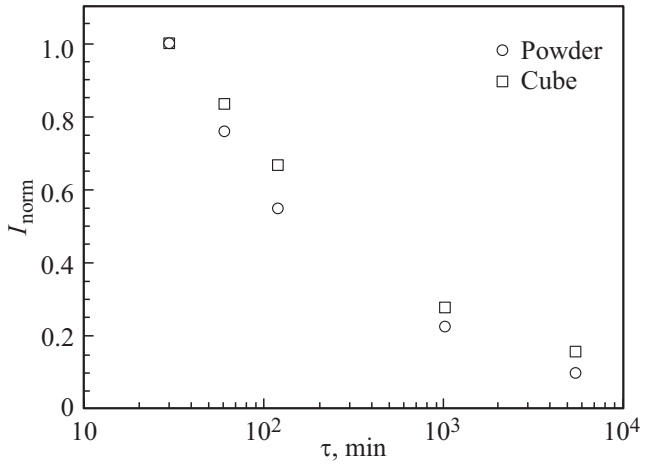


Рис. 4. Относительное изменение максимальной интенсивности термолюминесцентных кривых при увеличении времени выдержки для образцов в виде порошка и сплавленного люминофора (куб).

Параметры пиков разложения кривых ТСЛ

Пик	Образец	E, eV	s, Hz	T_m, K
P1	Порошок	0.4	$2 \cdot 10^4$	339
	Куб	0.4	$1 \cdot 10^4$	351
P2	Порошок	0.5	$6 \cdot 10^4$	371
	Куб	0.5	$3 \cdot 10^4$	383
P3	Порошок	0.7	$2 \cdot 10^7$	404
	Куб	0.7	$9 \cdot 10^6$	416
P4	Порошок	0.9	$2 \cdot 10^8$	430
	Куб	0.9	$8 \cdot 10^7$	442
P5	Порошок	0.9	$3 \cdot 10^7$	460
	Куб	0.9	$2 \cdot 10^7$	472

теми же, что в случае порошка, однако несколько снижаются значения частотного фактора. Некоторый вклад в температурный сдвиг вносит также тепловая инерция более массивного образца в форме куба, однако вследствие малой скорости нагрева он не должен быть существенным. Изменение частотного фактора при постоянстве энергетической глубины вполне может быть простым следствием совмещения представленного метода разложения ТСЛ кривых с использованием формулы Китиса. Изменения в системе ловушек при сплавлении можно потенциально объяснить уменьшением средних внутренних микродеформаций и микронапряжений, присутствующих в изначальном порошке.

Получение при разложении пяти различных пиков в отличие от описанного в других работах трех пиков связано с анализом кривых при различных временах выдержки.

На рис. 5 приведены два примера разложения кривых ТСЛ для порошкообразного образца при двух временах выдержки: $\tau = 30\,\text{min}$ и $\tau = 90\,\text{h}$. Во втором случае вклад от P1 оказывается пренебрежимо малым. Коэффициент детерминации при разложении всех кривых, как для порошка, так и для куба, по пикам P1–P5 составил $R_2 > 0.99$. Следует отметить, что вклад пика P5 становится существенным только при больших временах выдержки (17 и 90 h). Пик P1, напротив, достаточно быстро затухает. Это следует из рис. 6, на котором изображены зависимости амплитуд пиков P1–P5 от времени выдержки τ. Таким образом, для средних по величине времен основной вклад в кривые дают пики P2–P4. Положения их максимумов хорошо согласуются с положениями максимумов пиков, описанных в работе [10]. Полученная оценка энергетической глубины соответствующих им ловушек при этом оказывается несколько меньше полученной в работе [10]. На осно-

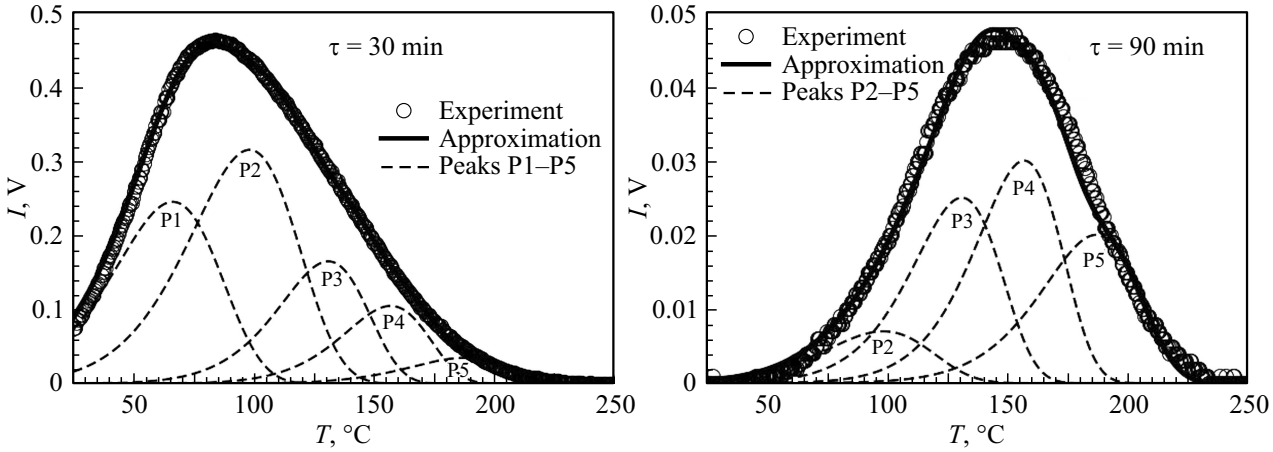


Рис. 5. Разложение термолюминесцентных кривых для исходного порошка SAOED при временах выдержки 30 min и 90 h.

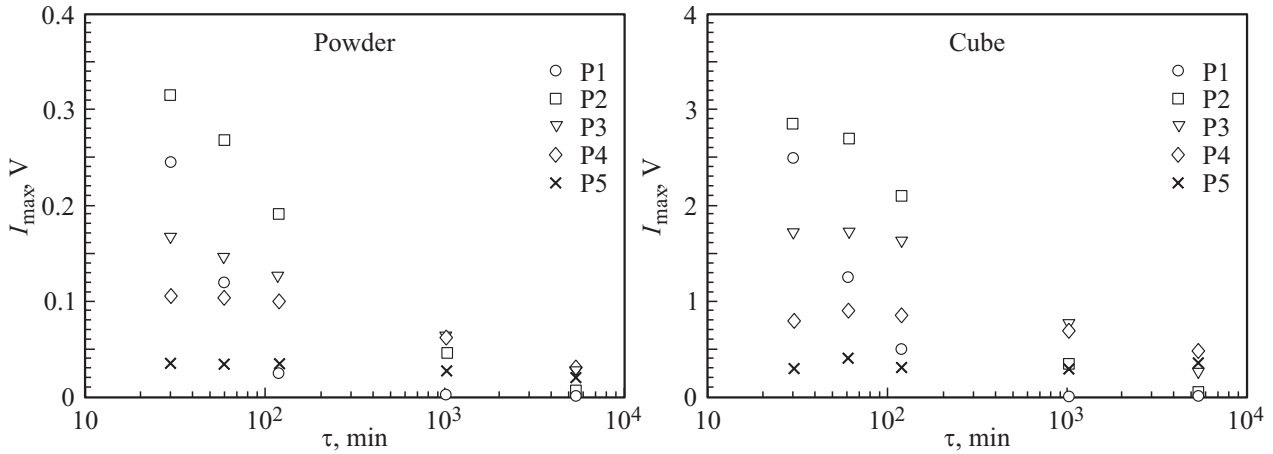


Рис. 6. Зависимость амплитуд отдельных пиков P1–P5 в разложении термолюминесцентных кривых от времени выдержки для порошкообразного и сплавленного образцов SAOED.

вании существующих в литературе данных [15] можно предположить, что пики P4, P5 близкие по энергии к 1 eV, соответствуют ловушкам на ионах Dy^{3+}, остальные относятся к кислородным вакансиям.

Из графиков, представленных на рис. 6, следует довольно типичная схема процесса фосфоресценции: ловушки высвечиваются последовательно, пока в более мелких ловушках локализовано большое количество электронов, населенность более глубоких не изменяется или немного увеличивается. Для куба и порошка представленные зависимости оказываются очень близкими. При этом следует отметить, что для куба вклад пика P5 при $\tau = 17$ h и $\tau = 90$ h оказывается несколько больше, чем можно объяснить заметные различия в форме кривых для этих двух образцов при $\tau = 90$ h. Из представленных зависимостей можно также предположить, что при средних по величине временах выдержки (2–4 h) в процесс механолюминесценции данного материала должны давать основной вклад ловушки, соответствующие P2 и P3. Эти типы ловушек могут соответствовать двум сортам ловушек, ответственных за эффект последовательного высвечивания по предположению, высказанному в работе [11].

4. Заключение

В работе представлена методика получения сплошного образца SAOED путем сплавления порошкообразного люминофора. Установлено, что полученный образец не отличается по своему химическому составу от исходного вещества. Спектральные характеристики сплавленного образца также совпадают с характеристиками исходного порошка.

Методом ТСЛ были получены кривые зависимости интенсивности люминесценции от температуры при разных временах выдержки в темноте после прекращения возбуждения. Анализ полученных кривых и их линейных комбинаций позволил разложить все кривые на пять пиков, описываемых формулой Китиса для кинетики второго порядка. Кривые, полученные для кубического сплавленного образца, совпадают по форме с кривыми

для порошка и оказываются сдвинутыми на 12 K в область более высоких температур. Это свидетельствует о том, что система ловушек не претерпела существенных изменений в результате плавления исходного порошка.

Таким образом, полученный материал является сплошной средой из SAOED, характеристики системы электронных ловушек близки к таковым у исходного порошкообразного люминофора. Следовательно, теоретические подходы, развитые для описания МЛ в порошке SAOED могут быть непосредственно перенесены на данный материал. Вследствие этого сплошной керамический SAOED является перспективной основой для исследования механолюминесценции SAOED, а также разработки единичных МЛ датчиков.

Благодарности

Определение элементного состава сплавленного образца выполнено с использованием оборудования ЦКП „Механика“ (ИТПМ СО РАН).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-11-00177, https://rscf.ru/project/26-11-00177/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] T.A. Khattab, M.A. El-Aziz, M.S. Abdelrahman, M. El-Zawahry, S. Kamel. Luminescence **35**, 478 (2020).
[2] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng. Appl. Phys. Lett. **74**, 2414 (1999).
[3] V.K. Chandra, B.P. Chandra. J. Lumin. **132**, 858 (2012).
[4] J.R.N. Gnidakouong, G.J. Yun. Ceram. Int. **45**, 1794 (2019).
[5] W. Hu, G. Baia, S. Liua, J. Wanb, R. Tana, Q. Zhanga, Y. Lia, L. Chen. Ceram. Int. **50**, 36580 (2024).
[6] H. Liu, B. Feng, L. Luo, C. Han, P.A. Tanner. Opt. Mater. Express **6**, 3375 (2016).
[7] M. Dubernet, E. Bruyer, Y. Gueguen, P. Houizot, J.C. Hameline, X. Rocquefelte, T. Rouxel. Sci. Rep. **10**, 19495 (2020).
[8] G.J. Yun, M.R. Rahimi, A.H. Gandomi, G.C. Lim, J.S. Choi. Smart Mater. Struct. **22**, 055006 (2013).
[9] Y. Zhao, X. Jing, Y. Ma, P. He, Q. Zhang, H. Li. Adv. Opt. Mater. **13**, 2403516 (2025).
[10] L. Sharma, P.D. Sahare. RSC Adv. **13**, 25579 (2023).
[11] В.М. Фомин, Т.А. Брусенцева, С.Э. Лукин. Прикладная механика и техническая физика **66**, 221 (2025).
[12] Y. Yang, Z. Wang, J. Xiong, J. Zhang, Y. Liang, G. Zhang, H. Suo, P. Li. Adv. Opt. Mater. **14**, e02960 (2026).
[13] В.М. Фомин, Т.А. Брусенцева, С.Э. Лукин, А.Н. Багрецова. Прикладная механика и техническая физика **65**, 90 (2024).
[14] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn. J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2636 (1998).
[15] M.L. Chithambo, A.H. Wako, A.A. Finch. Radiation Measurements **97**, 1 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов