

References

- 1 Oyama S.T. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic & Professional, 1996, 462 p.
- 2 Utkin N.I. *Production of non-ferrous metals*, Moscow: Intermet Engineering, 2004, 442 p.
- 3 Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *General Metals*, Moscow: ICC «Akademkniga», 2005, 768 p.
- 4 Levitin V. *High Temperature Strain of Metals and Alloys: Physical Fundamentals*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 170 p.
- 5 Effenberg G., Ilyenko S. *Selected Nuclear Materials and Engineering Systems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 503 p.
- 6 Covington Leroy et. al. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2012, 14, 1, p. 28–34.
- 7 Parsons P., Dixon G. *The periodic table. A field guide to the elements*, New York: Quercus Publishing Inc., 2014, 683 p.
- 8 Shoinbaev A.T. *Abstract of Doctor of Technical sciences*, Almaty, 1999, 50 p.
- 9 Portnov V.S., Yurov V.M., Akhmetov M.S. *The energy dispersion of refractory ores and minerals*, Karaganda: KSTU Publishing House, 2014, 160 p.
- 10 Chanturia V.A., Bunin I.Zh., Lunin V.D. *Mining Journal*, 2005, 4, p. 68–74.
- 11 Bunin I.Zh. *Abstract of Doctor of Technical sciences*, Moscow, 2009, p. 39.

УДК: 538.958

В.М.Лисицын¹, Ж.Т.Карипбаев², А.К.Даулетбекова² И.А.Тупицына³¹Томский политехнический университет, Россия;²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилёва, Астана;³Институт сцинтилляционных материалов НАН, Харьков, Украина

(E-mail: zfl@mail.ru)

Кинетика импульсной люминесценции кристаллов ZnWO₄

Приведены результаты исследования кинетических характеристик люминесценции кристаллов вольфрамата цинка. Показано, что возбуждение квантами с энергией 4,66 эВ и 3,68 эВ приводит к иницированию люминесценции со временем затухания 18 мкс и 26 мкс соответственно. Различие кинетики затухания объясняется тем, что квантами с энергией меньше и больше ширины запрещенной зоны иницируются различные процессы возбуждения.

Ключевые слова: ZnWO₄, импульсная фото- и катодолуминесценция, кинетика затухания, спектр возбуждения, спектр поглощения.

1. Введение

Вольфраматы и молибдаты металлов являются перспективными материалами для создания на их основе детекторов ионизирующих излучений [1]. В [2,3] предполагается, что высокая эффективность люминесценции кристаллов вольфрамов металлов обусловлена формированием в них при выращивании комплексных дефектов — нанодфектов. Нанодфект представляется как структурный дефект, который состоит из совокупности собственных ионов основы и дефектов решетки, имеет в своем составе эффективный центр свечения. Центр свечения является сложным. Структурной единицей центра является ион O²⁻ [4–7]. В соответствии с [8–10] максимум в области 4.3 эВ спектра возбуждения обусловлен созданием экситонов, в области 4.6 эВ — переходами зона-зона. По [10] поглощение в области 4.1...3.7 эВ в реальных кристаллах обусловлено созданием экситонов в области нанодфектов, которые в кристалле существуют из-за нестехиометрии.

Настоящая работа направлена на установление возможных различий характеристик люминесценции кристаллов ZnWO₄ при возбуждении импульсами потоков квантов с энергиями в области порога межзонных переходов.

2. Объекты и методы исследований

Кристаллы $ZnWO_4$ были выращены методом Чохральского на воздухе с последующей термообработкой для снятия возникающих при выращивании напряжений в Институте скнтилляционных материалов НАН Украины (г.Харьков). Кристаллы выращивались из шихты, полученной методом твердофазного синтеза из оксидов ZnO (99, 995 %) и WO_3 (99,995 %). Образцы в виде пластин толщиной около 1 мм готовились выкалыванием из моноблока.

Исследовались также кристаллы, активированные кислородом. Кислород в кристаллы вводился путем термического отжига при температуре $900^\circ C$ в течение 7 часов в атмосфере кислорода. При отжиге кислород входит в кристалл с поверхности, поэтому следует ожидать, что концентрация вошедших примесных ионов у поверхности много выше, чем внутри. Для исследований отожжённые кристаллы раскалывались вдоль пластины на две части. В каждом расколоте образце одна поверхность содержала максимальную концентрацию введенного диффузией кислорода, другая — минимальную. Поэтому исследование возбужденной люминесценции с двух сторон позволяло корректно выделить влияние кислорода на излучательные характеристики кристаллов.

Были измерены спектры поглощения, люминесценции кристаллов $ZnWO_4$ при возбуждении импульсами потоков лазерного излучения и ускоренных электронов. Импульсы излучения с длиной волны 266 нм, с энергией импульса 3–5 мДж и длительностью 10 нс получались путем преобразования излучения неодимового лазера в излучение 4-й гармоники. Энергия кванта этого излучения, 4.66 эВ, превышала ширину запрещенной зоны. Импульсы излучения на длине волны 337 нм, энергия кванта 3.68 эВ, с длительностью 10 нс, энергией импульса 1,5 мДж, получались от азотного лазера. Энергия кванта этого излучения, 3.68 эВ, очевидно была меньше ширины запрещенной зоны. Для возбуждения использовались также импульсы потоков электронов длительностью 10 нс, средней энергией электронов 250 кэВ, плотностью энергии возбуждения 15 мДж/см^2 . Потоки высокоэнергетических электронов создавали в образце электроны, дырки, экситоны.

Измерения спектров фотовозбуждения были выполнены с использованием спектрофлуориметра CM 2203. Спектры поглощения были измерены с использованием спектрофотометров СФ-256УВИ. Интегральные спектры люминесценции после импульсного возбуждения измерялись высокоточным оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048. Кинетические кривые затухания люминесценции фото- и катодолуминесценции измерялись в спектральном диапазоне 2.0–3.5 эВ при 300 К во временном интервале $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ с после окончания воздействия импульса. Для регистрации люминесценции и изменения оптического поглощения использовались ФЭУ-106, ФЭУ-84–6, фотомодули Hamamatsu, цифровой осциллограф Gwinstek GDS-2204 (полоса пропускания 200 МГц), Tektronix TDS-2014 (100 МГц), монохроматоры МДР-206, МДР-3.

3. Результаты исследований

На рисунке 1 представлены результаты измерения спектров поглощения исследованных кристаллов: не подвергнутых предварительной обработке, отожжённых в атмосфере водорода и кислорода кристаллов $ZnWO_4$. Как следует из представленных спектров поглощения, в не подвергнутом предварительной термической обработке кристалле поглощение постоянно и мало в области от 1,2 до 3 эВ, в области от 3 до 3,7 эВ монотонно растет до $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, далее, до 3,9 эВ, резко нарастает до величины, превышающей $\sim 40 \text{ см}^{-1}$. Отжиг в атмосфере кислорода делает кристалл более прозрачным в области 3.0 ... 3.7 эВ, далее идет резкий рост поглощения.

Все виды использованных возбуждений инициируют в кристалле $ZnWO_4$ люминесценцию, спектр которой имеет вид характерной широкой полосы в диапазоне 1,6...3,6, эВ с максимумом на 2,6 эВ. [2, 11–13].

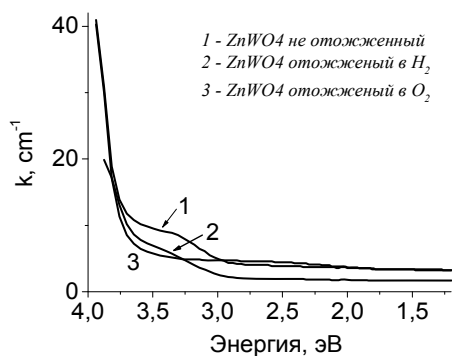


Рисунок 1. Спектр поглощения образцов $ZnWO_4$ — неотожженный, отождненный в атмосфере кислорода и водорода

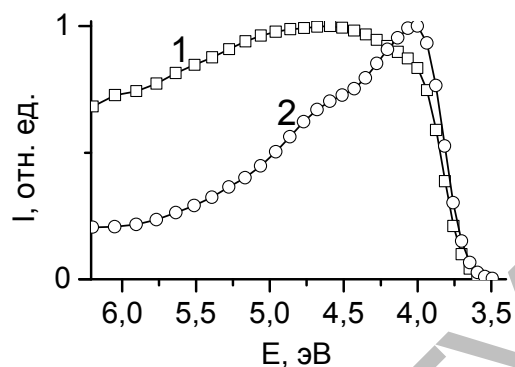


Рисунок 2. Спектр возбуждения люминесценции в полосе на 2,6 эВ образцов $ZnWO_4$ — необработанный (1), отождненный в атмосфере кислорода (2)

Спектры возбуждения люминесценции на 2,6 эВ исследованных кристаллов $ZnWO_4$, нормированные по максимумам их эффективностей, приведены на рисунке 2. Спектры возбуждения кристаллов $ZnWO_4$, не подвергнутых обработке и отождненных в атмосфере кислорода (рис. 2, кривые 1 и 2, соответственно), явно различаются. Вид спектров возбуждения люминесценции в кристаллах разной предыстории различен, однако в обоих кристаллах люминесценция возбуждается излучением с энергией квантов выше 3,5 эВ, резко растет с увеличением энергии квантов в диапазоне от 3,5 до 4 эВ, затем в диапазоне энергий квантов от 4,7 до 6,5 эВ снижается.

На рисунке 3 приведены результаты исследования кинетики затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$: не подвергнутых предварительной обработке (а, б) и отождненных в атмосфере кислорода (в, г) после возбуждения импульсами потока электронов. Кинетические кривые приведены для двух различных диапазонов времени различных длин волн в области максимума спектра люминесценции. Из представленных результатов исследования видно, что кинетические кривые имеют выраженный многостадийный характер. Характеристические времена затухания в максимуме полосы приведены в таблице. Отметим, что вид кинетических кривых затухания не зависит от предварительной обработки кристаллов.

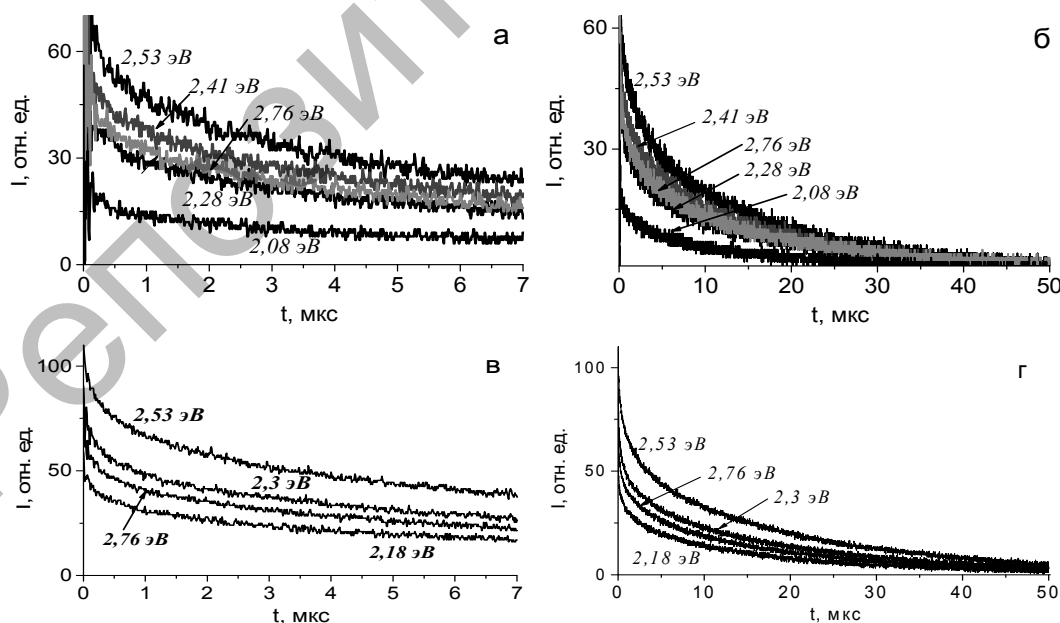


Рисунок 3. Кинетические кривые релаксации катодолуминесценции кристаллов $ZnWO_4$ при 300 К, не подвергнутых термической обработке (а, б), подвергнутых термической обработке в атмосфере кислорода (в, г)

На рисунке 4 приведены результаты исследования кинетики затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$, не подвергнутых предварительной обработке после возбуждения импульсами потока лазерного излучения с длиной волны 266 нм, соответствующей энергии квантов 4,66 эВ. Из представленных результатов исследования видно, что кинетические кривые имеют выраженный многостадийный характер, характеристические времена затухания в максимуме полосы приведены в таблице.

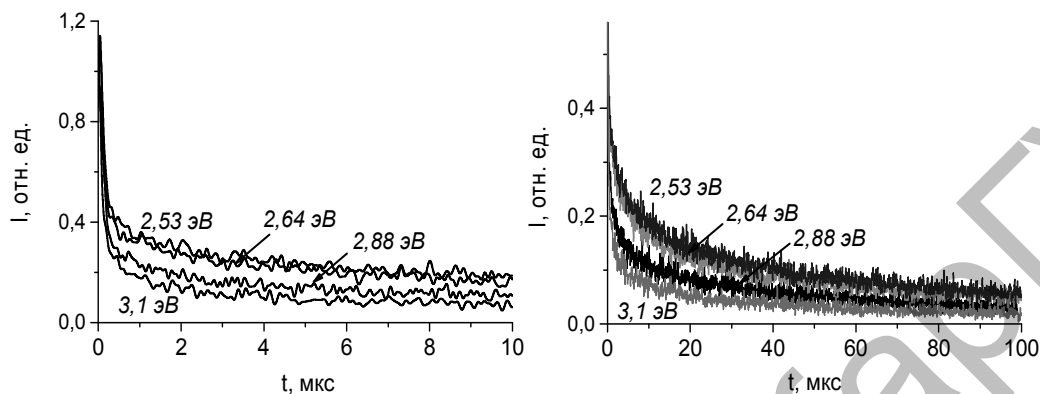


Рисунок 4. Кинетические кривые затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$ после возбуждения импульсом лазерного излучения с длиной волны 266 нм (4,66 эВ)

На рисунке 5 приведены результаты исследования кинетики затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$, не подвергнутых предварительной обработке (а, б) и отожженных в атмосфере кислорода (в, г) после возбуждения импульсами потока лазерного излучения с длиной волны 337 нм, соответствующей энергии квантов 3,68 эВ. Из представленных результатов исследования видно, что кинетические кривые имеют выраженный многостадийный характер. Характеристические времена затухания в максимуме полосы приведены в таблице. Вид кинетических кривых затухания не зависит от предварительной обработки кристаллов.

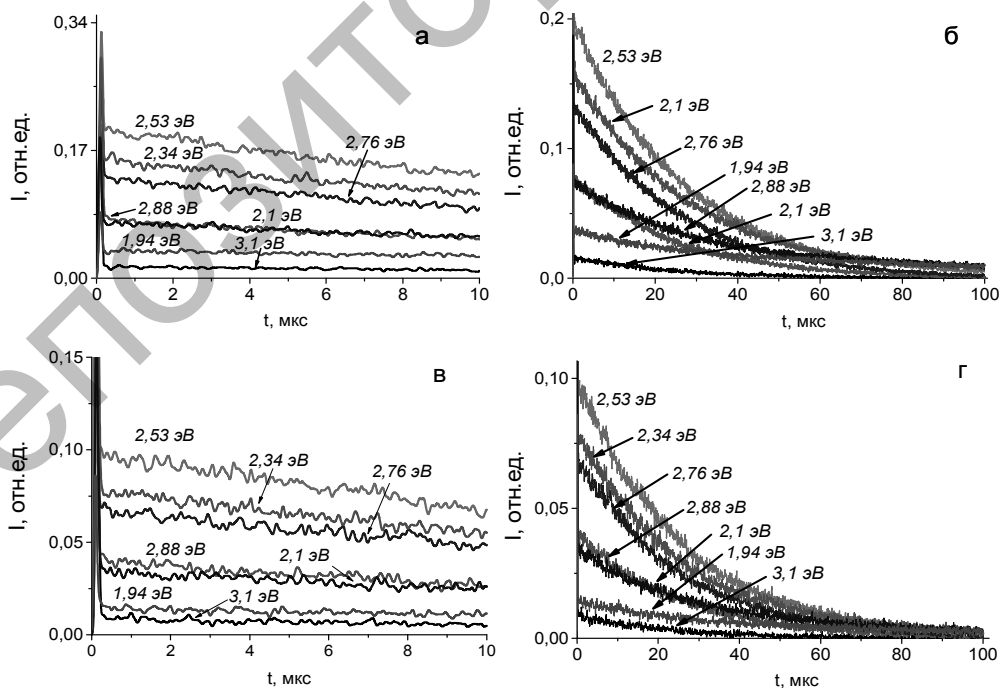


Рисунок 5. Кинетические кривые затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$ при 300 К, не подвергнутых термической обработке (а, б), подвергнутых термической обработке в атмосфере кислорода (в, г), после возбуждения импульсом лазерного излучения с длиной волны 337 нм (3,68 эВ)

Характеристические времена компонентов кинетики затухания люминесценции после импульсов возбуждения потоками электронов (ИКЛ), лазерного излучения на 266 нм (ИФЛ-1) и на 337 нм (ИФЛ-2) кристаллов $ZnWO_4$ двух видов

Кристалл	Способ возбуждения	Характеристические времена затухания		
		τ_1 , нс	τ_2 , мкс	τ_3 , мкс
$ZnWO_4$ — 1	ИКЛ	200 ± 40	$2,3 \pm 0,2$	17 ± 2
	ИФЛ-1	100 ± 40	$2,4 \pm 0,2$	18 ± 2
	ИФЛ-2	37 ± 5	-	26 ± 2
$ZnWO_4$ — 2	ИКЛ	240 ± 40	$2,3 \pm 0,2$	18 ± 2
	ИФЛ-2	40 ± 5	-	26 ± 2

Примечание. Кристаллы $ZnWO_4$ — 1 не подвергались обработке после выращивания, кристаллы $ZnWO_4$ — 2 подвергались термической обработке в атмосфере кислорода.

В таблице приведены значения характеристических времен затухания люминесценции после импульсного фото- и катодовозбуждения. Кинетические кривые при возбуждении потоком электронов и квантов с энергией 4,66 эВ хорошо описываются суммой трех экспоненциальных функций с указанными в таблице характеристическими временами. Основной вклад в светосумму определяет компонент с $\tau_3 \sim 18$ мкс. Амплитудное значение оставшегося после этого свечения не превышает 10 % от суммарного. Кинетические кривые при возбуждении потоком квантов с энергией 3,68 эВ хорошо описываются суммой двух экспоненциальных функций с характеристическими временами, близкими к τ_1 и τ_3 в кристаллах, измеренных при возбуждении квантами 4,66 эВ и электронами. Микросекундного компонента в кинетической кривой нет.

4. Обсуждение

Из приведенных результатов исследований кинетики затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$, не подвергнутых предварительной обработке и отожженных в атмосфере кислорода после возбуждения импульсами потока лазерного излучения с длиной волны 266 и 337 нм, соответствующих энергиям квантов 4,66 и 3,68 эВ, а также потокам высокоэнергетических электронов, вытекают выводы.

1. Кинетические кривые затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$ подобны после возбуждения потоками лазерного излучения с энергиями квантов 4,66 эВ и высокоэнергетических электронов.

2. Кинетические кривые затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$ различаются после возбуждения потоками лазерного излучения с энергиями квантов 3,68 и 4,66 эВ (или высокоэнергетических электронов).

3. Кинетические кривые затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$, не подвергнутых предварительной обработке и отожженных в атмосфере кислорода, после возбуждения потоками высокоэнергетических электронов, подобны.

4. Кинетические кривые затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$, не подвергнутых предварительной обработке и отожженных в атмосфере кислорода, после возбуждения потоками лазерного излучения с энергиями квантов 3,68 эВ, подобны.

Подобие кинетических кривых затухания люминесценции кристаллов $ZnWO_4$, после возбуждения потоками лазерного излучения с энергиями квантов 4,66 эВ и высокоэнергетических электронов объясняется, очевидно, тем, что стимулированные при этом процессы передачи энергии центрам свечения одинаковы. Поскольку при возбуждении потоками высокоэнергетических электронов энергия радиации передается преимущественно для создания электронных возбуждений — электронно-дырочных пар, следует полагать, что квантами с энергией 4,66 эВ также создаются электронно-дырочные пары. Отличие кинетических характеристик при возбуждении квантами с энергией 3,68 эВ обусловлено, соответственно, тем, что процесс передачи энергии возбуждения центрам свечения иной. Вероятно, энергии кванта 3,68 эВ недостаточно для создания электронно-дырочной пары. Возможно, поглощение в области 3,68 эВ обусловлено не матрицей, а вошедшими в кристалл нанодфектами, как это предполагалось в [2].

Слабое влияние на характеристики ИКЛ предварительной обработки кристалла объясняется тем, что глубина проникновения в кристалл кислорода при предварительной обработке меньше глубины пробега электронов импульса возбуждения, которая составляет 0.2 мм. [14]. Этим же можно объяснить и отсутствие влияния предварительной обработки в атмосфере кислорода на характеристики кинетики люминесценции при возбуждении лазерным излучением с энергиями квантов 3.68 эВ. Показатель поглощения этого излучения имеет величину около 10 см⁻¹, что соответствует глубине проникновения фотонов до 1 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Госзадание «Наука», тема 3.1329.2014 (2152)

Список литературы

- 1 Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П. и др. Кристаллы сцинтилляторы и детекторы ионизирующих излучений на их основе. — Киев.: Наук. думка. — 1998. — 310 с.
- 2 Lisitsyn V.M., Valiev D.T., Lisitsyna L.A., Tupitsyna I.A., Polisadova E.F., Oleshko V.I. Journal of Applied Spectroscopy. — 2013. — Vol. 80. — № 3. — P. 361–365.
- 3 Lisitsyna L.A., Lisitsyn V.M. Physics of the Solid State. — 2013. — Vol. 55. — № 11. — P. 2297–2303.
- 4 Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах. — Новосибирск: Наука, 1992. — 160 с.
- 5 Jain V.K. // J.Phys. D: Appl. Phys. 1986. — Vol. 19. — № 9. — P. 1791.
- 6 Ребане Л.А. // Тр. ИФА АН ЭССР. — 1968. — Т. 37. — С. 14.
- 7 Лисицына Л.А., Олешко В.И., Путинцева С.Н., Лисицын В.М. // Опт. и спектр. — 2008. — Т. 105. — С. 531–537.
- 8 Kolobanov V.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Zadneprovsky B.I., Potkin L.I., Zimmerer G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 486 (2002) 496.
- 9 Itoh M., Fujita N., Inabe Y., J. // Phys. Soc. Jap. 75 (2006) 084705.
- 10 Kalinko A., Kuzmina A., Evarestov R.A. // Solid State Communications. — 2009. — Vol. 149. — P. 425–428.
- 11 Лисицын В.М., Ватнев Д.Т., Лисицына Л.А., Тупицына И., Полисадова Е.Ф., Олешко В.И. Спектрально-кинетические характеристики активированных Li, Bi кристаллов вольфрамата кадмия // Журнал прикладной спектроскопии. — 2013 — Т. 80 — № 3. — С. 373–379
- 12 Lisitsyn V., Valiyev D., Tupitsyna I., Polisadova E., Lisitsyna L., Andryuschenko L., Dubovik A., Yakubovskaya A., Vovk O. Pulsed Cathodoluminescence of ZnWO₄: Eu Single Crystals and Nanocrystals// Advanced Materials Research. — Vol. 872 (2014). — P. 128–133.
- 13 Lisitsyn V.M., Valiyev D.T., Tupitsyna I.A., Polisadova E.F., Oleshko V.I., Lisitsyna L.A., Andryuschenko L.A., Yakubovskaya A.G., Vovk O.M. // Effect of Particle Size and Morphology on the Properties of Luminescence in ZnWO₄, Journal of Luminescence. — 2014. — Vol. 153. — P. 130–135.
- 14 Лисицын В.М., Карипбаев Ж.Т., Лисицына Л.А., Тупицына И.А., Купчишин А.И. Фотолюминесценция кристаллов вольфрамата цинка, подвергнутых термической обработке в атмосфере водорода и кислорода // Известия вузов. Физика. — 2014. — № 9/3. — С. 132–136.

В.М.Лисицын, Ж.Т.Карипбаев, А.К.Даулетбекова, И.А.Тупицына

ZnWO₄ кристалдарының импульстік люминесценциясының кинетикасы

Мақалада мырыш вольфраматы кристалдары люминесценцияларының кинетикалық сипаттамалары келтірілді. 3,68 және 4,66 эВ энергия кванттарымен қоздырғанда сәйкесінше 18 және 26 мкс бойы бәсеңдейтін люминесценция орын алатыны көрсетілді. Бәсеңдеу кинетикаларындағы айырмашылықтар рұқсат етілмейтін зонаның енінен көп және аз болуы әр түрлі қозу процестерінің басталуымен түсіндірілді.

V.M.Lisitsyn, Zh.T.Karipbayev, A.K.Dauletbekova, I.A.Tupitsyna

Kinetics of pulsed luminescence ZnWO₄ crystals

Kinetic characteristics of luminescence are investigated in zinc tungstate. It is shown that the excitation quanta with energy of 4.66 eV and 3.68 eV leads to the initiation of the luminescence with decay time 18 ms and 26 ms, respectively. The difference decay kinetics explained by the fact that photons with energies less than and greater than the band gap are initiated different excitation processes.

References

- 1 Atroshchenko L.V., Burachas S.F., Galchinetsky L.P. et al. *Scintillator crystals and detectors of ionizing radiation on their basis*, Kiev: Naukova dumka, 1998, 310 p.
- 2 Lisitsyn V.M., Valiyev D.T., Lisitsyna L.A., Tupitsyna I.A., Polisadova E.F., Oleshko V.I. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, 80, 3, p. 361–365.
- 3 Lisitsyna L.A., Lisitsyn V.M. *Physics of the Solid State*, 2013, 55, 11, p. 2297–2303.
- 4 Egranov A.V., Radjabov E.A. *Spectroscopy of oxygen and hydrogen impurity centers in alkali halide crystals*, Novosibirsk: Nauka, 1992, 160 p.
- 5 Jain V.K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, 19, 9, p. 1791.
- 6 Rebane L.A. *Proc. IFA Academy of Sciences of the Estonian SSR*, 1968, 37, p. 14.
- 7 Lisitsyn L.A., Oleshko V.I., Putintceva S.N., Lisitsyn V.M. *Optica and Spectrometry*, 2008, 105, p. 531–537.
- 8 Kolobanov V.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Zadneprovsky B.I., Potkin L.I., Zimmerer G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 486 (2002) 496.
- 9 Itoh M., Fujita N., Inabe Y., *J. Phys. Soc. Jap.* 75 (2006) 084705.
- 10 Kalinko A., Kuzmina A., Evarestov R.A. *Solid State Communications*, 2009, 149, p. 425–428.
- 11 Lisitsyn V.M., Valiev D.T., Lisitsyn L.A., Tupitsyna I., Polisadova E.F., Oleshko V.I. *Journal of Applied spectroscopy*, 2013, 80, 3, p. 373–379.
- 12 Lisitsyn V., Valiev D., Tupitsyna I., Polisadova E., Lisitsyna L., Andryuschenko L., Dubovik A., Yakubovskaya A., Vovk O. *Advanced Materials Research*, 872 (two thousand and fourteen), p. 128–133.
- 13 Lisitsyn V.M., Valiev D.T., Tupitsyna I.A., Polisadova E.F., Oleshko V.I., Lisitsyna L.A., Andryuschenko L.A., Yakubovskaya A.G., Vovk O.M. *Journal of Luminescence*, 2014, 153, p. 130–135.
- 14 Lisitsyn V.M., Karipbayev Zh.T., Lisitsyn L.A., Tupitsyna I.A., Kupchyshyn A.I. *Proceedings. Universities. Physics*, 2014, № 9/3, p. 132–136.

УДК 544.33; 544.34

Е.С.Платонова¹, В.Бучинскас², В.М.Юров³¹Карагандинский государственный технический университет;²Вильнюсский технический университет им. Гедеминаса, Литва;³Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: danilina1969@list.ru)**Некоторые вопросы теории коррозии металлов**

В работе рассмотрено современное состояние теории коррозии на основе марковских процессов. Показан и фрактальный подход в процессе роста новой фазы. Дана простая статистическая модель оценки роста новой фазы, возникающей при коррозии металла. Предложена термодинамическая модель коррозии чистых металлов. Получена формула, связывающая скорость коррозии металла с его основными свойствами. Результаты работы могут быть полезны всем, кто занимается вопросами защиты металлов от коррозии.

Ключевые слова: металл, коррозия, стохастические процессы, неравновесная термодинамика, энергия Ферми, температура плавления.

Введение

Для обеспечения гарантированного срока службы горно-шахтного, химического и нефтяного оборудования при его создании проводят испытания конструкционных материалов на коррозионную стойкость в заданных средах с учетом планируемых режимов их термообработки и сварки при изготовлении оборудования.

Вопросам коррозии металлов посвящено огромное количество работ, из которых отметим лишь работы [1–5], в которых приводится обширная библиография. Несмотря на это число работ в области теории коррозии увеличивается с ростом различных типов конструкционных металлических материалов, применяемых в разных областях промышленного производства.