

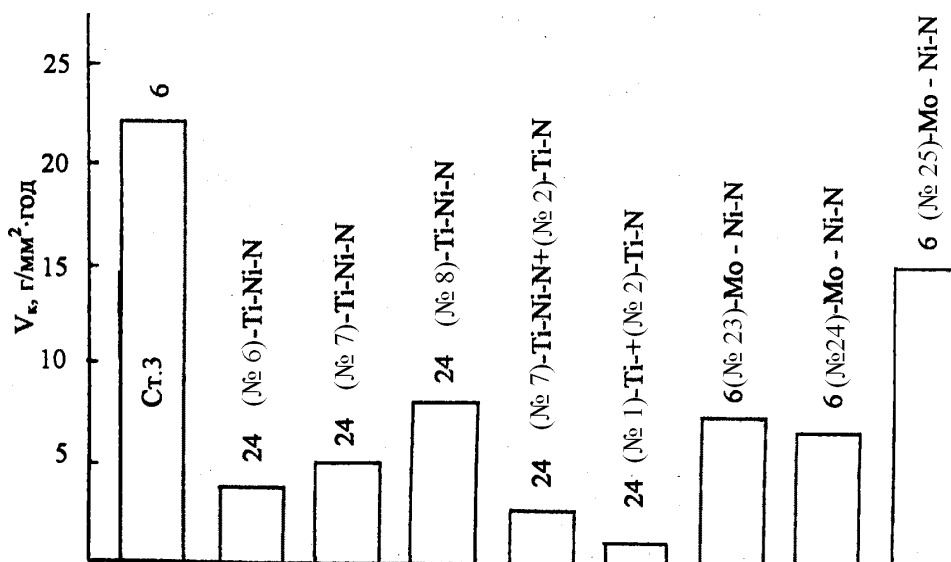


Рис. 5. Швидкість корозії зразків зі сталі Ст. 3 з композиційними і двошаровими покриттями у 5 %-му розчині H_2SO_4 . Цифрами над гістограмами вказано кількість годин випробувань

Література

1. Толлок В.Т. Вакуумно-плазмова технологія високих енергій// Вісник АН УРСР. – 1980, № 11. – С. 63-66.
2. Голубець В.М., Гасій О.Б. Вплив технологічних параметрів на деякі характеристики йонно-плазмових покриттів// Проблеми трибології. – 2004, № 1. – С. 30-34.
3. Миндюк А.К., Савицкая О.П., Бабей Ю.И. Ингибирующее действие некоторых анионов на растворение стали в серной кислоте// Физико-химическая механика материалов. – 1971, № 4. – С. 108-110.
4. Голубець В.М., Гасій О.Б. Суцільність вакуумних йонно-плазмових покриттів залежно від технологічних режимів їх нанесення// Проблеми трибології. – 2004, № 2. – С. 3-6.

УДК 535.343.2

Проф. З.П. Чорний, д-р фіз.-мат. наук; І.Б. Пірко;
доц. В.М. Салапак, канд. фіз.-мат. наук; М.В. Дячук – УкрДЛТУ

МЕХАНІЗМ ГЕНЕРАЦІЇ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ В ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ: ОДНОМІРНА МОДЕЛЬ

Запропоновано одомірну модель іонного кристала, в якій реальний кристал моделюється у вигляді ланцюга іонів. Значення структурних дефектів в такому ланцюгу мають (виконують) домішково-вакансійні диполі (ДВД). Центри забарвлення виникають внаслідок локалізації зонних електронів та дірок на ДВД і набувають структури (F_A-V_K) та (F_A-V_{KD}) -пар. При низьких температурах гранична концентрація центрів забарвлення сягає 25 % від концентрації ДВД.

Prof. Z.P. Chornij; I.B. Pirko; doc. V.M. Salapak; N.V. Dyatchouk – USUFWT

Generation mechanism of coloration centers in admixture crystals of fluorites: one-measure model

One-measure model of ion crystal has been proposed, in which real crystal is modeled in the form of ion chain. The role of structural defects in such a chain is played by admixture-vacant dipoles. Coloration centers appear due to the localization of zone electrons and holes on the admixture-vacant dipoles and take the structure (F_A-V_K) and (F_A-V_{KD}) -couples. At low temperatures the border concentration of coloration centers reaches 25 % of admixture-vacant dipoles concentration.

Механізм генерації центрів забарвлення в кристалах флюоритів, легованих неізовалентними домішками, істотно відрізняється від механізму утворення центрів забарвлення в лужно-галоїдних кристалах (ЛГК). В ЛГК центри забарвлення утворюються при розпаді автолокалізованого екситона на (F-H)-комплементарну пару [1, 2]. В легованих кристалах флюоритів центри забарвлення виникають внаслідок локалізації вільних носіїв заряду на домішково-вакансійних диполях (ДВД): при низьких температурах радіація генерує в кристалі (F_A-V_K) або (F_A-V_{KD}) – комплементарні центри [3, 4]. В даній роботі вперше в літературі в одномірній моделі (ланцюг іонів, в який вкраплені ДВД) досліджено локалізацію носіїв заряду на ДВД (утворення центрів забарвлення) та їх радіаційне руйнування (висвітлювальна дія іонізуючих променів).

1. Лужно-галоїдні кристали

Рис. 1 ілюструє ланцюговий ряд аніонів у ЛГК. При збудженні будь-якого іона квантом світла з енергією $h\nu > E_e$, де E_e – енергія збудження аніонного екситона, утворюється при низьких температурах автолокалізований екситон, радіаційний розпад якого супроводжується викидом аніона з вузла кристалічної ґратки з утворенням X_i^0 -атома, що автолокалізується в ідеальній ґратці кристала (рис. 1).

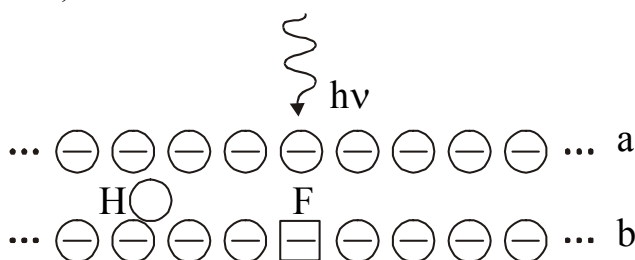
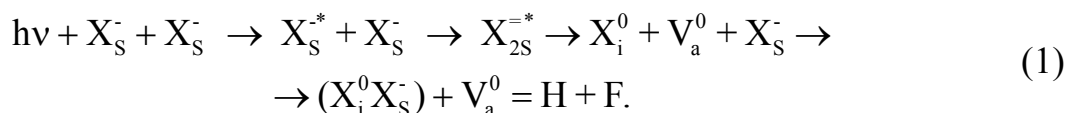
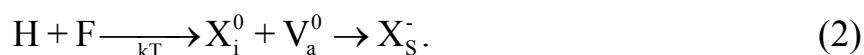


Рис. 1. Схематичне зображення утворення (F-H) пари в ЛГК

Схема цього процесу описується рівнянням:



Реакція (1) протікає як в ЛГК, так і в кристалах флюоритів. Відмінність між даними класами кристалів полягає в тому, що в флюоритах (F-H)-пари розміщуються по сусідству, що зумовлює їх тунелювання. В ЛГК Н-центри можуть віддалятися від F-центра на значні віддалі, що й обумовлює високу стабільність центрів забарвлення в даних кристалах. При нагріванні забарвлених кристалів ЛГК внаслідок мобільності Н-центрів кристал знебарвлюється:



2. Кристали ЛГК, леговані важкими металами

В кристалах ЛГК, легованих домішками, зокрема іонами ізовалентних важких металів, крім екситонного механізму (рівняння (1)), значний вклад в забарвлення дає електронно-дірковий механізм, що ілюструє рис. 2.

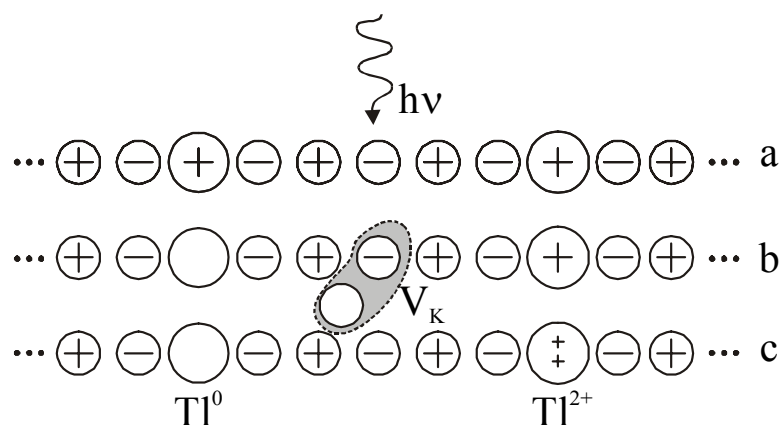
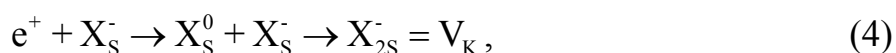


Рис. 2. Схематичне зображення утворення і структури (TI^0-V_K) і (TI^0-TI^{2+}) комплементарних пар в ЛГК

На рис. 2, а зображено ланцюг, який складається з іонів основи і в який вкраплені іони важких металів Me^+ . При опроміненні кристала квантом світла, енергія якого більша за ширину забороненої зони, в кристалі генеруються електронно-діркові пари. Домішкові Me^+ -іони виступають як центри захоплення носіїв заряду. При захопленні електрона Me^+ -іоном утворюється Me^0 -атом:



В свою чергу, дірки можуть або автолокалізуватися в регулярній кристалічній ґратці:

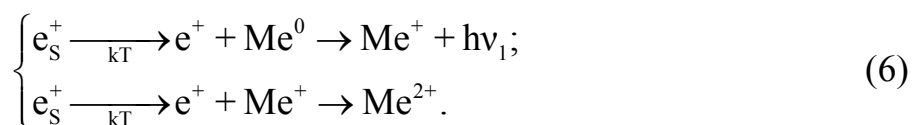


або досамолокалізуватися (горячі дірки можуть локалізуватися на чужорідних іонах):



Результати реакції (4) і (5) ілюструє рис. 2.

Якщо температура кристала вища за температуру автолокалізації дірок, дірки стають мобільними, частина їх рекомбінує з Me^0 -центрами, а частина пере захоплюється Me^+ -іонами, тобто протікають реакції за схемою:



В результаті протікання реакцій (6) спостерігається часткове знебарвлення кристала. При подальшому нагріванні кристала настає його повне знебарвлення:



В результаті сумісного протікання реакцій (3) і (5) (генерація центрів забарвлення) та (6), (7) (висвітлювальна дія іонізуючих променів) настає динамічна рівновага між концентрацією центрів забарвлення та концентрацією домішкових іонів (стадія насичення забарвлення кристала).

3. Кристали флюоритів, леговані лужними металами або киснем

Іони лужного металу і кисню входять у ґратку флюорита у вигляді ДВД [5, 6]. Центри забарвлення виникають внаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД [6, 8]. Механізм генерації центрів забарвлення при низьких температурах протікає за схемою:



Ізольовані невзаємодіючі ДВД

На рис. 3 зображено ДВД, який вкраплено в ланцюг іонів основи (вакансія володіє надлишковим додатнім зарядом, домішка – від'ємним зарядом).

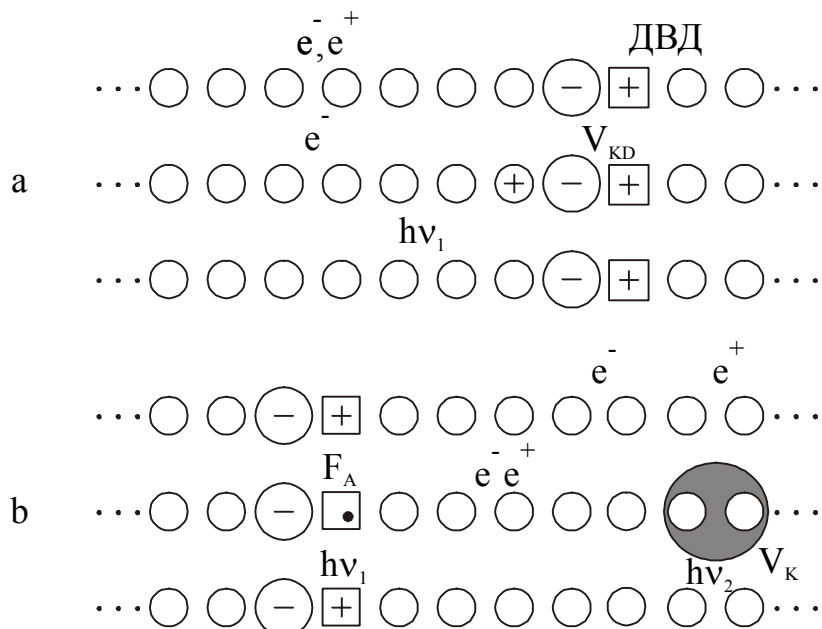
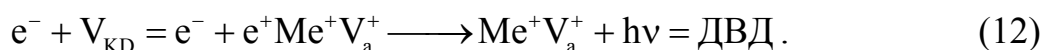
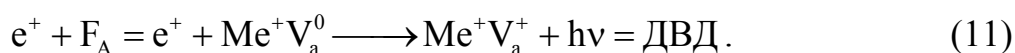


Рис. 3. Схематичне зображення виникнення (F_A-V_K) -комплементарних пар та їх руйнування в кристалах флюоритів

Якщо під дією радіації в іонному ланцюгу утворюється електронно-діркова пара, то результат її взаємодії з електричним диполем залежить від топології розміщення електронно-діркової пари відносно найближчого ДВД. У випадку, коли ланцюг іонів, в якому генерується електронно-діркова пара, обмежений по довжині домішковим іоном (рис. 3 а), то має місце захоплення дірки ДВД з утворенням V_{KD} -центра (10). Вільний електрон рекомбінує на V_{KD} -центрах і зруйнований радіацією ДВД відновлюється (12).

По-іншому протікають процеси, коли ланцюг обмежений по довжині аніонною вакансією. В цьому випадку (рис. 3 б) розпад електронно-діркової пари відбувається наступним чином: зонний електрон локалізується на ДВД з утворенням F_A -центра (8), а дірка автолокалізується (4). Виникає (F_A-V_K) -комплементарна пара. (F_A-V_K) -центри зникають (радіаційне висвічування),

якщо в іонному ланцюгу, обмеженому по довжині F_A і V_{KD} -центром, радіація генерує електронно-діркову пару. Висвітлювальна дія зумовлена рекомбінацією мобільної дірки з F_A -центром, а електрона – з V_{KD} -центром (11) і (12). В результаті сумісного перебігу реакцій (8) і (9) (генерація центрів забарвлення) і (11), (12) (висвітлювальна дія) встановлюється динамічна рівновага між концентрацією центрів забарвлення і ДВД.

Взаємодіючі диполі

На рис. 4 зображено ділянку іонного ланцюга, обмеженого по довжині ДВД. Якщо в такому ланцюгу радіація створює електронно-діркову пару, то результат розпаду електронно-діркової пари залежить від просторової орієнтації $\vec{P}_e$ дипольного моменту ДВД. В тому випадку, коли $\vec{P}_e$ обидвох диполів паралельні, розпад електронно-діркової пари супроводжується виникненням (F_A-V_{KD}) -центрів (рис. 4 а).

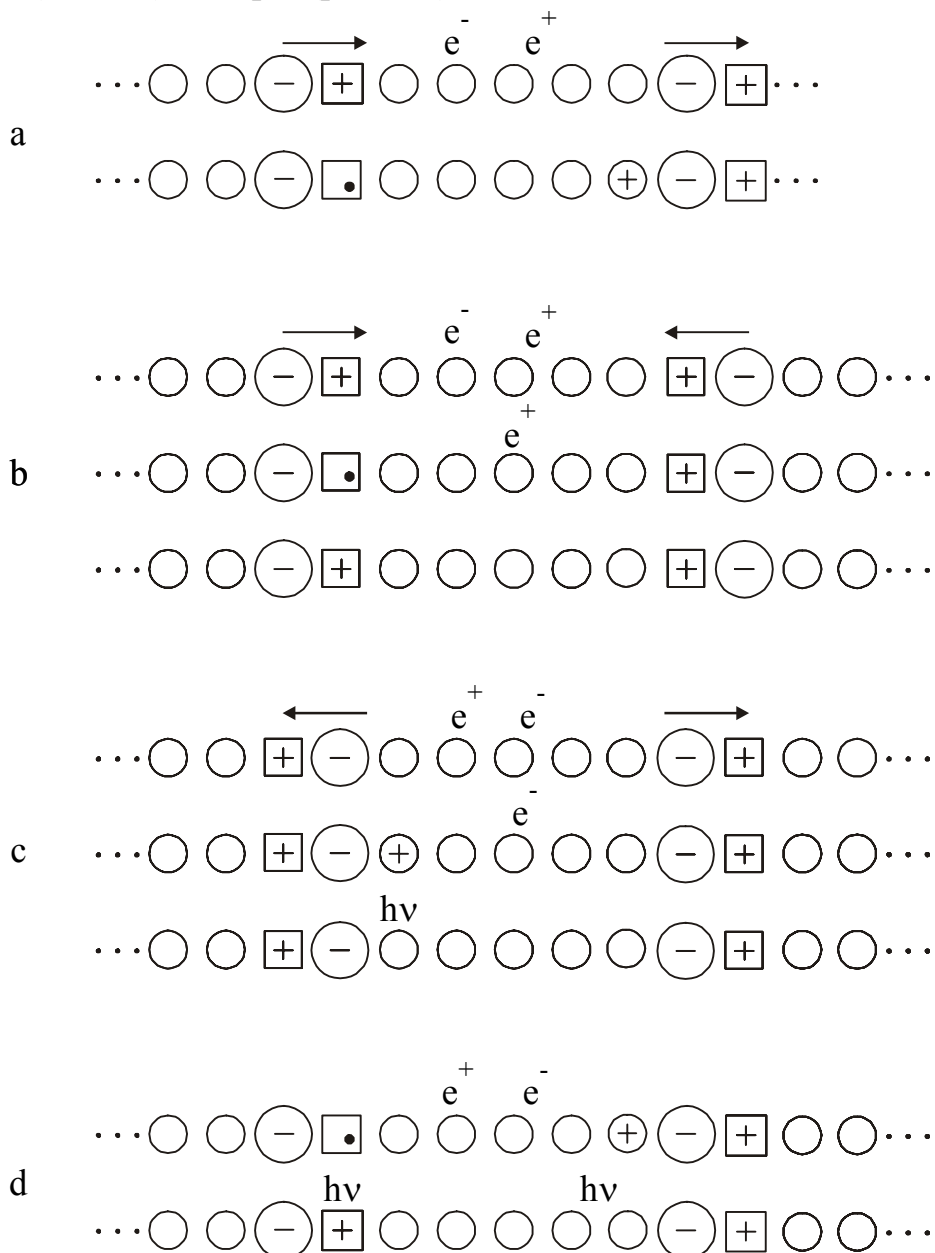


Рис. 4. Схематичне зображення генерації центрів забарвлення та рекомбінаційних процесів в іонному ланцюгу з двома взаємодіючими диполями

Якщо $\vec{P}_e$ ДВД антипаралельні, то розпад електронно-діркової пари відбувається шляхом рекомбінації без утворення нових центрів забарвлення (рис. 4 b і 4 c). У випадку, коли довжину ланцюга обмежують активаторні центри забарвлення, то анігіляція електронно-діркової пари відбувається внаслідок рекомбінації носіїв заряду на центрах забарвлення і зруйновані радіацією диполі відновлюються (рис. 4 d). Внаслідок протікання реакції, яка зображена на рис. 4 d, гранична концентрація центрів забарвлення на стадії насичення не перевищує 25 % від початкової концентрації ДВД.

Автолокалізовані дірки і парно взаємодіючі диполі

Схеми, що наведено на рис. 4, ілюструють радіаційні процеси, що протікають в іонних ланцюгах за умови, коли дірки є мобільними. При низьких температурах дірки автолокалізуються, тому додатково виникають (F_A – V_K) – комплементарні центри забарвлення. Рис. 5 ілюструє можливі варіанти просторового розміщення V_K – центрів відносно бідиполя.

Оскільки в утворенні (F_A – V_K) – пари бере безпосередню участь тільки один із двох ДВД, то генерація центрів забарвлення протікає за схемою, описаною в параграфі 3.1. Відмінність спостерігається при термічному знебарвленні кристала. В ланцюгах з монодиполями повне знебарвлення кристала настає при температурі делокалізації дірок (мобільні дірки рекомбінують на F_A -центрах). В ланцюгах з бідиполями в тих випадках, коли V_K -центри розміщені просторово між диполями, частина мобільних дірок захоплюється на ДВД з утворенням V_{KD} -центрів. В цьому випадку знебарвлення кристала проходить двостадійно: перша стадія знебарвлення (зменшення оптичної густини до 75-90 % від початкової) настає при температурі делокалізації дірок, друга стадія спостерігається при термоіндукованому розпаді V_{KD} -центрів.

Іонні ланцюги з n диполями

Розглянемо механізм генерації центрів забарвлення в іонних ланцюгах, в які вкраплені більше двох взаємодіючих між собою диполів. Розпад електронно-діркових пар у таких ланцюгах протікає за схемою, що і в ланцюгах з бідиполями (параграф 3.2). Однак в міру нагромадження центрів забарвлення виникають ділянки ланцюга, які відрізняються від вище розглянутих тим, що в одному із вузлів ланцюга знаходиться замість ДВД центр забарвлення. Ділянки таких ланцюгів та перебіг у них рекомбінаційних процесів ілюструє рис. 5.

Як видно з рис. 6, розпад електронно-діркової пари відбувається без руйнування існуючого центра забарвлення. Можлива тільки зміна топології центра забарвлення – його перескок на сусідній ДВД (рис. 6 a і 6 b). Внаслідок таких перескоків генетично пов'язані між собою F_A і V_{KD} -центри стають просторово розділеними, а отже, їх рекомбінаційна взаємодія проходитиме за бімолекулярним законом.

V_K -центри в іонних ланцюгах з n диполями

Специфіка генерації V_K -центрів в ланцюгах, що містять n диполів, полягає в тому, що в такому ланцюгу кожний створений V_K -центр обмежений з одного боку F_A – центром, а з іншого – ДВД. При такій топології розміщення

V_K -центра мобільна дірка може як рекомбінувати з F_A -центром, так і захоплюватися ДВД. При високих концентраціях ДВД у кристалі ймовірність протікання обидвох процесів співмірна.

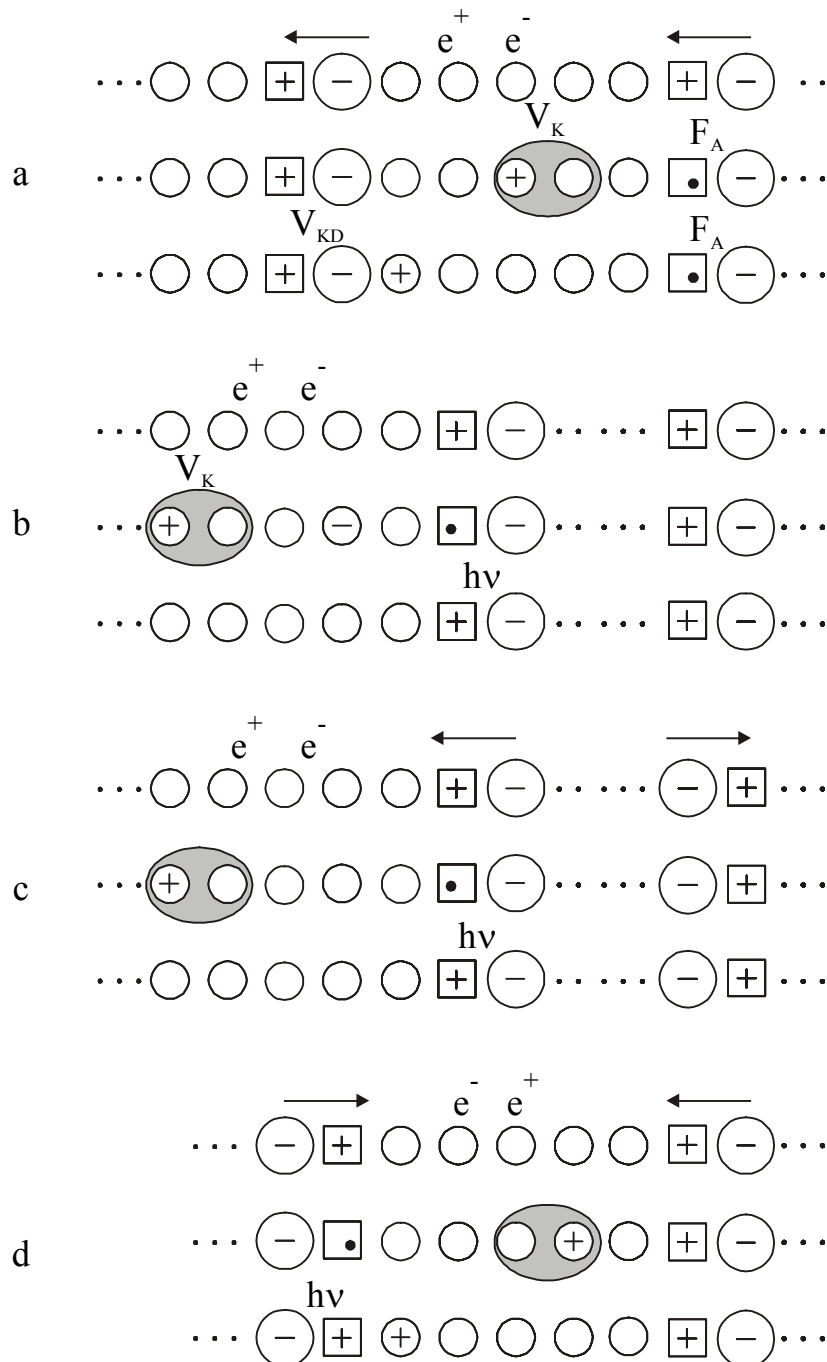


Рис. 5. Схематичне зображення генерації (F_A-V_K) -пар та термоіндукованих діркових процесів

Вплив ротації диполів на ефективність генерації центрів забарвлення

Процеси, розглянуті у попередніх підрозділах, протікають в іонних ланцюгах при низьких температурах, коли ротація диполів заморожена. При температурах $T > T_r$, де T_r -температура реорієнтації диполя, має місце просторова перереорієнтація диполів в електростатичному полі, створеному носіями зарядів: електричний момент диполя орієнтується в напрямі поля. За таких умов із усіх можливих просторових орієнтацій ДВД, наведених на рис. 4,

реалізується тільки випадок, наведений на рис. 4 а. Внаслідок просторової перереорієнтації ДВД ефективність генерації центрів забарвлення зростає – на стадії насичення забарвлення кристала гранична концентрація центрів забарвлення сягає 50 % від початкової концентрації ДВД. В іонних ланцюгах, які містять n диполів, при $T > T_r$ радіація генерує просторово розділені центри забарвлення і гранична концентрація центрів забарвлення сягає 33 % від концентрації ДВД.

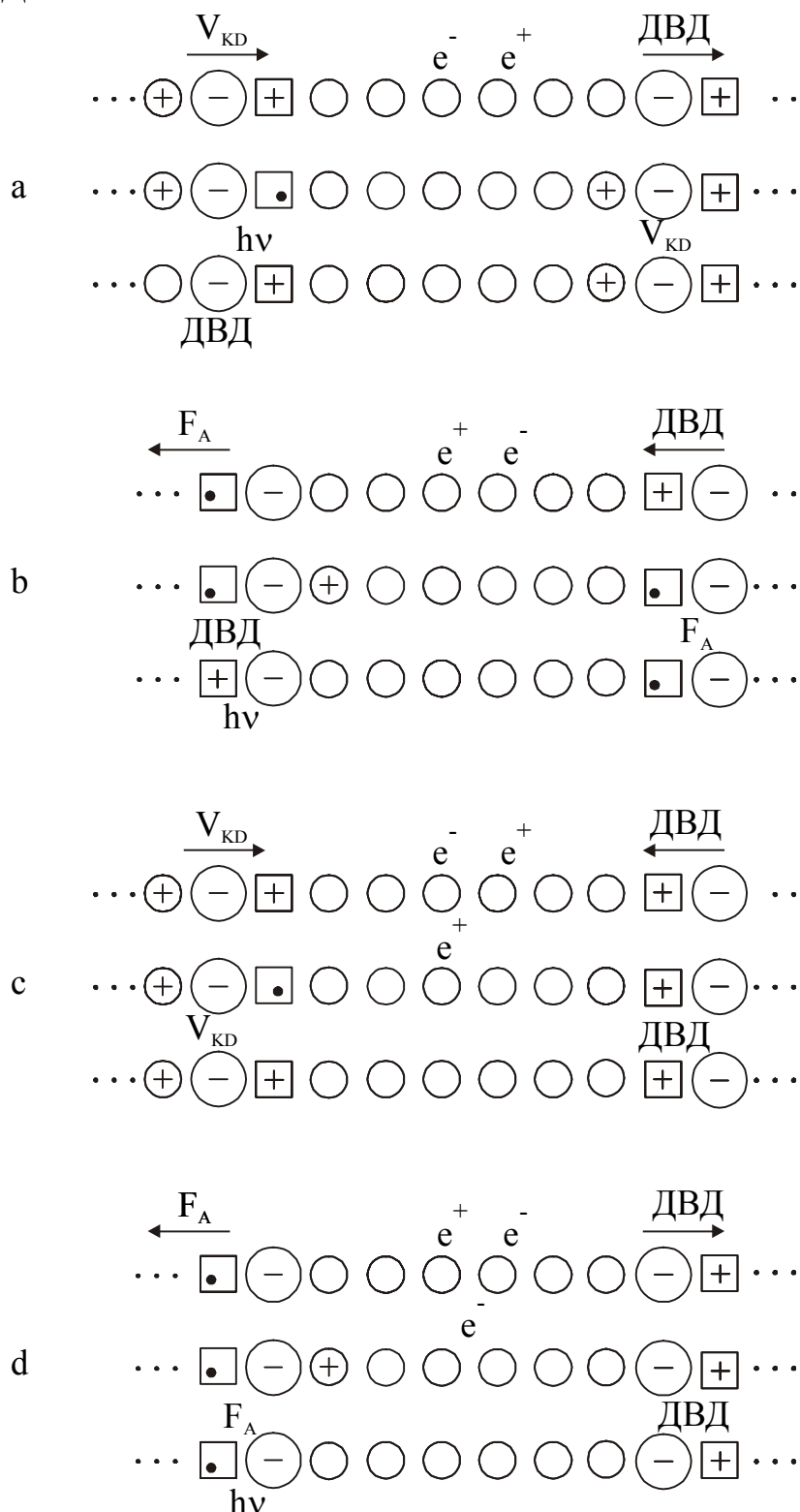


Рис. 6. Схематичне зображення рекомбінаційних процесів в іонному ланцюгу: центр забарвлення – ДВД

4. Релаксація просторового заряду в радіаційно забарвлених кристалах флюоритів

До опромінення кристала радіацією заряджені точкові дефекти (Me^+ -іони і V_a^+ -вакансії) розташовувалися по-сусідству, утворюючи ДВД – локальний спосіб компенсації електричного заряду. При опроміненні кристалів радіацією, внаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД в ґратці кристала, утворюються просторово розділені електрично заряджені F_A і V_{KD} -центри. Таким чином, в результаті опромінення кристала відбувається перехід від локального до об'ємного способу компенсації електричного заряду. Зворотній перехід від просторового до локального способу компенсації можна досягнути при нагріванні кристала. Цей перехід відбувається шляхом обміну між дірковим і електронними центрами забарвлення мобільними дірками або вакансіями. Джерелом таких заряджених носіїв виступають V_{KD} -центри. Як видно з рис. 3 а, V_{KD} -центр має структуру $e^+ \text{Me}^+ \text{V}_a^+$. Енергія термічної дисоціації даного комплексного дефекту виражається формулою:

$$E_d = E_0 + \frac{1}{4} E_{зв}, \quad (13)$$

де: E_0 – енергія активації міграції дефекта в ідеальній ґратці кристала; $E_{зв}$ – енергія кулонівської взаємодії дефекта з домішковим іоном. Рис. 7 ілюструє процеси, пов'язані з термодисоціацією V_K -центра – відщеплення дефекта від V_{KD} та його подальше захоплення V_K -центром.

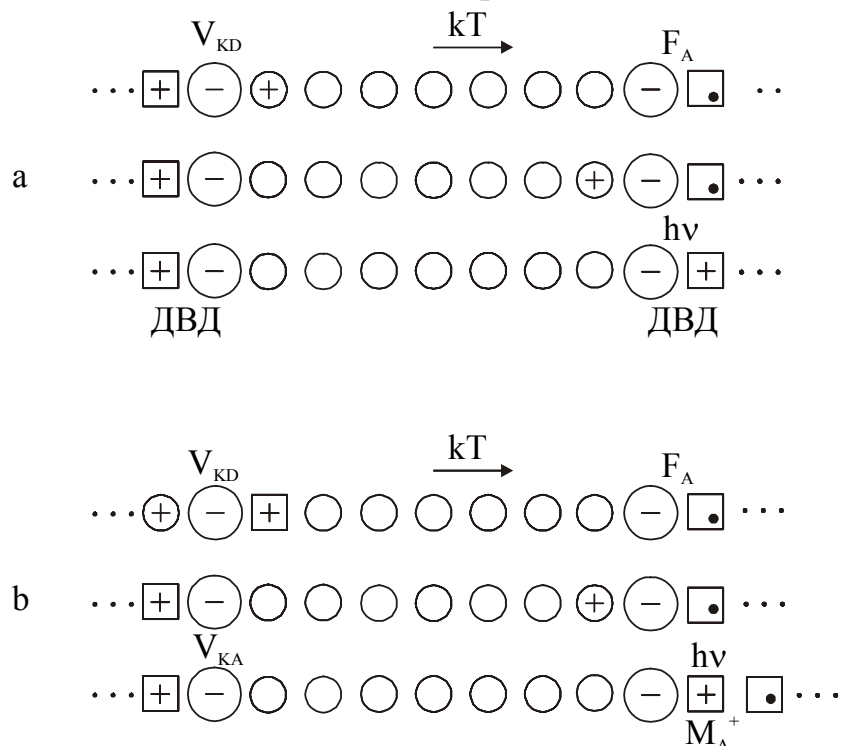
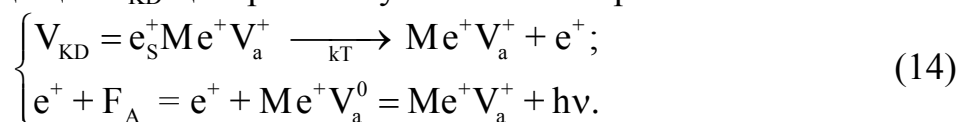
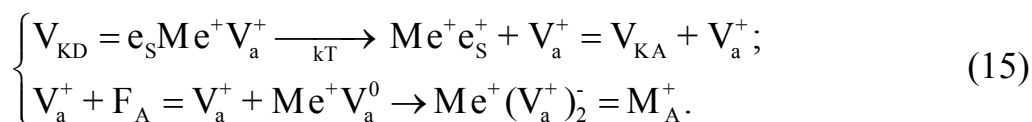


Рис. 7. Схематичне зображення термоіндукованої анігіляції (V_{KD} - F_A)-центрів

Термодисоціація V_{KD} -центрів описується такими рівняннями:





Рівняння (14) і відповідно рис. 7 а відображають дірковий механізм перетворення F_A - V_{KD} -центрів у пару електронейтральних дефектів ($Me^+ V_a^+$ -диполів). Даний процес супроводжується виникненням максимумів термічного висвічування та термічної провідності. Внаслідок іонних перетворень (15) (рис. 7, б) зникнення F_A - V_{KD} – комплементарної пари супроводжується виникненням M_A^+ - V_K -центрів забарвлення.

Кількісні параметри, що характеризують процеси генерації центрів забарвлення та їх термоіндуковані перетворення в легованих кристалах флюоритів, будуть розглянуті в наступній науковій публікації.

Література

1. Стоунхем А.М. Теория дефектов в твердых телах. – М.: Мир, 1978. – 234 с.
2. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстротекущие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогенидных кристаллах. – Рига: Зинатне, 1987. – 346 с.
3. Чорний З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів дво- і тривалентних металів: Дис. ... д-ра техн. наук. – Львов: УкрДЛТУ. – 2000. – 464 с.
4. Крочук А.С., Чорний З.П., Щур Г.О., Салапак В.М., Говор М.В. Іонні термоструми в радіаційно забарвлених кристалах $SrCl_2$: $TlCl$ // УФЖ. – 1999, т.44, № 11 – С. 1428-1433.
5. Говор Н.В., Крочук А.С., Чорний З.П. Термоіндуцированые дырочные процессы в кристаллах $SrCl_2$ - Me^+ // ФТТ. – 1993, т.35, № 12, – С. 3308-3310.
6. Говор М.В., Крочук А.С., Чорний З.П., Щур Г.О. Про силу осциляторів електронних центрів забарвлення у кристалах зі структурою флюориту// УФЖ. – 1994, т.39, № 9-10. – С. 966-969.

УДК 657.1:338.46

Аспірант І.М. Бабин – Львівська КА

ЗАВДАННЯ ТА МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО ОРГАНІЗАЦІЇ УПРАВЛІНСЬКОГО ОБЛІКУ НА ПІДПРИЄМСТВАХ, ЩО НАДАЮТЬ ПЛАТНІ ПОСЛУГИ

Визначено завдання та обґрунтовано основні підходи до організації управлінського обліку на підприємствах, що надають платні послуги. Розроблено пропозиції щодо впровадження системи первинних документів для накопичення інформації, необхідної для управління та системи управлінської звітності.

Ключові слова: підприємство платних послуг, організація управлінського обліку, модель управлінського обліку, центри відповідальності, система управлінської звітності.

Doctorate I.M. Babyn – Commercial Academy of L'viv

Tasks and methodical approaches to organization of administrative account on enterprises which provide requiring payments services

In this article have substantiation basic principle to organizational accounting management on the public service establishment, have make a suggestion about accounting management's organization by means application of system of primary documents for accumulation of information, which necessary for management and system of management's accounts.

Keywords: public service establishment, organization of accounting management, model of accounting management, center of responsibility, system of management's accounts.