

5. ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ГАЛУЗІ

УДК 535.343.2

*Проф. З.П. Чорний, д-р фіз.-мат. наук; асист. І.Б. Пірко;
доц. В.М. Салапак, канд. фіз.-мат. наук; асист. М.В. Дячук –
НЛТУ України, м. Львів*

МОДЕЛЮВАННЯ РАДІАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОННИХ КРИСТАЛІВ

Загальновідомо, що радіаційну чутливість іонних матеріалів визначають дорадіаційні власні і чужорідні точкові дефекти. Радіаційна чутливість залежить від концентрації точкових дефектів, їх структури і зарядового стану. За відсутності загальної теорії радіаційного дефектоутворення класифікацію іонних кристалів за їх радіаційною чутливістю можна виконати в рамках одновимірної моделі іонного ланцюга [1]. Аналізуються також базові положення одновимірної моделі іонного кристала та її інформативність.

*Prof. Z.P. Chornij; assist. I.B. Pirko; assoc. prof. V.M. Salapak;
assist. N.V. Diachuk NUFWT of Ukraine, L'viv*

Design of radiation properties of ionic crystals

Generally known, that of ionic materials determine a radiation sensitiveness own and point bugs. A radiation sensitiveness relies on concentration of point bugs, their structure and charge state. In default of general theory of radiation the classification of ionic crystals after their radiation sensitiveness can be conducted within the framework of one-measure model of ionic chain [1]. In the given work comes into question base positions of one-measure model of ionic crystal and its informing.

1. Класифікація точкових дефектів за їх електричним зарядом

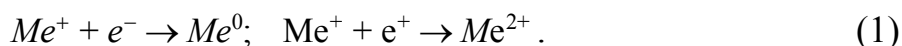
У більшості іонних кристалів радіаційне забарвлення виникає внаслідок локалізації вільних носіїв заряду на дорадіаційних точкових дефектах кристалічної ґратки [1].

Радіаційна чутливість кристалу і структура центрів забарвлення залежить від типу точкових дефектів, їх концентрації та зарядового стану. При розрахунку радіаційних процесів доцільно класифікацію точкових дефектів (D) проводити з врахуванням їх зарядового стану:

- електронейтральні точкові дефекти (D^0 -дефекти);
- електрично заряджені точкові дефекти (D^- та D^+ -дефекти);
- дефекти дипольного типу ($d=D^- D^+$) – два протилежно заряджені точкові дефекти, які розміщені у вузлах кристалічної ґратки.

1.1. Електронейтральні точкові дефекти (D^0)

Цей тип дефектів містить в себе, як правило, чужорідні іони заміщення, які є ізовалентними з іонами основи. Для ЛГК типовим D^0 -дефектом є одновалентні іони важких металів Me^+ ($Me^+=Tl^+, In^+$). Me^+ -іони виступають пас-тками як для електронів, так і для дірок і утворюють Me^0 та Me^{2+} -активаторні центри забарвлення.



У кристалах ГДМ Pb^{2+} -іони захоплюють електрони, а Eu^{2+} -іони захоплюють дірки. Чужородні Y^- галогени утворюють в кристалах MeX і MeX_2 змішані діркові центри типу $(XY)^-$ -центри.

Особливість утворення центрів забарвлення, що містять електронейтральні дефекти, полягає в тому, що за відсутності електростатичної взаємодії між дефектом і носієм заряду центри забарвлення утворюються лише у випадку, коли утворений радіацією носій заряду безпосередньо знаходиться на домішковому іоні або в першій його координаційній сфері. Тому ймовірність утворення центрів забарвлення в кристалах з D^0 -дефектами становить величину порядку $w=0,01$ при концентрації дефектів $c=0,1$ мол. %.

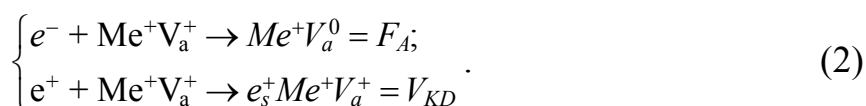
1.2. Електрично заряджені D^- і D^+ точкові дефекти

До дефектів цього типу необхідно віднести, передусім, власні структурні точкові дефекти (аніонні та катіонні вакансії, міжвузлові іони) та активаторні центри забарвлення (Me^0 і Me^{2+} -іони в ЛГК, Pb^+ і Eu^{3+} іони в ГДМ, $(XY)^-$ діркові центри в галогенідах одно- та двовалентних металів). За наявності в кристалічній ґратці заряджених точкових дефектів вільні носії заряду здійснюють дрейфовий (крім дифузійного) рух: відбувається захоплення дефектом протилежно заряджених носіїв заряду і витіснення однойменних заряджених носіїв з околу домішки. Завдяки дрейфовому руху ймовірність локалізації носіїв заряду на D^- і D^+ -дефектах на порядок вища порівняно з D^0 -дефектами і становить величину $w=0,1$.

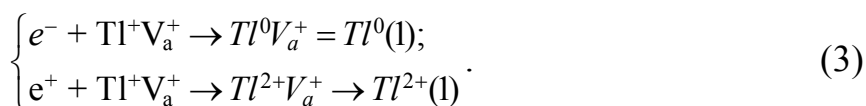
1.3. Дипольні d-дефекти

До дипольного типу точкових дефектів в ЛГК необхідно віднести бівакансії ($V_a^+V_c^-$) та $Me^{2+}V_c^-$ домішково-вакансійні комплекси. Обидва дипольні дефекти не відіграють помітної ролі в радіаційних процесах: бівакансії – через їх низьку концентрацію в кристалі, а ДВД – через відсутність в складі комплексу аніонної вакансії. У кристалах ГДМ дипольні дефекти мають структуру ДВД. За способом локалізації носіїв заряду на ДВД в кристалах флюориту дипольні дефекти можна розділити на три класи:

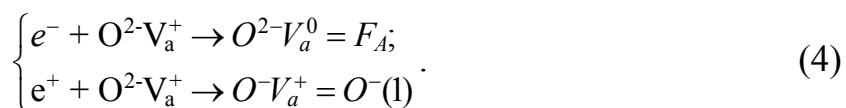
1. Домішково-вакансійні диполі $Me^+V_a^+$ ($Me=Li^+, Na^+, K^+$). У цьому класі ДВД електрон локалізується на аніонній вакансії, а дірка – в першій координаційній сфері домішкового іона. При опроміненні в кристалі утворюються (F_A-V_{KD}) -комплементарні пари:



2. Домішково-вакансійні комплекси, до складу яких входять одновалентний іон важкого металу і вакансія типу $Tl^+V_a^+$. У таких диполях носії заряду локалізуються на іоні металу з утворенням $(Tl^0(1)-Tl^{2+}(1))$ – комплексних пар:



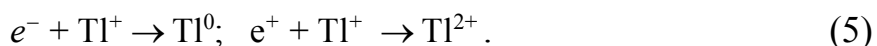
3. Киснево-вакансійні комплекси в кристалах фторидів лужних земель – $O^{2-}V_a^+$ -диполі. При захопленні носіїв заряду даними диполями електрон локалізується на аніонній вакансії, а дірка – на кисневому іоні. Утворюються ($F_A-O - (1)$) пари:



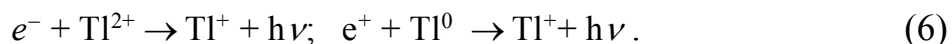
Через те, що величина монополь-дипольної взаємодії (взаємодії між носієм заряду і електричним диполем) менша порівняно з величиною монополь-монопольної взаємодії (взаємодії між носієм заряду і зарядженим дефектом), то імовірність захоплення носіїв заряду диполем є меншою порівняно із зарядженим дефектом і становить величину $0,01 < w < 0,1$.

2. Одновимірна модель радіаційних процесів в іонних кристалах. Обґрунтування моделі

Радіаційне дефектоутворення в іонних кристалах не порушує принципу електронейтральності кристала в цілому. Створені радіацією електронні та діркові пари генетично пов'язані між собою: утворюються комплементарна пара центрів забарвлення. Виникнення кожної комплементарної пари центрів забарвлення можна розглядати як результат зміни зарядового стану пари дорадіаційних дефектів внаслідок локалізації на них носіїв заряду. На рис. 1, а схематично зображено кристалічну ґратку ЛГК, леговану талієм. Якщо в околі домішкового іона під дією радіації виникне електронно-діркова пара, то вона може релаксувати шляхом рекомбінації ($e^- + e_s^+ \rightarrow h\nu$). у ненарушеній ґратці кристала внаслідок локалізації носіїв заряду на домішкових іонах з утворенням (Tl^0-Tl^{2+})-комплементарної пари центрів забарвлення:



Tl^0 -центр володіє надлишковим зарядом відносно ґратки, Tl^{2+} -іон – додатнім зарядом. Якщо тепер в околі (Tl^0-Tl^{2+})-пари під дією радіації виникає електронно-діркова пара, то активаторні центри забарвлення відіграють роль центрів рекомбінації:



Внаслідок протікання реакції (6) в ґратці кристала зникає (Tl^0-Tl^{2+})-комплементарна пара і відповідно відновлюється пара (Tl^+-Tl^+)-іонів. Отже, реакція (5) описує механізм генерації центрів забарвлення, реакція (6) описує висвітлювальну дію іонізуючої радіації. Оскільки під дією радіації електронно-діркова пара з однаковою ймовірністю може виникнути в будь-якому із вузлі кристалічної ґратки, а величина розльоту в електронно-дірковій парі (відстань між електроном і діркою) може змінюватися в широких межах залежно від величини енергії електронного збудження кристалічної ґратки, то топологія розміщення носіїв заряду відносно точкових дефектів кристалічної ґратки є невизначеною.

Як і у випадку з точковими дефектами, класифікацію іонних ланцюгів доцільно виконати, беручи за основу зарядовий стан точкового дефекта відносно кристалічної ґратки. Отже, окремо необхідно виділити ланцюги типу D^0-D^0 , D^--D^+ , $d-d$ (по всій довжині ланцюга розміщені іони основи, а в кінці ланцюга розміщені однойменні точкові дефекти) і ланцюги типу D^0-D^+ , D^0-D^- , D^0-d , D^--d , D^+-d , в кінці яких містяться точкові дефекти, зарядовий стан яких є відмінний. На рис. 2. наведено зразки іонних ланцюгів в легованих кристалах до опромінення (верхній ряд) і після опромінення (нижній ряд). Найпростіша схема радіаційних перетворень реалізується в ЛПК, легованих одновалентними важкими металами, наприклад, талієм). Іони утворюють пастки як для електронів, так і для дірок. У цьому випадку $D^0=TI^+$, $D^-=TI^0$, $D^+=TI^{2+}$.

Складніше протікають радіаційні процеси в кристалах флюоритів, які містять домішково-вакансійні диполі. У такому випадку носії заряду можуть локалізуватися як на вакансіях, так і на домішкових іонах або в їх околі.

3. Одновимірна модель радіаційного дефектоутворення.

Інформативність моделі

Під дією іонізуючої радіації в іонному ланцюгу утворюються високоенергетичні електричні збудження, розпад яких супроводжується виникненням ланцюга електронно-діркової пари. Релаксація електронно-діркової пари в іонному ланцюгу може відбуватися за рахунок рекомбінаційних процесів (як в самому ланцюгу, так і на точкових дефектах, так і за рахунок захоплення носіїв заряду просторово розділеними точковими дефектами (генерація центрів забарвлення). Вклад кожного з цих процесів залежить від розподілу електричного потенціалу вздовж іонного ланцюга. На рис. 3 наведено просторову зміну електричного потенціалу для носіїв заряду залежно від електричного заряду точкових дефектів. Як видно з рисунків, в електричному полі, зображеному на рис. 3; а, с і е, існує висока ймовірність захоплення носіїв заряду на дефектах, а отже, необхідно очікувати високу радіаційну чутливість кристалів. В усіх інших випадках електрони і дірки по чергово захоплюються на одному із точкових дефектів, і кристал не забарвлюється. У схемах, наведених на рис. 3, не враховано електростатичну взаємодію між електроном і діркою. Кожен із носіїв заряду (наприклад, електрон), здійснює дрейфовий рух в сумарному полі, створеному трьома точковими зарядами (двома точковими дефектами та діркою). Залежно від топології розміщення електрона, дірки і точкових дефектів електрон і дірка можуть або рекомбінувати, або утворити пару центрів забарвлення. Розрахунок вкладу кожного із даних каналів в сумарну релаксацію базується на таких вихідних положеннях:

1. Характер електронних збуджень, структура центрів забарвлення та механізм їх генерації в іонному ланцюгу і в кристалічній ґратці ідентичні.

2. Високоенергетичні електронні збудження, які генерує радіація, можуть з однаковою ймовірністю утворюватися в будь-якому вузлі (іонів основи) ланцюга.

3. Розпад високоенергетичних збуджень на електронно-діркову пару відбувається внаслідок вильоту електрона з аніонів основи. Розміщення дірки

в іонному ланцюгу при вильоті електрона залишається незмінним, що обумовлено великою ефективною масою дірки в ЛГК та ГДМ (здатність дірки до автолокалізації).

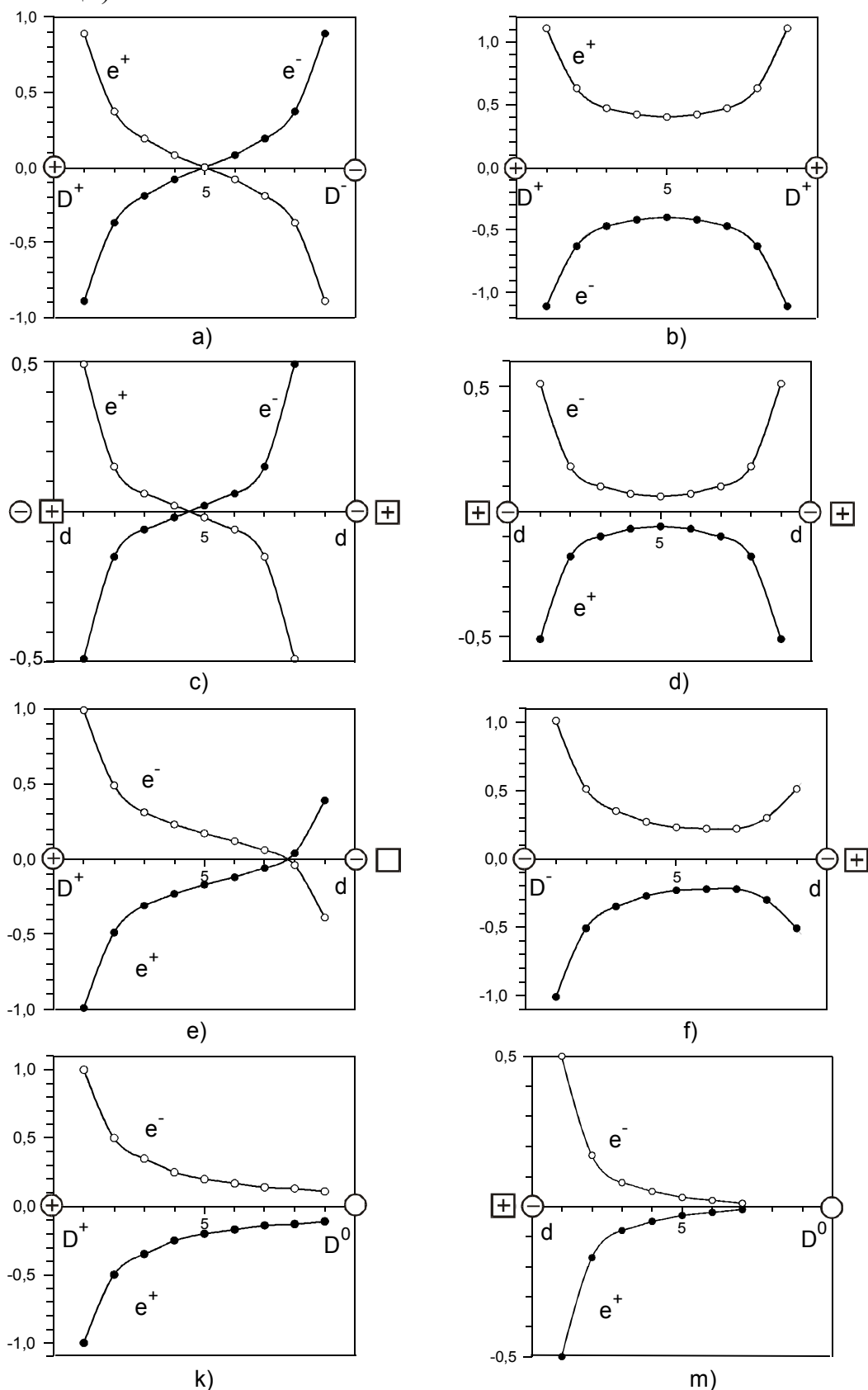


Рис. 3. Розподіл електричного потенціалу вздовж іонного ланцюга для носіїв заряду (електрона та дірки) залежно від електричного заряду точкових дефектів. Довжина іонного ланцюга $l=10$ а, де a – параметр ґратки

4. Електрон, який вилітає з аніона при розпаді електронного збудження, з однаковою ймовірністю може опинитися в будь-якому із вузлів іонного ланцюга.

5. Електрон та дірка, які утворилися при розпаді високоенергетичних збуджень, мають кінетичну енергію недостатню, щоб вийти за межі фрагменту іонного ланцюга (перебороти потенціальні бар'єри точкового дефекта, який розміщений на кінці ланцюга).

Розрахунки проводяться таким чином. Позначимо через n число іонів основи, які входять до складу іонного ланцюга. Довжина ланцюга становить na , де a – параметр кристалічної ґратки. Очевидно, що $1/n \propto \sqrt[3]{c}$ де c – концентрація точкових дефектів (домішкових іонів). У розрахунках концентрація домішкових іонів змінювалася в межах від 0,01 до 0,5 мол. %, а отже, n змінювалося в межах від 6 до 21.

В іонному ланцюгу довжиною $l=na$ існує n^2 способів розташування електрона та дірки. Для кожного із них проводилися розрахунки способу релаксації електронно-діркової пари. Визначалося число електронно-діркових пар, які зникають на просторово-розділених точкових дефектах (n_1) і внаслідок захоплення носіїв заряду одним і тим же точковим дефектом (n_2), а також релаксацію електронно-діркової пари на одному із вузлів іонного ланцюга (n_3) ($n_1+n_2+n_3=n^2$).

Висновки

Розрахунки, наведені в роботі, дали змогу визначити ймовірність рекомбінації електронно-діркової пари тим чи іншим способом, а отже, розраховувати:

- ймовірність утворення комплементарної пари центрів забарвлення;
- ймовірність утворення активаторного свічення та його енергетичний вихід;
- енергію, яка затрачається для створення однієї пари центрів забарвлення;
- граничну концентрацію центрів забарвлення, які утворюються в кристалі.
- вплив концентрації точкових дефектів і температури на ефективність забарвлення кристала.

Література

1. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. Механізм генерації центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2005, вип. 15.1. – С. 298-307.
2. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. Генерація центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2005, вип. 15.1. – С. 170-174.
3. Чорній З.П., С.І. Качан, Пірко І.Б., Салапак В.М. Релаксація електрично заряджених центрів забарвлення в кристалах флюоритів. Одновимірна модель// Вісник НУ "Львівська політехніка" "Електроніка". – 2005, № 532. – С. 90-98.
4. Чорній З.П., А.Д. Кульчицький, Пірко І.Б., Белянінова Н.П. Рекомбінаційні процеси та термоіндуковані перетворення центрів забарвлення в кристалах флюоритів. Одновимірна модель// Наукові записки: Наук.-техн. зб. – Львів: Українська АД. – 2005, вип. 8. – С. 58-63.
5. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М. Вплив домішкових аніонів на ефективність генерації центрів забарвлення в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$. Одновимірна модель// Наук. вісник НЛТУ України: Зб. наук.-техн. праць. – Львів: НЛТУУ. – 2006, вип. 16.2. – С. 112-118.