

3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ ЛІСОВИРОБНИЧОГО КОМПЛЕКСУ

УДК 535.343.2

Проф. З.П. Чорний, д-р фіз.-мат. наук;

доц. В.М. Салапак, канд. фіз.-мат. наук – НЛТУ України, м. Львів

РАДІАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ПОВТОРНО ОПРОМІНЕНИХ КРИСТА- ЛАХ ФЛЮОРИТІВ, ЛЕГОВАНИХ ЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ

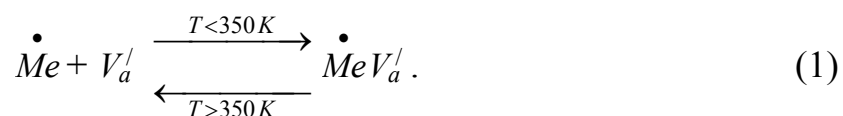
В одномірній моделі розраховано параметри радіаційної чутливості повторно опроміненіх кристалів флюоритів, легОВАНИХ лужними металами. Визначено граничні концентрації центрів забарвлення залежно від концентрації домішки лужного металу в кристалі флюориту.

Ключові слова: кристали, центри забарвлення, радіація.

Вступ. У роботах [1, 2] ми встановили, що кристалам галогенідів дво-валентних металів з точковими дефектами дипольного типу притаманний ефект радіаційної пам'яті: оптично знебарвлені і потім повторно опромінені кристали зберігають інформацію про попереднє опромінення. Зазвичай ефект радіаційної пам'яті проявляється в тому, що повторно опромінені кристали мають більш високу радіаційну чутливість до опромінення і в них виникають нові центри забарвлення, що не генеруються при першому опроміненні кристала радіацією.

Структура точкових дефектів у кристалах $\text{MeF}_2\text{-Me}^+$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Me}^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$). Загальновідомо [3-4], що іони лужних металів входять у ґратку кристала флюориту у вигляді іонів заміщення. Компенсація надлишкового від'ємного відносно ґратки заряду здійснюють аніонні вакансії. Згідно з дослідженнями струмів ТСД [5-6], за температур $T > 350 \text{ K}$ компенсація має просторовий характер. Кристал містить $\text{Me}^\bullet$ іони, розташовані в катіонних вузлах ґратки і мобільні аніонні вакансії V_a' . За температур $T < 350 \text{ K}$, внаслідок кулонівського притягання між $\text{Me}^\bullet$ і V_a' дефектами, аніонна вакансія розташовується в околі домішкового іона, утворюючи домішково-вакансійний диполь (ДВД) типу $\text{Me}^\bullet V_a'$. У ДВД аніонна вакансія здійснює лише ротаційний рух в околі домішкового іона (здійснює перескоки по восьми еквівалентних відносно $\text{Me}^\bullet$ -іона позиціях). За температур $T < 150 \text{ K}$ аніонні вакансії заморожені в ґратці кристала.

Описані вище іонні процеси схематично можна зобразити у вигляді такої реакції:



Отже, за температур порядку $T \sim 350 \text{ K}$, у кристалах флюоритів відбувається перехід від просторового способу компенсації електричних зарядів

($\dot{Me}$ і V_a' дефекти) до локального способу компенсації заряду ($\dot{Me}V_a'$ асоціати). Для перебігу реакції (1) потрібна енергія термічної активації:

$$E_d(1) = E_0 + \frac{1}{2} E_{36}, \quad (2)$$

де: $E_d(1)$ – енергія термодисоціації диполя $\dot{Me}V_a'$; E_0 – енергія активації міграції аніонної вакансії V_a' ; E_{36} – енергія кулонівської взаємодії між $\dot{Me}$ -іоном і V_a' -вакансією в диполі $\dot{Me}V_a'$.

У першому наближенні $E_0 \approx E_r$, де E_r – енергія активації ротаційного руху аніонної вакансії в околі $\dot{Me}$ -іона. З урахуванням рівняння (2) можна записати рівняння:

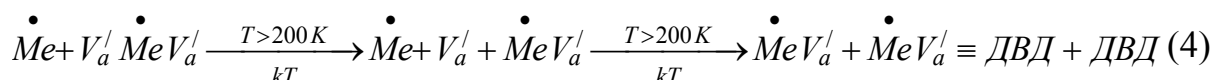
$$T_d(1) = T_r + \Delta T, \quad (3)$$

де $T_d(1)$ – температура термічної дисоціації диполя $\dot{Me}V_a'$; T_r – температура релаксації диполів (реорієнтації ДВД); ΔT – величина різниці між температурою термодисоціації диполів та температурою їх ротації.

Зокрема для кристалів CaF_2-Na : $E_d \approx 1,0$ eB, $E_0 \approx E_r \approx 0,5$ eB, $E_{36} \approx 1$ eB, $T_d \approx 350$ K, $T_r \approx 150$ K, $\Delta T \approx 200$ K.

У роботі [1], в якій відкритий ефект радіаційної пам'яті, встановлено, що цей ефект пов'язаний з наявністю в знебарвленому кристалі термічно нерівноважних з іонною ґраткою кристала просторово розділених структурних дефектів $\dot{Me}$ і $V_a' \dot{Me}V_a'$.

Під час нагрівання повторно забарвленого кристала внаслідок обміну вакансією між $V_a' \dot{Me}V_a'$ і $\dot{Me}$ дефектами у ґратці кристала відновлюються дефекти дипольного типу: відбувається термоактиваційний перехід від просторового розташування заряджених дефектів у ґратці кристала до локального способу:



Енергія активації цього процесу визначається такою формулою:

$$E_d(2) = E_0 + \frac{1}{4} E_{36}, \quad (5)$$

де $E_d(2)$ – температура термодисоціації $V_a' \dot{Me}V_a'$ -комплексу.

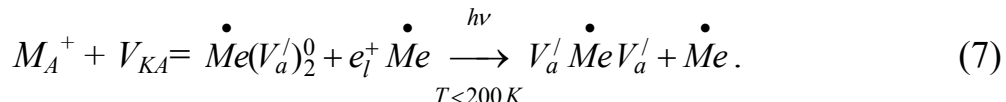
А, відповідно, температуру термодисоціації комплексу $V_a' \dot{Me}V_a'$ визначають рівнянням:

$$T_d(2) = T_r + \frac{1}{2} \Delta T, \quad (6)$$

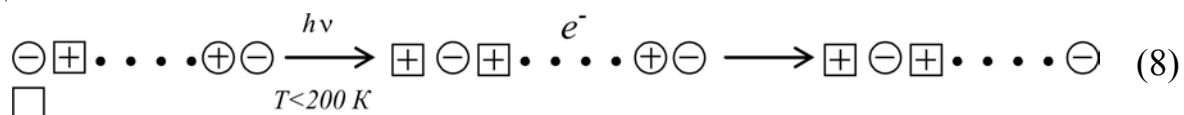
де $T_d(2)$ – температура, за якої настає термічне руйнування комплексів.

Експеримент показує, що у кристалах CaF_2-Me^+ термічна дисоціація комплексів відбувається за $T_d(2) > 200 \times 250 \text{ K}$ [7].

Утворення іонів і $V_a' \dot{Me} V_a'$ асоціатів у кристалі. $\dot{Me}$ і $V_a' \dot{Me} V_a'$ комплексні пари утворюються внаслідок оптичного підсвічування забарвлених кристалів, які містять $\{M_A^+ - V_{KA}\}$ -пари центрів забарвлення [1-2]:



Або з урахуванням символіки, що застосовується в моделі іонного ланцюга:



де позначено:

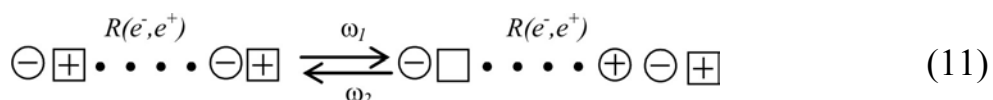
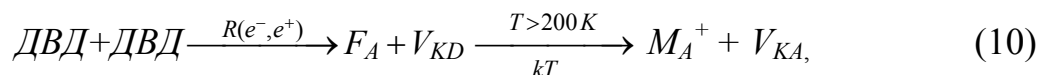
- $\ominus$ – катіон лужного металу Me^+ , розташований в катіонному вузлі ($\dot{Me}$ -іон);
- $\oplus$ – аніонна вакансія;
- $\oplus$ – дірка;
- $\oplus \ominus$ – домішково-вакансійний диполь (ДВД);
- $\square$ – F-центр (аніонна вакансія, що захопила електрон);
- $\ominus \square$ – F_A -центр (F-центр, розташований в околі домішкового іона);
- $\oplus \ominus \oplus$ – V_{KD} -центр (дірка, локалізована в околі диполя);
- $\ominus \oplus \square$ – M_A^+ -центр (бівакансія, вісь якої збігається з $[100]$ кристалографічним напрямом, що захопила зонний електрон і розташована в околі домішкового іона);

$R(e^-, e^+)$ – іонізуюче випромінювання, що генерує в кристалі (e^- , e^+) електронно-діркові пари.

Якщо знебарвлення проводити за $T > 200 \text{ K}$, то термічно нерівноважні заряджені дефекти зникають:



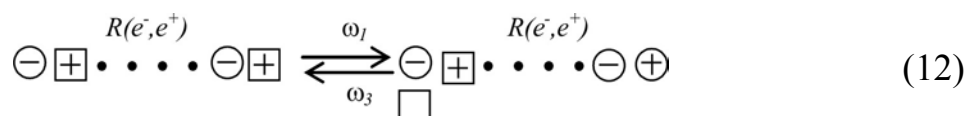
Механізм генерації центрів забарвлення. Структура центрів забарвлення у кристалах флюоритів, легованих лужними металами, залежить від температури опромінювання. Якщо кристал опромінювати за $T < 200 \text{ K}$, то в них генеруються $\{F_A - V_{KD}\}$ пари центрів забарвлення, які під час нагрівання кристала перетворюються в $\{M_A^+ - V_{KA}\}$ комплементарні пари:





де: ω_1 – імовірність утворення $\{F_A-V_{KD}\}$ -комплементарної пари центрів забарвлення внаслідок локалізації електрона та дірки на просторово розділених ДВД; ω_2 – імовірність знебарвлення $\{F_A-V_{KD}\}$ -комплементарної пари центрів забарвлення і, відповідно, відновлення пари ДВД внаслідок локалізації електрона і дірки на центрах забарвлення – висвітлювальна дія іонізуючої радіації.

Якщо кристали MeF_2-Me^+ опромінювати іонізуючою радіацією за $T > 200 K$, то $\{M_A^+-V_{KA}\}$ комплементарні пари виникають безпосередньо в процесі опромінення:



де ω_3 – імовірність знебарвлення $\{M_A^+-V_{KA}\}$ -комплементарної пари центрів забарвлення внаслідок локалізації електрона і дірки на центрах забарвлення – висвітлювальна дія іонізуючої радіації.

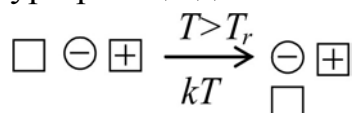
Механізм генерації центрів забарвлення під час повторного опромінення. До опромінення кристали MeF_2-Me^+ містять дефекти дипольного типу і механізм генерації центрів забарвлення в них відбувається згідно з рівнянням (11).

Знебарвлений кристал, окрім дефектів дипольного типу, містить додатково комплементарні пари дефектів $\{\dot{Me} \cdot \cdot \cdot V_a' \dot{Me} V_a'\}$, які в процесі опромінення зумовлюють виникнення нових за своєю структурою центрів забарвлення:



де: $\square \ominus \oplus$ – F_D -центр (F -центр, розташований в околі ДВД); ω_4 – імовірність генерації $\{F_D-V_{KA}\}$ -комплементарної пари центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари в іонному ланцюгу $\ominus \cdot \cdot \cdot \oplus \ominus \oplus$; ω_5 – імовірність знебарвлення $\{F_D-V_{KA}\}$ -комплементарної пари при розпаді електронно-діркової пари в іонному ланцюгу $\ominus \oplus \cdot \cdot \cdot \square \ominus \oplus$.

F_D -центр за температури ротації диполя перетворюється в M_A^+ -центр:



Саме процеси, що описуються рівнянням (13), зумовлюють виникнення ефекту радіаційної пам'яті в кристалах MeF_2-Me^+ .

Розрахунки параметрів, що характеризують радіаційну чутливість кристалів за їх повторного опромінення. У моделі іонного ланцюга ми розраховували величини, що характеризують радіаційну чутливість кристалів. Результати розрахунків наведені в табл. 1-4.

Табл. 1. Імовірність утворення центрів забарвлення (ω_1, ω_4) та їх радіаційного руйнування ($\omega_2, \omega_3, \omega_5$) внаслідок розпаду електронно-діркової пари в іонному ланцюгу

с, мол%	l	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
0,50	6 а	0,100	0,27	0,10	0,27	0,10
0,10	10 а	0,069	0,29	0,069	0,29	0,069
0,01	21 а	0,032	0,29	0,032	0,29	0,032

с – молярна концентрація іонів лужних металів в ґратці кристала; l – середня відстань між домішковими іонами; а – параметр іонного ланцюга.

Табл. 2. Концентрація точкових дефектів і центрів забарвлення на стадії насичення забарвлення кристала

[C], мол%	l	$\frac{[C]_1}{[C]_0}$	$\frac{[C_d]_1}{[C]_0}$	$\frac{[C]_2}{[C]_0}$	$\frac{[C_d]_2}{[C]_0}$
0,50	6 а	0,27	0,73	0,50	0,50
0,10	10 а	0,19	0,81	0,50	0,50
0,01	21 а	0,10	0,90	0,50	0,50

[C] – концентрація Me^+ -іонів у ґратці кристала; $[C]_0$ – концентрація пар диполів у ґратці кристала до його опромінення: $[C]_0 = \frac{1}{2} [C]$; $[C]_1$ – і $[C_d]_1$ – концентрація пар центрів забарвлення і пар ДВД після низькотемпературного опромінення, відповідно; $[C]_2$ – і $[C_d]_2$ – концентрація пар центрів забарвлення і пар ДВД після опромінення кристала в області кімнатної температури, відповідно:

$$[C]_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} [C]_0; [C_d]_1 = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} [C]_0; [C]_2 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_3} [C]_0; [C_d]_2 = \frac{\omega_3}{\omega_1 + \omega_3} [C]_0.$$

$$\text{Оскільки } \omega_1 = \omega_3, \text{ то } [C]_2 = [C_d]_2 = \frac{1}{2} [C]_0.$$

Табл. 3. Концентрація центрів забарвлення за повторного опромінення кристала (попереднє опромінення кристала відбувалося за низьких температур)

[C], мол%	l	$\frac{[F_A]_2}{[C]_0}$	$\frac{[F_d]_2}{[C]_0}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[C]_0}$	$\frac{[F_d]_2}{[M_A^+]_2}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[M_A^+]_1}$
0,50	6 а	0,19	0,19	0,38	0,50	1,4
0,10	10 а	0,15	0,15	0,30	0,50	1,6
0,01	21 а	0,093	0,093	0,19	0,50	1,9

$[F_A]_2$ – гранична концентрація F_A -центрів (стадія насичення забарвлення кристала); $[F_d]_2$ – гранична концентрація F_D -центрів; $[M_A]_2$ – гранична концентрація M_A^+ -центрів під час повторного опромінення кристала; $[M_A]_1$ – гранична концентрація M_A^+ -центрів під час першого опромінення кристала;

$$[F_A]_2 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} [C_d]_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \cdot \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} [C]_0 = \frac{\omega_1 \omega_2}{(\omega_1 + \omega_2)^2} [C]_0;$$

$$[F_d]_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} [C]_1 = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \cdot \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} [C]_0 = \frac{\omega_1 \omega_2}{(\omega_1 + \omega_2)^2} [C]_0;$$

$$[M_A^+]_2 = [F_A]_2 + [F_D]_2 = \frac{2\omega_1\omega_2}{(\omega_1 + \omega_2)^2} [C]_0;$$

$$[M_A^+]_1 = [C]_1 = \frac{\omega_1}{(\omega_1 + \omega_2)} [C]_0; \quad \frac{[M_A^+]_2}{[M_A^+]_1} = \frac{2\omega_2}{\omega_1 + \omega_2}.$$

Табл. 4. Концентрація центрів забарвлення під час повторного опромінення кристала ($T=80\text{ K}$) (попереднє опромінення кристала за $T=250\text{ K}$)

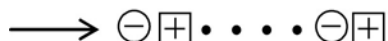
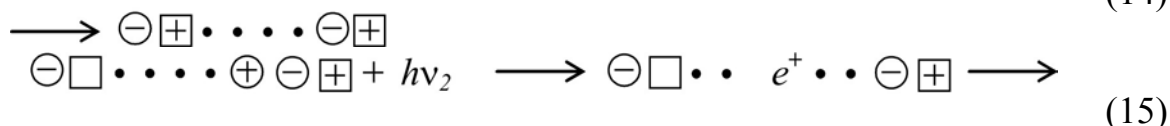
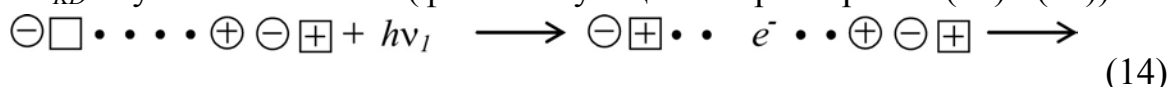
$[C]$, мол%	1	$\frac{[F_A]_2}{[C]_0}$	$\frac{[F_D]_2}{[C]_0}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[C]_0}$	$\frac{[F_D]_2}{[M_A^+]_2}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[M_A^+]_1}$
0,50	6 а	0,14	0,36	0,50	0,72	1,0
0,10	10 а	0,10	0,40	0,50	0,80	1,0
0,01	21 а	0,05	0,45	0,50	0,90	1,0

$$[F_A]_2 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} [C_d]_1 = 0,5 \frac{\omega_1}{(\omega_1 + \omega_2)} [C]_0; \quad [F_D]_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} [C]_1 = 0,5 \frac{\omega_2}{(\omega_1 + \omega_2)} [C]_0;$$

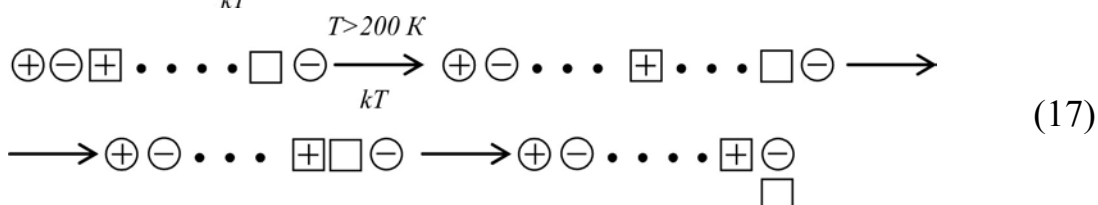
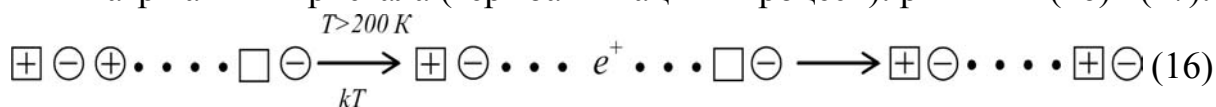
$$[M_A^+]_2 = [F_A]_2 + [F_D]_2 = 0,5 \cdot [C]_0; \quad [M_A^+]_1 = [C]_1 = \frac{1}{2} [C]_0; \quad \frac{[F_D]_2}{[M_A^+]_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2}; \quad \frac{[M_A^+]_2}{[M_A^+]_1} = 1.$$

Результати досліджень. До опромінення іонізуючою радіацією кристали MeF_2-Me^+ містять дорадіаційні дефекти дипольного типу: у кристалі реалізується локальний спосіб компенсації протилежно заряджених точкових дефектів. У процесі опромінювання пара ДВД перетворюється на пару заряджених центрів забарвлення $\{F_A-V_{KD}\}$: відбувається перехід від локального до просторового способу компенсації електричного заряду. Такий перехід збільшує потенціальну енергію кристалічної ґратки флюориту на 1 еВ внаслідок виникнення кожної нової пари центрів забарвлення. Утворення центрів забарвлення порушує термічну рівновагу в іонній підґратці кристала. Відновлення рівноважного стану кристалічної ґратки можна здійснити кількома способами:

1. За рахунок іонізуючої радіації (висвітлювальна дія радіації, рівняння (11)).
2. За допомогою оптичної підсвітки забарвленого кристала в області F_A або V_{KD} смугах поглинання (фотостимуляційні перетворення (14) і (15)):



Нагріванням кристала (термоактиваційні процеси): рівняння (16) і (17):



Реакції, що описуються рівнянням (11), (14-16), описують радіо-, фото- чи термоактиваційний перехід від центрів забарвлення до ДВД і відновлюють дорадіаційний стан точкових дефектів у кристалах.

Специфіка процесів, які описують рівнянням (17), полягає в тому, що завдяки термоактиваційному переносу вакансії від діркового центра до електронного центра забарвлення відновлюється дипольна структура дефектів без знебарвлення кристала (утворюються $\{M_A^+ - V_{KA}\}$ пари центрів забарвлення).

Якщо кристал, який містить $\{M_A^+ - V_{KA}\}$ пари центрів забарвлення оптично засвітити, то знебарвлення кристала зумовлює виникнення термічно нерівноважних заряджених дефектів ($\{\overset{\bullet}{Me} \cdots \cdots \overset{\bullet}{V_a'} MeV_a'\}$ -пари дефектів).

Наявність в знебарвленому кристалі термічно нерівноважних з граткою кристала заряджених точкових дефектів істотно змінює його радіаційні властивості, що становить сутність ефекту "радіаційної пам'яті": збільшення радіаційної чутливості кристала в 2-5 разів, виникнення нових центрів забарвлення (F_D -центрів), концентрація яких є співмірною або перевищує концентрацію основних електронних центрів забарвлення (F_A -центрів).

Література

1. Чорний З.П. Эффект "радиационной памяти" в кристаллах $SrCl_2: TiCl$ / З.П. Чорний, Г.О. Щур, В.М. Салапак, С.І. Качан // Вісник ДУ "Львівська політехніка". – Сер.: Теорія і проектування напівпровідникових і радіоелектронних пристроїв. – 1998. – № 343. – С. 195-201.
2. Чорний З.П. Іонні ланцюги з точковими дефектами дипольного типу: повторне опромінювання / З.П. Чорний, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2009. – Вип. 19.7. – С. 275-285.
3. Чорний З.П. Механізм генерації центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель / З.П. Чорний, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2005. – Вип. 15.1. – С. 298-307.
4. Чорний З.П. Генерація центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель / З.П. Чорний, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2005. – Вип. 15.1. – С. 170-174.
5. Чорний З.П. Влияние фотохимической окраски на термостимулированные токи деполяризации в кристаллах $SrCl_2-K$ / З.П. Чорний, М.Р. Панасюк, А.С. Крочук, Х.К. Максимович, Г.А. Щур // Украинский физический журнал. – 1982. – Т. 27, № 8. – С. 1219-1223.
6. Чорний З.П. Ионные термотоки в радиационно окрашенных кристаллах CaF_2 / Чорний З.П., Щур Г.А., Качан С.И., Дубельт С.П. // Известия вузов. – Сер.: физическая. – 1988. – № 6. – С. 116-117.
7. Чорний З.П. Реорієнтація та термодисоціація домішково-вакансійних комплексів у кристалах $SrCl_2-Me^+$ / З.П. Чорний // Журнал фізичних досліджень. – 1999. – Т. 3, № 4. – С. 513-518.

Чорний З.П., Салапак В.М. Радиационные процессы во вторично облученных кристаллах флюоритов, легированных щелочными металлами

В одномерной модели рассчитаны параметры радиационной чувствительности вторично облученных кристаллов флюоритов, легированных щелочными металлами. Определены граничные концентрации центров окраски в зависимости от концентрации примеси щелочного металла в кристалле флюорита.

Ключевые слова: кристаллы, центры окраски, радиация.

Chornij Z.P., Salapak V.M. The radiation processes in the second time irradiated fluoride crystals which are alloyed with alkaline metals

In the single-measured model the radiation sensitivity parameters are calculated in the second time irradiated fluoride crystals which are alloyed with alkaline metals. The maximum concentrations of the color centers were determined as a function of concentration alkaline metals impurities.

Keywords: crystals, color centers, radiation.