

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

ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ В ПОВТОРНО ОПРОМІНЕНИХ КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ З ДОМІШКОЮ КИСНЮ

В одномірній моделі розраховано параметри радіаційної чутливості повторно опроміненних кристалів флюоритів, легованих іонами кисню. Визначено граничні концентрації центрів забарвлення залежно від концентрації домішки лужного металу в кристалі флюориту.

Ключові слова: кристали, центри забарвлення, радіація.

Вступ. Кристали флюоритів, які містять антифренкелівські дефекти в аніонній підґратці кристала, володіють специфічним ефектом, який названий ефектом "радіаційної пам'яті": знебарвлений і потім повторно опромінений іонізуючою радіацією кристал зберігає "пам'ять" про попереднє опромінення. Ефект "радіаційної пам'яті" детально досліджений як експериментально, так і теоретично [1, 2] в кристалах флюоритів, легованих лужними металами або талієм.

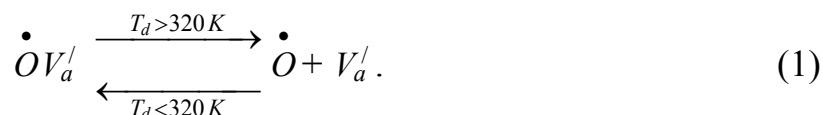
В цій роботі в моделі іонного ланцюга досліджено, за яких умов може виникнути ефект "радіаційна пам'ять" у кристалах $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$ та величину його внеску в загальну радіаційну чутливість кристала.

Ця робота побудована таким чином: спочатку узагальнюються експериментальні результати та відомості про структуру дефектів у кристалах $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$ і механізм генерації центрів забарвлення під дією іонізуючої радіації. На базі експериментальних результатів, у моделі іонного ланцюга розраховується радіаційна чутливість кристалів $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$.

1. Структура точкових дефектів в кристалах $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$. З літературних даних, які отримані під час дослідження іонної провідності кристалів $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$ [3], і наших результатів дослідження струмів термостимульованої деполяризації (ТСД) випливає, що іони O^{2-} входять у ґратку кристалів флюоритів у вигляді іонів заміщення. Надлишковий відносно ґратки електричний заряд домішкового іона компенсує аніонна вакансія. Отже, кристали флюориту, леговані киснем, містять такі точкові дефекти:

- $\dot{\text{O}}$ -іон, розміщений в аніонному вузлі ґратки;
- V_a^f -вакансія фтору;
- $\dot{\text{O}}V_a^f$ -домішково-вакансійний диполь (ДВД).

Спосіб розміщення V_a^f -вакансії відносно домішки кисню залежить від температури:



За температури $T_d > 320\text{ K}$ аніонні вакансії є мобільними і вільно рухаються в ґратці кристала.

За температури $T < 320\text{ K}$ аніонні вакансії розташовані в околі іона кисню (утворюють ДВД) і можуть здійснювати лише ротаційний рух в околі домішки. За температури $T_r < 120\text{ K}$ аніонні вакансії "заморожені" в ґратці кристала.

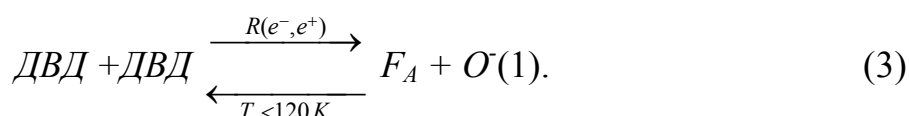
Для того, щоб відбувалася термодисоціація ДВД, потрібно затратити енергію активації:

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

де: E_d – енергія активації термічного розпаду ДВД; E_0 – енергія активації міграції вільної аніонної вакансії V_a^I ; E_{36} – енергія кулонівської взаємодії між $\dot{O}$ -іоном і V_a^I -вакансією в ДВД.

Для кристалів $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$ $E_d = 0,9 \times 1,0\text{ eV}$, а $E_0 \approx 0,5\text{ eV}$.

2. Механізм генерації центрів забарвлення та їхня структура. У кристалах $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$ генерація центрів забарвлення за низькотемпературного опромінення зразків реалізується внаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД:



Або, застосувавши символіку іонного ланцюга, рівняння (3) можна записати у вигляді



$\ominus$ - O^{2-} іон заміщення;

$\oplus$ - вакансія фтору V_a^I ;

$\ominus \oplus$ - домішково-вакансійний диполь (ДВД);

$\square$ - F -центр;

$\ominus \square$ - F_A -центр;

$\bigcirc$ - O^- іон заміщення;

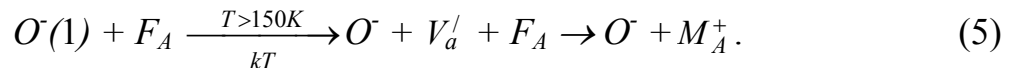
$\bigcirc \oplus$ - $O^-(I)$ -центр;

$R(e^-, e^+)$ – створена іонізуючою радіацією R електронно-діркова пара (e^- , e^+); ω_1 – імовірність захоплення носіїв заряду (e^- , e^+) парою ДВД і, відповідно, створення $\{F_A-O^-(1)\}$ пари центрів забарвлення; ω_2 – імовірність руйнування $\{F_A-O^-(1)\}$ пари внаслідок локалізації носіїв заряду (e^- , e^+) на центрах забарвлення і, відповідно, відновлення пари ДВД.

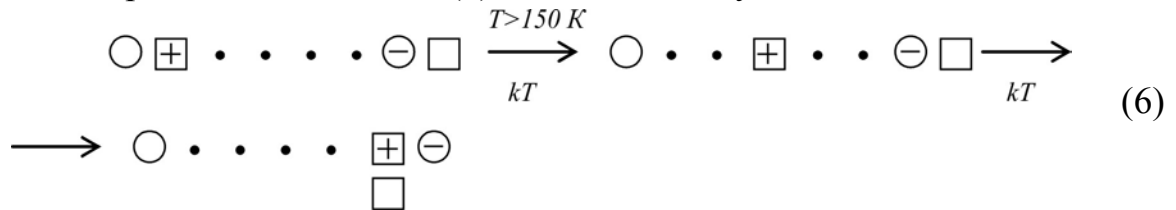
Згідно з рівняннями (3) і (4), радіаційне руйнування кожної пари диполів супроводжується виникненням пари центрів забарвлення $\{F_A-O(1)\}$ -пара. І навпаки, за кожного радіаційного висвітлення $\{F_A-O(1)\}$ -пари відновлюється пара ДВД.

ДВД – електронейтральний асоціат відносно ґратки, F_A - і $O(1)$ -центри – електрозаряджені відносно ґратки. Виникнення кожної пари центрів забарвлення порушує термодинамічну рівновагу кристалічної ґратки і збільшує потенціальну енергію ґратки на 1 еВ.

3. Термоіндуковані перетворення центрів забарвлення. Відновити термодинамічну рівновагу в забарвлених кристалах, які містять $\{F_A-O(1)\}$ -пари центрів забарвлення, можна під час нагрівання кристала:



Альтернативний запис до (5) можна подати у вигляді



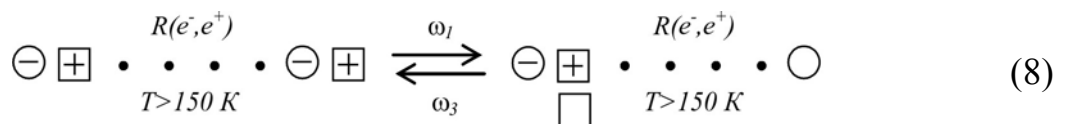
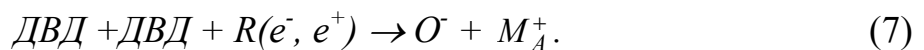
$\oplus \square$ - M^+ -центр (бівакансія з локалізованим електроном);

$\oplus \ominus$ - M_A^+ -центр.

$\square$

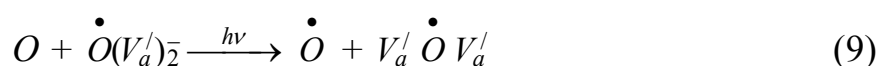
Новоутворені $\{M_A^+-O^-\}$ -пари центрів забарвлення мають електронейтральну відносно ґратки структуру, а отже, мінімізують потенціальну енергію кристалічної ґратки.

4. Генерація центрів забарвлення за $T>150$ К. Експериментальні дані свідчать про те, що $\{M_A^+-O^-\}$ -пари центрів забарвлення можна створити в кристалі безпосередньо під час опромінення, якщо зразки опромінювати за $T>150$ К:



ω_3 – імовірність радіаційного руйнування (висвітлення) $\{M_A^+-O^-\}$ пари центрів забарвлення за розпаду електронно-діркової пари в іонному ланцюгу.

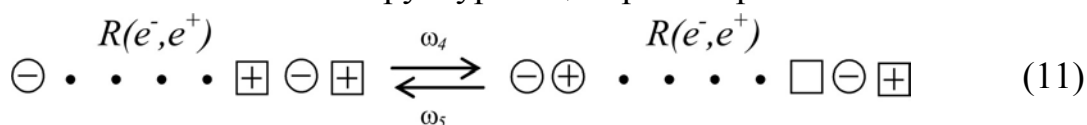
5. Оптичне знебарвлення кристалів і виникнення термічно нерівноважних точкових дефектів. Забарвлені кристали, що містять $\{M_A^+-O^-\}$ -пари центрів забарвлення, можна знебарвити оптично, опромінюючи їх монохроматичним світлом в області M_A^+ -смуг поглинання. Якщо знебарвлювати кристал за $T<120$ К, то під час знебарвлення центрів забарвлення у ґратці кристала виникають електрично заряджені відносно ґратки дефекти:





Таким чином внаслідок підсвітки можна створити в кристалі не притаманні йому нові структурні дефекти, це зумовлює зміну фізичних властивостей кристала, і передусім змінює їх радіаційну чутливість.

6. Генерування центрів забарвлення під час повторного опромінення ($T < 120 \text{ K}$). У знебарвлених кристалах трапляються як притаманні синтезованим кристалам дефекти дипольного типу, так і термічно нерівноважні з ґраткою кристала заряджені дефекти ($\dot{O}$ -іони і $V_a' \dot{O} V_a'$ -асоціати). З цієї причини за низькотемпературного опромінення, крім реакцій, які описуються рівняннями (3) і (4), паралельно відбуваються процеси, згідно з якими в кристалі створюються нові за своєю структурою центри забарвлення:



ω_4 – імовірність утворення $\{F_D-O\}$ -пари центрів забарвлення внаслідок розпаду електронно-діркової пари; ω_5 – імовірність знебарвлення $\{F_D-O\}$ -пари центрів забарвлення внаслідок розпаду електронно-діркової пари ($\omega_5 = \omega_2$).

Внаслідок перебігу (11) в кристалі додатково виникають $\{F_D-O\}$ -пари центрів забарвлення, що підсилює радіаційну чутливість кристалів.

7. Розрахунки радіаційної чутливості кристалів під час повторного опромінення. В одомірній моделі кристала, в якій реальний кристал розглядається у вигляді іонного ланцюга, який містить іони основи та ДВД, проведені розрахунки радіаційної чутливості кристалів за першого і повторного опромінення кристала іонізуючою радіацією.

Результати розрахунків наведено в табл. 1-4.

Табл. 1. Імовірність утворення центрів забарвлення (ω_1 , ω_4) та їх радіаційного руйнування (ω_2 , ω_3 і ω_5) внаслідок розпаду електронно-діркової пари в фрагменті іонного ланцюга

с, мол%	l	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
0,50	6 а	0,100	0,32	0,067	0,27	0,067
0,10	10 а	0,069	0,33	0,044	0,29	0,044
0,01	21 а	0,032	0,33	0,014	0,29	0,014

Позначення: с – молярна концентрація кисню в ґратці кристала; l – середня відстань між домішковими іонами; а – параметр ґратки.

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

[C], мол%	l	$\frac{[C]_1}{[C_d]_0}$	$\frac{[C_d]_1}{[C_d]_0}$	$\frac{[C]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[C_d]_2}{[C_d]_0}$
0,50	6 а	0,24	0,76	0,58	0,42
0,10	10 а	0,17	0,83	0,63	0,37
0,01	21 а	0,09	0,91	0,70	0,30

$[C]$ – концентрація O^{2-} -іонів у ґратці кристала; $[C_d]_0$ – концентрація пар диполів у ґратці кристала до його опромінення: $[C_d]_0 = \frac{1}{2} [C]$; $[C]_1$ – і $[C_d]_1$ – концентрація пар центрів забарвлення і пар ДВД після низькотемпературного опромінення зразків ($T=80 \times 120$ К) на стадії насичення забарвлення кристала; $[C]_2$ – і $[C_d]_2$ – концентрація пар центрів забарвлення і пар ДВД після опромінення зразків за $T > 150$ К на стадії насичення забарвлення кристала.

Згідно з розрахунками, модель іонного ланцюга [4]:

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

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

Табл. 3. Граничні концентрації центрів забарвлення після повторного опромінення знебарвленого кристала за $T_2=80$ К (попереднє опромінення кристала за $T_1=80$ К)

$[C]$, мол%	1	$\frac{[F_d]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[F_A]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[F_d]_2}{[M_A^+]_2}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[M_A^+]_1}$
0,50	6 а	0,19	0,18	0,37	0,51	1,5
0,10	10 а	0,15	0,14	0,29	0,52	1,7
0,01	21 а	0,086	0,081	0,17	0,51	1,8

$[F_d]_2$ – гранична концентрація F_d -центрів у кристалах повторно опромінених при 80 К; $[F_A]_2$ – гранична концентрація F_A -центрів у повторно опромінених кристалах; $[M_A^+]_2$ – гранична концентрація M_A^+ -центрів у повторно опромінених кристалах; $[M_A^+]_1$ – гранична концентрація M_A^+ -центрів після першого

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

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

$$[M_A^+]_2 = [F_d]_2 + [F_A]_2; [M_A^+]_1 = [C]_1.$$

Табл. 4. Граничні концентрації центрів забарвлення у кристалі $MeF_2 \cdot O^{2-}$, що утворилися внаслідок повторного опромінення кристала ($T_1=250$ К, $T_2=80$ К)

$[C]$, мол%	1	$\frac{[F_d]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[F_A]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[C_d]_0}$	$\frac{[F_d]_2}{[M_A^+]_2}$	$\frac{[M_A^+]_2}{[M_A^+]_1}$
0,50	6 а	0,46	0,100	0,56	0,82	0,97
0,10	10 а	0,55	0,065	0,62	0,89	0,99
0,01	21 а	0,67	0,027	0,70	0,96	1,00

$$[F_A]_2 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} [C_d]_2 = \frac{\omega_1 \cdot \omega_3}{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 + \omega_3)} [C_d]_0;$$

$$[F_d]_2 = \frac{\omega_4}{\omega_4 + \omega_5} [C_d]_2 = \frac{\omega_3 \cdot \omega_4}{(\omega_4 + \omega_5)(\omega_1 + \omega_3)} [C_d]_0;$$

$$[M_A^+]_2 = [F_d]_2 + [F_A]_2; [M_A^+]_1 = [C]_2.$$

Висновки. У повторно опромінених кристалах гранична концентрація центрів забарвлення в 3÷8 разів вища, за концентрацію центрів забарвлення, що створює радіація після першого опромінення кристала.

Запропонований нами метод підвищення радіаційної чутливості кристалів $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$, який охоплює такі етапи:

- низькотемпературне опромінення кристала;
- імпульсний прогрів забарвленого кристала до кімнатної температури;
- його знебарвлення за низької температури;
- повторне опромінення зразків іонізуючою радіацією за низьких температур.

Можна застосувати для цілеспрямованого регулювання радіаційної чутливості кристалів $\text{MeF}_2\text{-O}^{2-}$.

Література

1. Чорний З.П. Ефект "радіаційної пам'яті" в кристалах SrCl_2 : TlCl / 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. Bollman W. Incorporation of O_2^- and OH^- ions in CaF_2 crystals / W. Bollman // Phys. Stat. Sol. (a). – 1980. – Vol. 60, № 2. – Pp. 661-667.
4. Чорний З.П. Радіаційна чутливість кристалів флюоритів, легованих киснем / З.П. Чорний, В.М. Салапак // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2010. – Вип. 20.6. – С. 126-131.

Чорний З.П., Салапак В.М. Центры окраски во вторично облученных кристаллах флюоритов с примесью кислорода

В одномерной модели рассчитаны параметры радиационной чувствительности вторично облученных кристаллов флюоритов, легированных ионами кислорода. 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 colorations centers in the second time irradiated fluoride crystals which are alloyed with oxygen

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

Keywords: crystals, color centers, radiation.

УДК 634.0.812

Доц. Б.П. Поберейко, канд. техн. наук –
НЛТУ України, м. Львів

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК РЕЛАКСАЦІЙНО-ДЕФОРМІВНИХ, ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ТА МІЦНІСНИХ ПРОЦЕСІВ У ВИСУШУВАНІЙ ДЕРЕВИНИ

На основі законів механіки суцільних середовищ та термодинаміки незворотних процесів синтезовано фізико-математичну модель взаємозв'язку релаксаційно-деформівних та міцнісних процесів у гігроскопічних композитних матеріалах. Виве-