

УДК 535.343.2

РАДІАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ З ТОЧКОВИМИ ДЕФЕКТАМИ ДИПОЛЬНОГО ТИПУ. ОДНОВИМІРНА МОДЕЛЬ

З. Чорній¹, І. Пірко², В. Салапак¹, М. Дячук¹

¹ кафедра фізики, Національний лісотехнічний університет України
вул. генерала Чупринки, 105, Львів, 79057, Україна

² кафедра ОТ і МТП, Національний лісотехнічний університет України
вул. генерала Чупринки, 103, Львів, 79057, Україна

В одновимірній моделі виконано розрахунки ймовірності утворення центрів забарвлення в кристалах $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$. Досліджено вплив домішкових іонів на ефективність забарвлення кристалів.

Ключові слова: кристали флюоритів, центри забарвлення, радіолоюмінесценція

Радіаційна фізика вивчає взаємодію іонізуючої радіації з матрицею кристала. Як відомо, поглинута кристалом енергія збуджувальної радіації витрачається в кристалі трьома способами:

- на нагрівання кристалічної ґратки;
- на збудження йонів матриці, що зумовлює виникнення радіолоюмінес-ценції;
- на створення в кристалі радіаційних дефектів (центрів забарвлення).

Енергетичний вихід радіолоюмінесценції та концентрація центрів забарвлення в кристалі залежать від структури кристала, електронної конфігурації йонів основи, структури власних точкових дефектів, наявності в кристалі чужорідних іонів, їхнього зарядового стану та концентрації.

З огляду на стохастичне поглинання квантів збуджувальної радіації в кристалі і статистичний розподіл точкових дефектів у ґратці кристала виконати теоретичні розрахунки енергетичного виходу радіолоюмінесценції та концентрації центрів забарвлення в загальному вигляді неможливо. За таких умов (без теорії) доцільно моделювати радіаційні процеси в кристалі. Як доведено в працях [1–3], перспективною є одновимірна модель іонного кристала, у якій реальний кристал представлений у вигляді замкненого іонного кільця, який містить точкові дефекти. У цій моделі можна класифікувати радіаційні властивості кристалів залежно від зарядового стану точкових дефектів, їхньої концентрації та мобільності.

Ми наведемо результати теоретичних розрахунків концентрації центрів забарвлення та енергетичного виходу радіолоюмінесценції в іонних ланцюгах кристалів флюоритів, що містять дефекти дипольного типу.

Методика розрахунків

Кристали флюоритів з домішково-вакансійними диполями. Відомо [4–7], що після низькотемпературного опромінювання іонізуючою радіацією ($T = 78$ К) в цих кристалах утворюються (V_K-F_A) - і $(V_{KD}-F_A)$ -комплементарні пари центрів забарвлення, де V_K – автолокалізована дірка, V_{KD} – дірка, локалізована в околі диполя, F_A – домішково-вакансійний диполь (ДВД), який захопив зонний електрон.

Моделі ДВД і центрів забарвлення (ЦЗ) зображено на рис. 1.

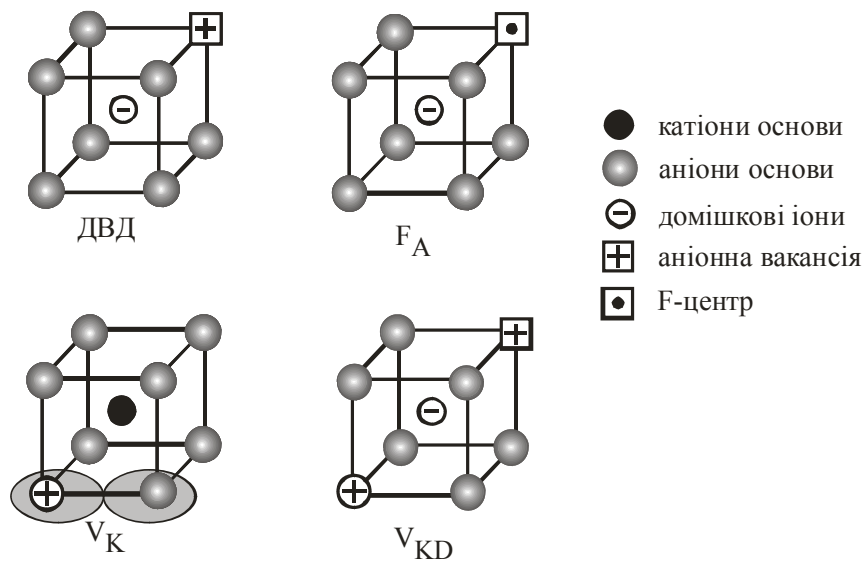


Рис. 1. Моделі центрів забарвлення та домішково-вакансійного диполя.

Під час нагрівання забарвленого кристала до температури T_m , за якої автолокалізовані дірки набувають рухливості, мобільні дірки рекомбінують на F_A -центрах або їх перезахоплює ДВД [6–8]:

$$e_s^+ \rightarrow e^+ + F_A = \text{ДВД} + h\nu_{\text{люм}}; \tag{1}$$

$$e_s^+ \rightarrow e^+ + \text{ДВД} = V_{KD}. \tag{2}$$

Рівняння (1) описує рекомбінаційну анігіляцію (F_A-V_K) пари, яка супроводжується частковим знебарвленням кристала і виникненням α -люмінесценції, рівняння (2) – процес локалізації дірки на диполі. Отже, унаслідок прогрівання кристала до температури T_m опромінений кристал містить лише (F_A-V_{KD}) -пари ЦЗ.

Дослідження спектрів наведеного поглинання [7, 8] засвідчують, що (F_A-V_{KD}) -пари ЦЗ генеруються в кристалі також під час його опромінення за температур $T > T_m$. Утворення V_{KD} -центрів відбувається згідно з реакцією (2), а утворення F_A -центрів – за схемою, яку описує рівняння

$$e^- + \text{ДВД} \rightarrow F_A. \tag{3}$$

Радіаційне утворення центрів забарвлення та висвітлювальна дія іонізуючої радіації.

Відомо [5, 7, 8], що радіаційне виникнення центрів забарвлення в кристалах ГДМ, легованих лужними металами, є наслідком захоплення носіїв заряду диполями (реакції 2 і 3). Схематично процес забарвлення зображений на рис. 2, а.

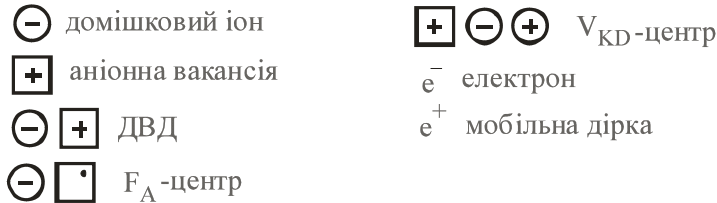
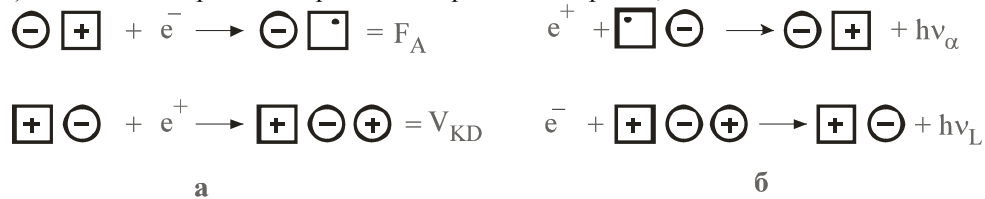


Рис. 2. Схематичне зображення генерації (F_A - V_{KD})-пар центрів забарвлення (а) та їхнє радіаційне знебарвлення (б).

У процесі опромінення концентрація центрів забарвлення (F_A - V_{KD})-пар зростає, і, відповідно, вступають у дію процеси, які зумовлюють висвітлювальну дію радіації (див. рис. 2, б, реакції 4, 5):



Унаслідок сумісного перебігу (реакції 2 і 3; генерація ЦЗ; та реакції 4, 5; висвітлювальна дія радіації) у кристалі устальюється динамічна рівновага між ДВД і ЦЗ.

Ми поставили завдання в одновимірній моделі розрахувати, яка частка енергії радіації, поглинутої кристалом, витрачається на створення ЦЗ (рівняння (2) і (3)), на радіолюмінесценцію (реакції 4, 5) та на теплові втрати (реакція 6):



Рівняння (6) описує безвипромінювальну рекомбінацію зонних електронів з мобільними V_K -центрами.

Генерація (F_A - V_{KD})-пар центрів забарвлення. Ця задача зводиться до розрахунку поведінки електронно-діркової пари, яку утворила радіація в іонному ланцюгу, довжина якого обмежена ДВД.

Вихідними положеннями цієї теорії є такі твердження [1, 2]:

– кванти радіації з однаковою ймовірністю поглинаються в кожному з вузлів іонного ланцюга;

– ефективна маса дірки на декілька порядків є більшою від ефективної маси електрона, тому вважають, що початкове положення дірки збігається в іонному ланцюзі з місцезоташуванням поглинутого кванта радіації;

– термалізований електрон з однаковою ймовірністю може перебувати в будь-якому з положень іона основи.

Задачу розв’язують у два етапи [1, 2]. На першому етапі досліджують міграцію термалізованого електрона в електростатичному полі, створеному діркою і ДВД. У випадку, коли сила взаємодії електрона з діркою більша, ніж його взаємодія з диполем, то електрон безвипромінювально рекомбінує з діркою (рівняння 6), що зумовлює локальне нагрівання кристала. У протилежному випадку електрон зазнає захоплення диполем з утворенням F_A -центра (рівняння (3)).

На другому етапі розглядають міграцію дірки вздовж іонного ланцюга в електростатичному полі, яке створене ДВД і F_A -центром. Мобільні дірки можуть зазнавати захоплення як ДВД, так і F_A -центром. У першому випадку утворюється V_{KD} -центр (рівняння (2)), а в другому – α -люмінесценція (рівняння (5)). Результати розрахунків наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків імовірності способів анігіляції електронно-діркових пар в іонних ланцюгах типу ДВД–ДВД

C , мол.%	l	w_1	w_Q	w_α	w_L	C_D / C_{D0}	E_1 , eB
0,5	6b	0,08	0,58	0,22	0,12	84,5	187
0,1	10b	0,07	0,71	0,14	0,08	85	214
0,01	21b	0,03	0,82	0,11	0,04	92	500

Імовірність того, що створена радіацією електронно-діркова пара анігілює: з утворенням центрів забарвлення (F_A - V_{KD})-комплементарної пари – w_1 ; з виділенням теплоти – w_Q ; збудженням люмінесценції локалізованих екситонів – w_L ; α -люмінесценція – w_α ($w_1 + w_Q + w_L + w_\alpha = 1$); C – молярна концентрація ДВД; $l = nb$ – відстань між ДВД в іонному ланцюгу; b – параметр іонного ланцюга (a – параметр ґратки); C_D / C_{D0} – відношення концентрації диполів на стадії насичення забарвлення кристала (C_D) до концентрації диполів перед опроміненням (C_{D0}); E_1 – енергія, яка витрачається на створення пари центрів забарвлення.

Висвітлювальна дія іонізуючої радіації. Радіація не тільки створює ЦЗ в кристалі, а й руйнує їх. Висвітлювальна дія іонізуючої радіації реалізується внаслідок рекомбінації носіїв заряду на центрах забарвлення (рівняння (4), (5)). Розрахунки ефективності висвітлювальної дії радіації виконують за тією ж схемою, яка розглянута вище. Відмінність полягає в тому, що в цьому випадку довжина ланцюга обмежена не ДВД, а центрами забарвлення. Результати розрахунків наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати розрахунків імовірності способів анігіляції електронно-діркових пар в іонних ланцюгах типу F_A - V_{KD}

C , мол.%	l	w_1	w_Q	w_α	w_L	$C_{ЦЗ} / C_{D0}$	n_∞	E_1 , eB
0,5	6b	0,435	0,565	0,435	0,435	0,165	$3,75 \cdot 10^{18}$	34,5
0,1	10b	0,39	0,61	0,39	0,39	0,15	$0,675 \cdot 10^{18}$	38
0,01	21b	0,36	0,64	0,36	0,36	0,08	$4,0 \cdot 10^{16}$	42

Імовірність того, що створена радіацією електронно-діркова пара анігілює: з відновленням іонного ланцюга типу ДВД-ДВД – w_2 ; з виділенням теплоти – w_Q ; збудженням люмінесценції локалізованих екситонів – w_L ; α -люмінесценція – w_α ; ($w_2 + w_Q + w_L + w_\alpha = 1$); C – молярна концентрація ДВД; $l = nb$ – відстань між ДВД в іонному ланцюзі; a – параметр ґратки; $C_{ЦЗ} / C_{D0}$ – відношення концентрації центрів забарвлення диполів на стадії насичення забарвлення кристала ($C_{ЦЗ}$) до концентрації диполів перед опроміненням (C_{D0}); E_2 – енергія, яка затрачається на знебарвлення пари центрів забарвлення; n_∞ – концентрація центрів забарвлення в 1 см^3 кристала на стадії насичення забарвлення.

Гранична концентрація центрів забарвлення. Центри забарвлення виникають унаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД. Отже, у процесі опромінення концентрація диполів C_D зменшується. З іншого боку, зруйновані радіацією диполі є центрами забарвлення. На стадії насичення забарвлення кристала настає динамічна рівновага між кількістю знищених радіацією диполів і кількістю висвітлених радіацією ЦЗ. Наведені в табл. 1, 2 дані відображають концентрацію центрів забарвлення $C_{ЦЗ}$ та концентрацію диполів на стадії насичення забарвлення кристала C_D :

$$\frac{C_{ЦЗ}}{C_{D0}} = \frac{w_1}{w_1 + w_2}; \quad \frac{C_D}{C_{D0}} = \frac{w_2}{w_1 + w_2}, \quad (7)$$

де C_{D0} – концентрація диполів в іонному ланцюзі до його опромінення.

Люмінесценція на стадії насичення забарвлення кристала. У табл. 1 наведено відносний квантовий вихід радіолюмінесценції (виникнення кванта світла під час розпаду електронно-діркової пари для локалізованих екситонів та α -люмінесценції). Розрахунки наведені для випадку, коли фрагмент іонного ланцюга обмежений по довжині ДВД, що відповідає початковій стадії опромінення кристала. Результати аналогічних розрахунків для фрагмента ланцюга, довжина яких обмежена центрами забарвлення, наведено в табл. 2.

На стадії насичення забарвлення кристала в безконечно довгому іонному ланцюзі трапляються як фрагменти ланцюга типу ДВД-ДВД (див. рис. 2, *a*) і як ділянки типу ЦЗ-ЦЗ (див. рис. 2, *b*) у співвідношенні w_2/w_1 . З урахуванням цього співвідношення в табл. 3 наведено результати розрахунків виходу радіо-люмінесценції на стадії насичення забарвлення кристала.

Таблиця 3

Результати розрахунків імовірності безвипромінювальної анігіляції електронно-діркової пари (w_Q) в іонному ланцюзі на стадії насичення забарвлення та її випромінювальної анігіляції з утворенням люмінесценції локалізованих екситонів (w_L) або α -світіння (w_α)

C , мол. %	l	w_Q	w_α	w_L
0,5	6b	0,58	0,26	0,17
0,1	10b	0,74	0,15	0,10
0,01	21b	0,80	0,13	0,13

Концентрація центрів забарвлення. Утворення центрів забарвлення (F_A-V_{KD})-пар ЦЗ в кристалах ГДМ, легованих іонами лужних металів, є наслідком локалізації носіїв

заряду на ДВД (реакції 2 і 3). Унаслідок перебігу реакцій 2 і 3 концентрація ДВД зменшується і, відповідно, синхронно концентрація ЦЗ зростає. Паралельно з забарвленням у кристалі відбуваються зворотні реакції (висвітлювальна дія іонізуючої радіації, реакції 4 і 5): створені радіацією електрони та дірки рекомбінують на ЦЗ. Унаслідок висвітлювальної дії ЦЗ зникають, а ДВД відновлюються. У цьому разі виникнення кожної пари ЦЗ супроводжується руйнуванням пари ДВД. І навпаки, кожне висвітлення пари ЦЗ відновлює пару ДВД. Отже, кількість центрів забарвлення в кристалі збігається з кількістю зруйнованих радіацією диполів:

$$C_{\text{цз}} = C_{\text{D0}} - C_{\text{D}}, \quad (8)$$

де $C_{\text{цз}}$ – концентрація центрів забарвлення в кристалі; C_{D0} – концентрація ДВД до опромінювання кристала (початкова концентрація ДВД); C_{D} – концентрація ДВД в кристалі після його опромінювання.

На початковій стадії опромінювання кристала процес генерації центрів забарвлення домінує, і концентрація $C_{\text{цз}}$ швидко збільшується. Зі зростанням концентрації $C_{\text{цз}}$ швидкість наростання ЦЗ зменшується, а ефект висвічувальної дії радіації зростає. На стадії насичення забарвлення кристала настає динамічна рівновага між процесами генерації ЦЗ та висвічувальною дією променів. Граничні концентрації ЦЗ наведені в табл. 2 і становлять у високолегованих кристалах близько 10^{18} 1/см³, що узгоджується з експериментальними даними, одержаними абсорбційним методом [9] та методом іонних термострумів [10].

Енергія, яка затрачається на створення комплементарної пари центрів забарвлення. Згідно з [1], для створення пари генетично зв'язаних центрів забарвлення затрачається енергія

$$E_1 = 1,5 E_g \frac{w_1}{w_1 + w_2}. \quad (9)$$

Відповідно, для висвітлення пари центрів забарвлення

$$E_1 = 1,5 E_g \frac{w_2}{w_1 + w_2}, \quad (10)$$

де E_g – ширина забороненої зони; w_1 і w_2 – імовірність створення пари центрів забарвлення та їхнє висвітлення в разі розпаду створеної радіацією електронно-діркової пари.

У табл. 1 наведено енергію E_1 , які затрачаються на створення ЦЗ у випадку, коли електронно-діркова пара розпадається в іонному ланцюзі типу ДВД–ДВД зі співнапрямленими дипольними моментами, а в табл. 2 – значення енергії E_2 , яка затрачається на знебарвлення пари центрів забарвлення. З експериментальних даних, наведених у працях [3, 9], відомо, що в легованих кристалах флюоритів на створення однієї пари центрів забарвлення витрачається 0,3–0,5 кеВ енергії іонізуючої радіації, що корелює з даними табл. 3.

Розрахунки енергетичного виходу люмінесценції локалізованих екситонів. Кінетика наростання і загасання радіолюмінесценції. У попередніх публікаціях [1, 2] основну увагу приділено дослідженню механізму генерації центрів забарвлення в кристалах

ГДМ, легованих лужними металами. Тут ми вперше виконали розрахунки тієї частки енергії іонізуючої радіації, яка витрачається на нагрівання кристала (w_Q) та збудження радіолюмінесценції (w_L і w_α). Розрахунки виконано як для фрагментів іонного ланцюга типу ДВД–ДВД (див. табл. 1), так і для ланцюга типу F_A-V_{KD} (див. табл. 2). З даних, наведених у табл. 1 і 2, випливає, що енергетичний вихід люмінесценції в ланцюгах типу F_A-V_{KD} значно вищі, ніж у ланцюгах ДВД–ДВД. Тому в разі опромінення кристала іонізуючою радіацією наростання люмінесценції відбувається інерційно (табл. 4). Характер і зростання I_0 (початкова інтенсивність люмінесценції) до I_∞ (інтенсивність люмінесценції на стадії насичення забарвлення кристала) показані на рис. 3.

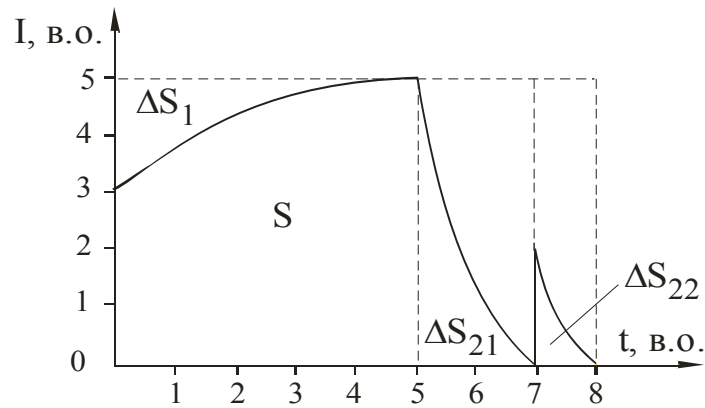


Рис. 3. Кінетика наростання і загасання α -люмінесценції в іонному ланцюзі типу ДВД–ДВД.

Таблиця 4

Співвідношення між енергетичним виходом радіолюмінесценції на початковій стадії опромінювання I до її енергетичного виходу на стадії насичення забарвлення I_∞ , $(I/I_\infty)_L$ – для світіння локалізованих екситонів; $(I/I_\infty)_\alpha$ – для α -люмінесценції

С, мол. %	l	$(I/I_\infty)_L$	$(I/I_\infty)_\alpha$
0,5	6b	0,70	0,85
0,1	10b	0,65	0,80
0,01	21b	0,60	0,73

Площа S відображає енергію, яка виділяється під час опромінення кристала у вигляді α -світіння; ΔS_1 – енергію, яка затрачається на створення центрів забарвлення; ΔS_{21} і ΔS_{22} – енергії, які виділяються у вигляді фосфоресценції та фотостимульованої люмінесценції ($\Delta S_1 = \Delta S_{21} + \Delta S_{22}$).

Отже, наведено результати теоретичних розрахунків радіаційних процесів, які відбуваються у фрагменті іонного ланцюга, довжина якого обмежена ДВД. Одержані теоретичні розрахунки (концентрація центрів забарвлення, вихід радіолюмінесценції,

теплові втрати, енергія створення пари центрів забарвлення) задовільно корелюють з експериментальними результатами [5, 7, 9, 10]. Така узгодженість між теоретичними розрахунками та експериментальними даними стимулює подальший розвиток одновимірної моделі іонного кристала та перехід теоретичних розрахунків із фрагментів іонного ланцюга до теоретичних розрахунків нескінченно довгих ланцюгів.

1. Чорній З. П. F_D -центри в кристалах флюоритів, легованих лужними металами / З. П. Чорній, І. Б. Пірко, В. М. Салапак, М. Р. Панасюк // Журн. фіз. досліджень. – 2012. – Т. 16, № 1. – С. 1602-1–1602-8.
2. Chorny Z. P. Crystals $SrCl_2$ -K radiation sensitivity / Z. P. Chorny, I. B. Pirko, V. M. Salapak // Functional materials. – 2011. – Vol. 18, N 2. – P. 206–210.
3. Чорній З. П. Релаксація електрично заряджених центрів забарвлення в кристалах флюоритів. Одновимірна модель / З. П. Чорній, С. І. Качан, І. Б. Пірко, В. М. Салапак // Вісник НУ “Львів. політехніка”: Електроніка. – 2005. – № 532. – С. 90–98.
4. Стоунхэм А. Н. Теория дефектов в твердых телах / А. Н. Стоунхэм. – М., 1978. – Т. 2. – 357 с.
5. Hayes W. Crystals with fluorite structure / W. Hayes, A. M. Stoneham. – Oxford, 1974. – 448 p.
6. Turo J. M. Thermal and optical properties of the F_A and $(F_2^+)_A$ -centers in Na-doped CaF_2 crystals // Phys. Rev. B. – 1990. Vol. 41, N 6. – P. 3836–3846.
7. Chornij Z. P. Reorientation of M_A^+ -centers in $CaF_2:Me^+$ -crystals / Chornij Z. P. // Phys. Stat. Sol. – 2001. – Vol. 223. – P. 757–765.
8. Чорній З. П. Реорієнтація та термодисоціація домішково-вакансійних комплексів у кристалах $SrCl_2-Me^+$ / З. П. Чорній // Журн. фіз. досліджень. – 1999. – Т. 3, № 4. – С. 513–518.
9. Архангельская В. А. Центры окраски в ионных кристаллах / Итоги и перспективы практического использования. Труды ГОИ. – 1983. – № 51. – С. 34–44.
10. Чорній З. П. Ионные термотоки в радиационно окрашенных кристаллах CaF_2 / З. П. Чорній, Г. А. Щур, С. И. Качан, С. П. Дубельт // Изв. вузов. Сер. физ. – 1988. – № 6. – С. 116–117.

RADIATION PROCESSES IN CRYSTALS WITH POINT DEFECTS IN DIPOLE TYPE. ONE-DIMENSIONAL MODEL**Z. Chornij, I. Pirko, V. Salapak, N. Dyachuk**¹ *Department of Physics, National Forestry University of Ukraine,
105 Gen. Chuprynky St., Lviv, UA_79057, Ukraine*² *Department of Computer Engineering and Modeling Processes,
103 Gen. Chuprynky St., Lviv, UA_79057, Ukraine*

The calculations of possibility of colouring centers creations in crystals $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$ were conducted in one-dimension model. The influence of doping ions on the effectiveness of crystal coloring was researched.

Key words: fluorite crystals, colouring centers, radioluminescence.

**РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТОВ
С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ ДИПОЛЬНОГО ТИПА.
ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ****З. Чорний¹, И. Пирко², В. Салапак¹, Н. Дячук¹**¹ *кафедра физики, Национальный лесотехнический университет Украины
ул. генерала Чупринки, 105, Львов, 79057, Украина*² *кафедра ВТ и МТП, Национальный лесотехнический университет Украины
ул. генерала Чупринки, 103, Львов, 79057, Украина*

В одномерной модели произведены расчеты вероятности образования центров окраски в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$. Исследовано влияние примесных ионов на эффективность окраски кристаллов.

Ключевые слова: кристаллы флюоритов, центры окраски, радиoluminesценция

Стаття надійшла до редколегії 23.12.2012

Прийнята до друку 16.01.2013