

УДК 535.343.2

Проф. З.П. Чорний¹, д-р фіз.-мат. наук; доц. І.Б. Пірко¹, канд. фіз.-мат. наук; доц. В.М. Салапак¹, канд. фіз.-мат. наук; ст. викл. М.В. Дячук¹; доц. О.Р. Онуфрієв¹, канд. фіз.-мат. наук; доц. А.Д. Кульчицький², канд. фіз.-мат. наук

ТЕРМОАКТИВАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У РАДІАЦІЙНО ЗАБАРВЛЕНИХ КРИСТАЛАХ CaF₂-Na⁺

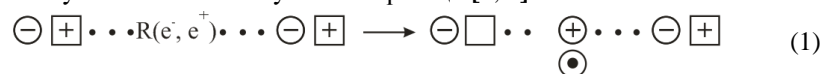
У моделі лінійного іонного кристала досліджено радіаційні параметри кристалів CaF₂-Me⁺ після їх повторного опромінення іонізуючою радіацією. Показано, що досліджені кристали містять два типи дорадіаційних дефектів – термічно рівноважні дефекти дипольного типу [(Me⁺)(V_a)⁺-(Me⁺)(V_a)⁺] та термічно нерівноважні електрично заряджені дефекти [(Me⁺)⁻-(V_a)⁺(Me⁺)(V_a)⁺], де (Me⁺)⁻ – іон лужного металу, (V_a)⁺ – аніонна вакансія. Розраховано граничні концентрації центрів забарвлення (F_A, F_A(1), M_A⁺, V_K, V_{KA}, V_{KA}(1)-центрів), досліджено їх термічну стабільність та термоіндуковані перетворення.

Ключові слова: кристали, радіація, центри забарвлення.

Вступ. Протягом останніх п'яти десятиліть у радіаційній фізиці використовують кристали флюоритів як модельні об'єкти [1, 2]. Перевага кристалів флюоритів перед лужно-галоїдними кристалами полягає в тому, що радіаційну чутливість кристалів флюоритів можна цілеспрямовано змінювати в широких границях за рахунок зміни концентрації легуючих домішок [3]. На сьогодні у кристалах флюоритів встановлено структуру центрів забарвлення [4-7], механізм їх генерації [3, 8-10], розроблено модель, в рамках якої розраховують радіаційні параметри кристалів [8, 9, 11, 12]. У рамках цієї моделі в роботі досліджено термоактиваційні процеси, які відбуваються в кристалах CaF₂-Na, опромінених за температури кипіння рідкого азоту. Діапазон температурних досліджень 80-300 К.

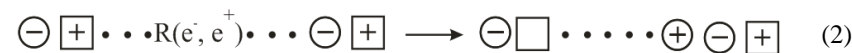
1. Механізм генерації центрів забарвлення у кристалах CaF₂-Na. Характерною особливістю кристалів флюоритів є та обставина, що структура центрів забарвлення залежить від температури, за якої опромінюють кристал іонізуючою радіацією, і від структури дорадіаційних точкових дефектів кристалічної ґратки, а радіаційну чутливість кристала визначає концентрація зазначених дефектів [3, 8-10]. У цій роботі кристали CaF₂-Na опромінюють іонізуючою радіацією за T=78 К. Окремо проводять розрахунки для двох типів дефектів: термічно рівноважних дефектів дипольного типу (Me⁺)(V_a)⁺-(Me⁺)(V_a)⁺ і термічно нерівноважних електрично заряджених дефектів типу (Me⁺)⁻-(V_a)⁺(Me⁺)(V_a)⁺. Досліджено радіаційні характеристики кристалів із вмістом домішки 0,025 мол. % та 0,2 мол. % NaF.

1.1. Кристали з дефектами дипольного типу. У моделі лінійного кристала механізм генерації центрів забарвлення зі структурними дефектами дипольного типу схематично описують такі реакції [8, 9]:



¹ НЛТУ України, м. Львів;

² Національна академія друкарства



- R(e⁻, e⁺) – створена іонізуючою радіацією електронно-діркова пара;
- • • • – крапками позначено іони основи кристала;
- \ominus – негативно заряджений відносно ґратки іон лужного металу: (Me⁺)⁻ – іон;
- \oplus – вакансія іона фтору: (V_a)⁺ – аніонна вакансія;
- $\ominus \oplus$ – домішково-вакансійний диполь: ДВД;
- $\odot \oplus$ – автолокалізована дірка: V_K-центр;
- $\oplus \ominus \oplus$ – V_{KA}(1)-центр (V_{KA}-центр, до складу якого входить одна аніонна вакансія);
- \square – F-центр;
- $\ominus \square$ – F-центр, локалізований в околі іона лужного металу: F_A-центр;
- $\oplus \ominus$ – V_K-центр (V_K-центр, локалізований в околі домішкового іона).

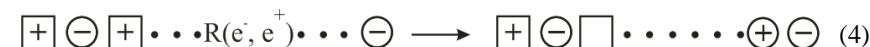
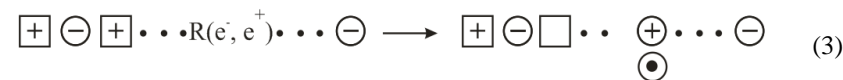
Отже, у кристалах CaF₂-Na, що містять дефекти дипольного типу, за 80 К радіація генерує два типи комплементарних пар центрів забарвлення: (F_A-V_K) і (F_A-V_{KA}(1))-пари центрів. Граничні значення концентрації центрів забарвлення, які досягаються на стадії насичення забарвлення кристала, розраховані в моделі лінійного кристала, наведено в табл. 1.

Табл. 1. Концентрація комплементарних пар у кристалах CaF₂-Na на стадії насичення забарвлення кристала

№ з/п	C, мол. %	T ₀₁	T ₀₂	C ₁ /C ₀	C ₂ /C ₀	C ₃ /C ₀
1	0,200	80	80	0,2617	0,2032	-
2	0,200	80	160	-	0,2032	-
3	0,200	80	180	-	0,2032	-
4	0,200	80	230	-	-	0,2032
5	0,025	80	80	0,3985	0,1964	-
6	0,025	80	160	-	0,1964	-
7	0,025	80	180	-	0,1964	-
8	0,025	80	230	-	-	0,1964

T₀₁ – температура, за якої опромінювався кристал; T₀₂ – температура, до якої імпульсно нагрітий кристал; C – концентрація іонів Na⁺ у кристалі; C₀ – концентрація пар диполів [(Me⁺)(V_a)⁺-(Me⁺)(V_a)⁺] у кристалі; C₁, C₂, C₃ – концентрація (F_A-V_K), (F_A-V_{KA}(1)), (M_A⁺-V_{KA})-пар центрів забарвлення на стадії насичення забарвлення, відповідно.

1.2. Кристали з термічно нерівноважними дефектами. У кристалах CaF₂-Na, що містять дефекти типу (Me⁺)⁻-(V_a)⁺(Me⁺)(V_a)⁺, процес радіаційного забарвлення описується такими реакціями:



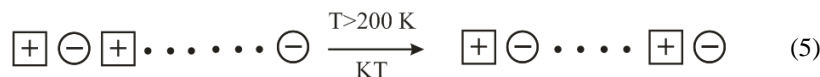
де $\boxed{+} \ominus \square$ – $F_A(1)$ -центр (F_A -центр, до складу якого входить одна аніонна вакансія). У цьому випадку радіація генерує $(F_A(1) - V_K)$ і $(F_A(1) - V_{KA})$ -комплементарні пари. Граничні концентрації цих центрів наведено в табл. 2.

Табл. 2. Концентрація комплементарних пар в кристалах CaF_2-Na на стадії насичення забарвлення кристала

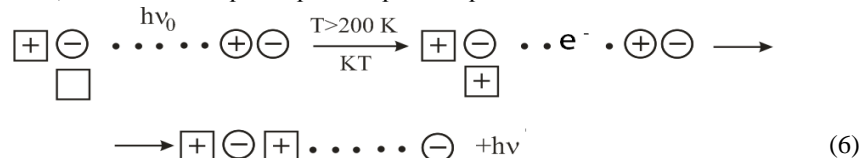
№ з/п	T_{01}, K	T_{02}, K	C_4/C_0	C_5/C_0	C_3/C_0
1	80	80	0,214	0,494	-
2	80	160	-	0,708	-
3	80	200	-	-	0,708
4	80	80	0,512	0,362	-
5	80	160	-	0,872	-
6	80	200	-	-	0,872

T_{01} – температура, за якої опромінювався кристал; T_{02} – температура, до якої імпульсно нагрітий кристал; C – концентрація іонів Na^+ у кристалі; C_0 – концентрація нерівноважних пар дефектів: $[(Me^+) - (V_a)^+(Me^+)(V_a)^+]$ -пар; C_4, C_5, C_3 – концентрація $(F_A(1) - V_K), (F_A(1) - V_{KA}), (M_A^+ - V_{KA})$ -пар центрів забарвлення, відповідно.

1.3. Кристали із змішаним типом дефектів. Результати експериментальних досліджень [8-11] і теоретичні розрахунки показали, що термічно нерівноважні точкові структурні дефекти у ґратці кристалів флюоритів можуть існувати лише за температур нижчих від 200 К. За вищих температур відбувається термодисоціація бівакансійних комплексів з наступним захопленням мобільних аніонних вакансій іонами лужного металу [3].



У синтезованих кристалах флюоритів термічно нерівноважні дефекти відсутні, їх можна створити при оптичному знебарвленні кристалів, які містять $(M_A^+ - V_{KA})$ -комплементарні пари центрів забарвлення [8-10]:



Світловий квант $h\nu_0$ фотоіонізує M_A^+ -центр, закинутий у зону провідності електрон рекомбінує з V_{KA} -центром. Знебарвлення проводиться за $T < 200 K$.

- $\begin{matrix} \boxed{+} \\ \square \end{matrix}$ – $M^+_{[100]}$ -центр (бівакансійний комплекс, розміщений вздовж кристалографічного напрямку [100], який захопив електрон;
- $\begin{matrix} \boxed{+} \ominus \\ \square \end{matrix}$ – $M^+_{[100]}$ -центр (M^+ -центр, розміщений біля домішкового іона);
- $\begin{matrix} \boxed{+} \ominus \\ \boxed{+} \end{matrix}$ – $M^+_{[100]}$ -бівакансійний комплекс, розміщений біля домішки;
- $\begin{matrix} \boxed{+} \ominus \boxed{+} \\ \square \end{matrix}$ – $M^+_{[111]}$ -бівакансійний комплекс.

Із реакцій (5) і (6) випливає, щоб перетворити наявні в кристалі дефекти дипольного типу (термічно рівноважні дефекти) в електрично заряджені (нерівноважні дефекти) потрібно спочатку опромінити кристал, щоб створити в ньому M_A^+ -центри, а потім їх оптично знебарвити за низьких температур. Створити у кристалі M_A^+ -центри забарвлення можна двома способами: опромінити кристал іонізуючим випромінюванням за низьких температур та імпульсно прогріти їх до температури $T > 200 K$ або опромінити кристал безпосередньо за $T > 200 K$. У цій роботі досліджують кристали, отримані першим способом.

Синтезовані кристали містять $C = C_0/2$ пар диполів $(Me^+)(V_a)^+ - (Me^+)(V_a)^+$, де C – концентрація іонів лужного металу в кристалі. Оптично знебарвлений кристал містить, крім дипольних дефектів, електрично заряджені дефекти $(Me^+) - (V_a)^+(Me^+)(V_a)^+$ -пари. Позначимо концентрацію дипольних пар у знебарвленому кристалі C_{01} , а концентрацію електрично заряджених пар – C_{02} . Очевидно, що $C_{01} + C_{02} = C_0$, де $C_{02} - C_3$ (C_3 – концентрація $(M_A^+ - V_{KA})$ -пар, які утворилися у кристалі після першого опромінення (див. табл. 1).

Оскільки оптично знебарвлений кристал містить як термічно рівноважні, так і термічно нерівноважні дорадіаційні дефекти, то під час повторного опромінення у кристалі відбуваються як реакції (1) і (2), так і реакції (3) і (4). Граничні значення концентрацій центрів забарвлення, які виникають під час повторного опромінення кристалів, отримують при множенні концентрацій центрів, наведених у табл. 1, на величину C_{01}/C_0 , і на величину C_{02}/C_0 – для даних табл. 2. Отримані результати розрахунків ілюструє табл. 3.

Табл. 3. Концентрація комплементарних пар у повторно опромінених кристалах CaF_2-Na

№ з/п	$C, \text{ мол. \%}$	T_{01}, K	T_{02}, K	C_1/C_0	C_2/C_0	C_4/C_0	C_5/C_0	C_{31}/C_0	C_{32}/C_0	C_3/C_0
1	0,200	80	80	0,2085	0,1619	0,0435	0,1004	-	-	-
2	0,200	80	160	-	0,1619	-	0,1439	-	-	-
3	0,200	80	180	-	0,1619	-	-	0,1439	-	0,1439
4	0,200	80	230	-	-	-	-	0,1439	0,1619	0,3058
5	0,025	80	80	0,3202	0,1578	0,0420	0,0970	-	-	-
6	0,025	80	160	-	0,1578	-	0,1390	-	-	-
7	0,025	80	180	-	0,1578	-	-	0,1390	-	0,1390
8	0,025	80	230	-	-	-	-	0,1390	0,1578	0,2968

T_{01} – температура, за якої опромінювався кристал; T_{02} – температура, до якої імпульсно нагрітий кристал; C – концентрація іонів Na^+ в кристалі; C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – концентрація $(F_A - V_K), (F_A - V_{KA}(1)), (M_A^+ - V_{KA}), (F_A(1) - V_K) - (F_A(1) - V_{KA})$ -пар центрів, відповідно; C_0 – концентрація дорадіаційних пар диполів; C_{31} і C_{32} – концентрація $(M_A^+ - V_{KA})$ -центрів, утворених за нагріву кристала до 180 К і 230 К, відповідно.

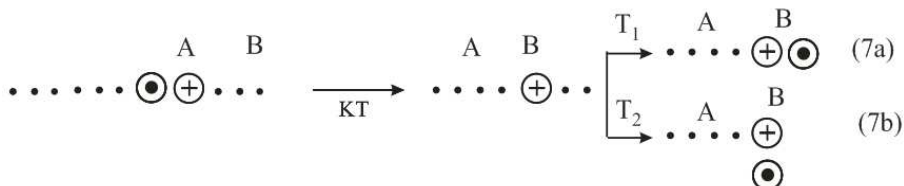
2. Термоактиваційні процеси. Утворення центрів забарвлення у кристалах флюоритів є наслідком захоплення носіїв електричного заряду, створених у ґратці кристала іонізуючою радіацією, дорадіаційними точковими структурними дефектами ((1)-(4)). Створення радіацією кожної комплементарної пари центрів забарвлення і, відповідно, руйнування пари до радіаційних дефектів збільшує енергію кристалічної ґратки на величину ΔE

$$\Delta E = E_g - E_{e-} - E_{e+} + E_k, \quad (7)$$

де: E_g – ширина забороненої зони кристала; E_{e-} – глибина залягання основного рівня електронного центра забарвлення відносно зони провідності; E_{e+} – глибина залягання діркового центра відносно валентної зони; E_k – енергія кулонівського притягання між електронним і дірковим центрами забарвлення.

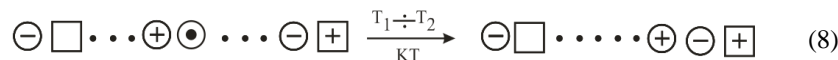
Запасену забарвленим кристалом енергію можна вивільнити, якщо кристал знебарвити. Щоб знебарвити кристал, необхідно звільнити електрон (дірку) з центра забарвлення (термо- чи фотоіонізувати) з наступною рекомбінацією його з дірковим (електронним) центром забарвлення.

2.1. Термічне знебарвлення V_K -центрів. Автолокалізовані дірки (V_K -центри) у кристалах флюоритів мають структуру квазімолекулярного іона (F^0F^- -комплекс, де F^0 – атом, а F^- – іон фтору), вісь якого направлена вздовж [100]-кристалографічних напрямків. За температур $T < 100$ К V_K -центри "вморожені" у ґратку кристала. За $T > 100$ К відбувається термодисоціація V_K -центра, мобільна дірка стрибкоподібно змінює своє розташування у ґратці кристала з наступним утворенням V_K -центра. Переміщення V_K -центра у ґратці кристала може відбуватися як без зміни його осі (0° -міграція), так і зі зміною просторової осі V_K -центра (90° -міграція). Експериментальні дані свідчать [2], що в кристалах CaF_2 -Na 0° -міграція передеу 90° перескоку V_K -центра.



Рівняння (7) відображає процес переміщення V_K -центра із положення А в положення В вздовж аніонного ланцюга: рівняння (7 а) ілюструє 0° -міграцію; а рівняння (7 б) – 90° -міграцію V_K -центра, при цьому $T_1 < T_2$. Під час низькотемпературного опромінення кристалів CaF_2 -Na утворюються V_K -центри, які входять до складу (V_K - F_A)-комплементарних пар (1). Під час повторного опромінення знебарвлених кристалів додатково утворюються V_K -центри, які входять до складу (V_K - $F_A(1)$)-пар (3).

Очевидно, що спосіб термоактиваційної міграції V_K -центрів не залежить від структури комплементарного електронного центра забарвлення (F_A чи $F_{A(1)}$) і протікає за схемою, яку описує рівняння (7). Однак кінцевий результат термічної міграції V_K -центрів істотно відрізняється. У випадку (V_K - F_A)-комплементарних пар термічне знебарвлення має рекомбінаційну природу:

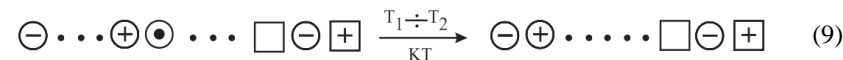


Мобільний V_K -центр знаходиться в електричному полі, створеному монодиполем і електричним диполем. Оскільки величина напруженості електричного поля монополя більша за поле електричного диполя, то V_K -центр дрейфує в сторону F_A -центра і рекомбінує з ним. Рекомбінація V_K з F_A -центром зумов-

лює виникнення термомолінесценції, внаслідок рекомбінації (V_K - F_A)-пари зникають і, відповідно, домішково-вакансійні диполі відновлюються.

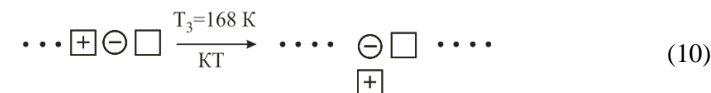
Оскільки дрейфовий рух V_K -центра реалізується двома способами (7), то за термічного знебарвлення (F_A - V_K)-пар виникають два максимуми термічного висвічування [3]: максимум за $T_1 = 120$ К з енергією активації $\epsilon_1 = 0,25$ еВ (0° -градусна міграція V_K -центрів) і максимум за $T_2 = 150$ К з $\epsilon_2 = 0,29$ еВ (90° -міграція V_K -центрів). Максимум за 120 К має більшу інтенсивність і в ньому виділяється 60 % світлосуми, запасеної кристалом.

Термічне знебарвлення V_K -центрів, які утворюють комплементарні пари з $F_A(1)$ -центрами (3), відбувається за схемою:



Мобільні V_K -центри захоплюються іонами лужного металу, виникають V_{KA} -центри (має місце $V_K \rightarrow V_{KA}$ -перетворення діркових центрів). При цьому концентрація $F_A(1)$ -центрів у кристалі не змінюється.

2.2. Термічна релаксація ($F_A(1)$ - V_{KA})-комплементарних пар. ($F_A(1)$ - V_{KA})-комплементарні пари утворюються під час опромінення кристала згідно з реакцією (4) і є термічно стабільними доти, поки аніонні вакансії "заморожені" в ґратці кристала. За температури $T \approx 168$ К аніонна вакансія, яка входить до складу $F_A(1)$ -центра, стає мобільною і здійснює ротаційний рух (перескоки) по еквівалентних аніонних позиціях в околі домішкового іона. Якщо внаслідок таких перескоків аніонна вакансія потрапляє по сусідству з F-центром, утворюється M_A^+ -центр. Як і $F_A(1)$ -центр, M_A^+ -центр є одноелектронним центром забарвлення. У першому випадку електрон локалізований на моновакансії, у другому – на бівакансії. Перехід від моно- до бівакансійної структури ($F_A(1) \rightarrow M_A^+$) зменшує потенціальну енергію центра забарвлення на величину $E_{зв}$, де $E_{зв}$ – енергія зв'язку в M_A^+ -центрі ($E_{зв} \approx 0,4-0,5$ еВ [3]).



Вісь $F_A(1)$ -центра орієнтована вздовж [111] напрямку. Вісь M^+ -центра збігається зі [100]-напрямом. Для кристалів CaF_2 -Na $T_3 = 168$ К, а $E_{зв} = 0,51$ еВ [3].

2.3. Термічна релаксація (F_A - $V_{KA(1)}$)-комплементарних пар. У кристалах (F_A - $V_{KA(1)}$)-пари центрів забарвлення термічно стабільні за температур $T < 200$ К, за $T > 200$ К F_A -центри зникають. Синхронно із термознебарвленням F_A -смуг поглинання виникають M_A^+ -смуги [3]. Механізм $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень описується таким чином:



У кристалах CaF_2 -Na максимальна швидкість $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень досягається за $T_4 = 200$ К з енергією активації $\epsilon_4 = 0,65$ еВ [3].

Внаслідок зміни структури діркових центрів ($V_{KA}(1)-V_{KA}$)-перетворень енергія кристалічної ґратки зменшується на величину $0,5E_k$, де E_k – енергія кулонівської взаємодії між іоном лужного металу і вакансією ($E_k \approx 1,0$ еВ [3]).

Зміни, які відбуваються у структурі центрів забарвлення у процесі нагріву кристалів CaF_2-Na , ілюструють дані, наведені в табл. 4-6.

Табл. 4. Концентрація електронних центрів забарвлення у кристалах CaF_2-Na на стадії насичення забарвлення кристала

№ з/п	C, мол. %	T ₀₁ , К	T ₀₂ , К	(C ₁ +C ₂)/C ₀	C ₃ /C ₀
1	0,200	80	80	0,4649	–
2	0,200	80	160	0,2032	–
3	0,200	80	180	0,2032	–
4	0,200	80	230	–	0,2032
5	0,025	80	80	0,5949	–
6	0,025	80	160	0,1964	–
7	0,025	80	180	0,1964	–
8	0,025	80	230	–	0,1964

Позначення фізичних величин збігаються з позначеннями, наведеними в табл. 1.

Табл. 5. Концентрація електронних центрів забарвлення у кристалах CaF_2-Na на стадії насичення забарвлення кристала

№ з/п	C, мол. %	T ₀₁ , К	T ₀₂ , К	(C ₄ +C ₅)/C ₀	C ₃ /C ₀
1	0,200	80	80	0,708	–
2	0,200	80	160	0,708	–
3	0,200	80	180	–	0,708
4	0,200	80	230	–	0,708
5	0,025	80	80	0,872	–
6	0,025	80	160	0,872	–
7	0,025	80	180	–	0,872
8	0,025	80	230	–	0,872

Позначення фізичних величин збігаються з позначеннями, наведеними в табл. 2.

Табл. 6. Концентрація електронних центрів забарвлення у повторно опромінених кристалах на стадії насичення забарвлення кристала

№ з/п	C, мол. %	T ₀₁ , К	T ₀₂ , К	(C ₁ +C ₂ +C ₄ +C ₅)/C ₀	C ₃₁ /C ₀	C ₃₂ /C ₀	C ₃ /C ₀
1	0,200	80	80	0,5143	–	–	–
2	0,200	80	160	0,3058	–	–	–
3	0,200	80	180	0,1619	0,1439	–	0,1439
4	0,200	80	230	–	0,1439	0,1619	0,3058
5	0,025	80	80	0,6170	–	–	–
6	0,025	80	160	0,2968	–	–	–
7	0,025	80	180	0,1578	0,1390	–	0,1390
8	0,025	80	230	–	0,1390	0,1578	0,2968

Позначення фізичних величин збігаються з позначеннями, наведеними в табл. 3.

3. Обговорення результатів. На величину радіаційної чутливості кристалів флюоритів впливають такі фактори:

- концентрація дорадіаційних точкових структурних дефектів у ґратці кристала;
- їх електричний заряд відносно ґратки кристала;

- температура, за якої опромінують кристал;
- зарядовий стан центрів забарвлення.

Ці фактори визначають структуру центрів забарвлення, їх термічну стабільність та граничні концентрації центрів забарвлення у кристалі.

3.1. Вплив концентрації дорадіаційних дефектів на радіаційну чутливість кристалів. Виникнення центрів забарвлення у кристалах флюоритів є наслідком локалізації створених радіацією вільних носіїв електричного заряду на дорадіаційних дефектах ((1)-(4)).

Із зменшенням концентрації дорадіаційних дефектів ймовірність захоплення носіїв заряду зменшується і, відповідно, забарвлення кристала падає. Ця закономірність не залежить від природи дефектів і їх електричного заряду, так і від температури, за якої опромінюється кристал (роботи [3-8] і табл. 1-6).

3.2. Вплив електричного заряду точкових дефектів на радіаційну чутливість кристалів флюоритів. Для кристалів флюоритів, легованих лужними металами, притаманні дефекти дипольного типу. Внаслідок радіаційно-і фотостимульованих процесів у кристалах можна створити термічно нерівноважні електрично заряджені дефекти [4-8].

З даних, наведених у табл. 1-6, випливає (див. також роботи [11, 12]), що величина радіаційного забарвлення у кристалах із зарядженими точковими дефектами вища порівняно із кристалами з дефектами дипольного типу. Причина цього явища очевидна: сила кулонівської взаємодії вільних носіїв електричного заряду із зарядженими точковими дефектами більша за їх взаємодію з дефектами дипольного типу. Тому ймовірність захоплення зонних носіїв електричного заряду зарядженими дефектами є вища в порівняно з електричними диполями, а отже, і забарвлення кристала є більшим.

3.3. Вплив температури опромінення на ефективність забарвлення кристала. Характер кривої температурної залежності ефективності забарвлення кристалів визначають два параметри: температура автолокалізації дірок і температура ($F_A \rightarrow M_A^+$)-перетворень.

Якщо кристал опромінювати за низьких температур, за яких дірки автолокалізуються, то генерування центрів забарвлення відбувається за схемою, яку описують рівняння (1)-(4). Якщо опромінення відбувається за вищих температур, за яких дірки мобільні, то в утворенні центрів забарвлення беруть участь реакції (2) і (4). Зрозуміло, що ефективність забарвлення кристала в першому випадку буде вища за другий випадок. Тому під час нагріву кристала вище $T > 120$ К радіаційна чутливість флюоритів зменшується і з подальшим зростанням ефективності забарвлення за $T > 200$ К.

Причина зростання радіаційної чутливості така. За 200 К відбуваються термоіндуковані перетворення центрів забарвлення (див. рівняння (11)), які зумовлюють перехід від електрично заряджених центрів забарвлення до центрів дипольного типу. Цей перехід зменшує ймовірність висвітлювальної дії радіації, що зумовлює збільшення радіаційної чутливості кристалів.

Література

1. Стоунхэм А.Н. Теория дефектов в твердых телах / А.Н. Стоунхэм. – М. : Изд-во "Наука". – 1978. – Т. 2. – 357 с.
2. Hayes W. Crystals with fluorite structure / W. Hayes, A.M. Stoneham. – Oxford, 1974. – 448 p.
3. Чорній З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів : дис. ... д-ра фіз.-мат. наук: спец. 01.04.10 / Чорній Зеновій Павлович. – Львів, 2000. – 275 с.
4. Архангельская В.А. Люминесценция, термо- и фотохимия возмущенных центров окраски в кристаллах типа флюорита со щелочными примесями / В.А. Архангельская // Известия АН СССР. – Сер.: Физическая. – 1982. – Т. 46, № 2. – С. 295-299.
5. Лисицин В.М. F_A-центры в CaF₂-NaF / В.М. Лисицин, В.Ф. Штанько // Оптика и спектроскопия : сб. науч. тр. – 1977. – Т. 42, № 4. – С. 760-761.
6. EPR of colour centres in alkaline metal doped calcium and strontium fluorides / A. Hamaidia, A. Nachimi, J. Margerie, J.F. Hamidy // Phys. Stat. Sol. (b). – 1986. – Vol. 138, № 2. – Pp. 213-218.
7. Hamidia A. Measurement of oscillator strengths of "F_{2A}" centres in MeF₂: A⁺ (Me = Sn, Sr; A⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺) / A. Hamidia, J. Margerie // Phys. Stat. Sol. – 1987. – Vol. 141, № 2. – Pp. 391-398.
8. Chorny Z.P. Crystals SrCl₂-K radiation sensitivity / Z.P. Chorny, I.B. Pirko, V.M. Salapak // Functional materials. – 2011. – Vol. 18, № 2. – Pp. 206-210.
9. Чорній З.П. F_D-центри в кристалах флюоритів, легованих лужними металами / З.П. Чорній, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.Р. Панасюк // Журнал фізичних досліджень : зб. наук. праць. – 2012. – Т. 16, № 1. – С. 1602-1-1602-8.
10. Чорній З.П. Центри забарвлення в кристалах CaF₂-Na і CaF₂-Li. I. Результати експериментальних досліджень / З.П. Чорній, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Фізика і хімія твердого тіла : зб. наук. праць. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 879-882.
11. Чорній З.П. Центри забарвлення в кристалах CaF₂-Na і CaF₂-Li. II. Результати теоретичних досліджень / З.П. Чорній, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Фізика і хімія твердого тіла : зб. наук. праць. – 2013. – Т. 14, № 4. – С. 717-720.
12. Чорній З.П. Радіаційні процеси в кристалах флюоритів з точковими дефектами дипольного типу. Одновимірні моделі / З.П. Чорній, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Електроніка та інформаційні технології : зб. наук. праць. – 2013. – Вип. 3. – С. 70-78.

Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В., Онуфрив О.Р., Кульчицький А.Д. Термоактивационные процессы в радиационно окрашенных кристаллах CaF₂-Me⁺

В модели линейного ионного кристалла исследованы радиационные параметры кристаллов CaF₂-Me⁺ после их повторного облучения ионизирующей радиацией. Показано, что исследованные кристаллы содержат два типа дорадиационных дефектов – термически равновесные дефекты дипольного типа [(Me⁺)(Va)⁺-(Me⁺)(Va)⁺] и термически неравновесные электрически заряженные дефекты [(Me⁺)-(Va)⁺-(Me⁺)(Va)⁺], где (Me⁺) – ион щелочного металла, (Va)⁺ – анионная вакансия. Рассчитаны предельные концентрации центров окраски (F_A, F_A(1), M_A⁺, V_K, V_{KA}, V_{KA}(1)-центров), исследованы их термическая стабильность и термоиндуцированные преобразования.

Ключевые слова: кристаллы, радиация, центры окраски.

Chorny Z.P., Pirko I.B., Salapak V.M., Dyachuk M.V., Onufriv O.R., Kulchyckiy A.D. Thermally Activating Processes in Radiation Coloured Crystals of CaF₂-Me⁺

In the model of a linear ion crystal radiation parameters CaF₂-Me⁺ crystals are investigated after repeated exposure to ionizing radiation. It is shown that the tested crystals contain two types of pre-irradiation defects – thermally equilibrium dipole type defects [(Me⁺)(Va)⁺-(Me⁺)(Va)⁺] and thermally nonequilibrium defects electrically charged [(Me⁺)-(Va)⁺-(Me⁺)(Va)⁺], where (Me⁺) – alkali metal ion, (Va)⁺ – anion vacancy. Concentration limits of colour centres (F_A, F_A(1), M_A⁺, V_K, V_{KA}, V_{KA}(1) centres) are calculated. Their thermal stability and thermoinduced conversion are studied.

Keywords: crystals, radiation, colour centres.

УДК 620.95(438)

*Д-р Мечислава Солинска –
Университет "Politechnika Krakowska", Польша*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГИИ В ПОЛЬШЕ

Рассмотрены особенности использования биомассы для увеличения выработки возобновляемой энергии в Польше, что является одним из главных условий выполнения требований климатического пакета Европейского Союза (до 2020 г.). Среди разнообразных видов биомассы наибольший удельный вес в производстве возобновляемой энергии имеет сектор твердого биотоплива из растительного или животного сырья, из продуктов жизнедеятельности организмов или органических промышленных отходов, в котором в 2013 г. произведено 46,4 % электроэнергии и 97 % тепловой энергии из общего объема производства "зеленой" энергии. Оценены возможности увеличения выработки энергии из биомассы в современной польской экономике.

Ключевые слова: биомасса, биотопливо, возобновляемая энергия.

Постановка задачи. Биомасса является наиболее древним и часто используемым источником возобновляемой энергии. К биомассе относят отходы домашних хозяйств, продукты жизнедеятельности городского хозяйства, например: опавшие листья, отходы сельскохозяйственного и промышленного производства, рубки леса и т. п. В широком смысле биомасса – это любые органические вещества, разнообразные субстанции растительного или животного происхождения, которые подлежат биодеградации. Биомасса представляет собой третий по величине источник энергии на свете. Согласно определению Европейской комиссии, к биомассе относят пригодные к распаду продукты питания, отходы сельскохозяйственного производства (включая субстанции растительного и животного происхождения), лесного хозяйства и связанных с ними отраслей промышленности, а также подлежащие биологическому распаду отходы промышленности и городского хозяйства (Директива 2001/77/WE). В Польше, согласно Распоряжению Министра экономики и труда от 9 декабря 2004 г., биомасса – это подлежащие биологическому распаду твердые либо жидкие вещества растительного или животного происхождения, которые образуются из продуктов и отходов сельскохозяйственного производства, лесного хозяйства и перерабатывающей промышленности, а также остальные отходы, которые разлагаются биологически (Dz. U. Nr 267, poz. 2656). С целью производства биомассы выращиваются такие быстрорастущие растения, как ива корзиночная, горец или тростник, которые к тому же неприхотливы к почвам.

Данные GUS свидетельствуют о том, что выполнение Польшей требований климатического пакета ЕС до 2020 г. нереально без производства энергии на основе биомассы, которое составляет львиную долю производимой в стране "зеленой" энергии [9, с. 247-262]. Кроме того, такая деятельность стимулирует сельскохозяйственное производство и развитие сельской местности [15]. Наибольший удельный вес в выработке возобновляемой энергии приходится на твердое биотопливо (к примеру, в 2013 г. соответственный показатель составлял 46,4 % производства "зеленой" электроэнергии и свыше 97 % тепловой энергии).

Хотя различные аспекты использования альтернативных энергоносителей довольно широко исследованы в специализированной литературе, напри-