



Науковий вісник НЛТУ України
Scientific Bulletin of UNFU

<http://nv.nltu.edu.ua>

<https://doi.org/10.15421/40271017>

Article received 13.12.2017 р.

Article accepted 28.12.2017 р.

УДК 535.343.2

ISSN 1994-7836 (print)

ISSN 2519-2477 (online)

@ ✉ Correspondence author

V. M. Salapak

volodymyr.salapak@gmail.com

З. П. Чорній¹, В. М. Салапак¹, І. Б. Пірко¹, Л. В. Салапак¹, А. Д. Кульчицький²

¹ Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

² Українська академія друкарства, м. Львів, Україна

РАДІАЦІЙНА ЧУТЛИВІСТЬ ІОННИХ КРИСТАЛІВ. ОДНОВИМІРНА МОДЕЛЬ. І. ІОННІ КРИСТАЛИ, ЛЕГОВАНІ ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ

Виникнення радіаційного забарвлення в іонних кристалах є результатом локалізації створених радіацією вільних носіїв заряду на дорадіаційних точкових дефектах кристалічної ґратки. Із накопиченням у кристалах центрів забарвлення вступають в дію зворотні процеси. Вільні носії заряду рекомбінують на центрах забарвлення, дорадіаційні дефекти відновлюються. Під час довготривалого опромінення кристалів встановлюється динамічна рівновага між процесами генерації центрів забарвлення та висвітлювальною дією рентгенівських променів. Запропоновано одновимірну модель іонних кристалів, в якій розраховано параметри радіаційної чутливості кристалів флюоритів і лужно-галоїдних кристалів, легованих ізовалентними домішками. Встановлено, що незалежно від концентрації активатора в кристалі імовірність утворення центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари завжди менша за імовірність їх руйнування. Це пояснюють тим, що в першому випадку носії заряду взаємодіють із електронейтральними центрами, а в другому – із зарядженими. Імовірність генерації центрів забарвлення під час розпаду електронно-діркової пари різко зменшується зі зменшенням концентрації активатора, а імовірність висвітлювальної дії практично не залежить від вмісту домішки у кристалі. Зі зменшенням концентрації активатора зростає величина енергії, що витрачається на створення однієї комплементарної пари центрів забарвлення, а відповідно радіаційна чутливість кристала знижується. Неконтрольовані фонові домішки, якими є передусім ізовалентні чужорідні іони, якщо їх концентрація менша за величину $c < 0,01$ мол. %, не впливають на радіаційну чутливість кристала.

Ключові слова: кристали; центри забарвлення; радіація.

Вступ. Відомо (Stoukhem, 1978), що утворення центрів забарвлення в іонних кристалах під дією іонізуючої радіації є наслідком локалізації вільних носіїв заряду на дорадіаційних дефектах. Виняток становить лише частина лужно-галоїдних кристалів (ЛГК), в яких іонізуюча радіація генерує центри забарвлення в регулярній ґратці кристала (F-H-механізм (Hayes, & Stoneham, 1974)). Забарвлені іонні кристали мають широке застосування в науці та техніці (оптичний запис інформації, квантова електроніка, голографія, комп'ютерна флюорографія і т. ін. (Arkhangelskaia, 1983)). Для подальшого цілеспрямованого пошуку нових матеріалів із наперед заданими радіаційними властивостями потрібно попередньо теоретично оцінити радіаційні параметри нових матеріалів. Як показано в наших попередніх роботах (Chornii et al., 2013, 2014, 2015), такі розрахунки можна провести в одновимірній моделі іонного кристала. Згідно з цією моделлю, радіаційна чутливість іонного кристала залежить від типу структурних дефектів, їх концентрації, електричного заряду дефектів і центрів

забарвлення, що утворюються. Ця робота започатковує низку публікацій, метою яких є систематизація різних класів іонних кристалів за їх радіаційною чутливістю.

Іонні кристали із власними структурними дефектами. Відомо, що в разі утворення власних точкових структурних дефектів в іонних кристалах діє принцип їх електронейтральності. Відповідно до принципу електронейтральності, в іонних кристалах можуть утворюватися або дефекти за Шоткі, або дефекти за Френкелем (Hayes & Stoneham, 1974). Теоретичні розрахунки та експериментальні дані показують, що в щільно упакованих ЛГК утворюються дефекти за Шоткі (Stoukhem, 1978), а в кристалах зі структурою флюориту – дефекти за Френкелем в аніонній підґратці кристала. Оскільки енергія активації утворення власних структурних дефектів $E > 2$ еВ, то високої концентрації власних дефектів можна досягати лише за високих температур (ближче до температури плавлення кристалу). З пониженням температури до кімнатної їх концентрація різко зменшується.

Інформація про авторів:

Чорній Зеновій Павлович, д-р фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри фізики.

Салапак Володимир Михайлович, канд. фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри фізики. **Email:** volodymyr.salapak@gmail.com

Пірко Ігор Богданович, канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри інформаційних технологій. **Email:** pirko1966@ukr.net

Салапак Любов Василівна, ст. викладач кафедри технології матеріалів і машинобудування. **Email:** lyubov.salapak@gmail.com

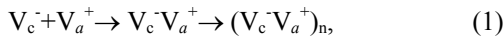
Кульчицький Антоній Дмитрович, канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики та математики. **Email:** antoniykulch@gmail.com

Цитування за ДСТУ: Чорній З. П., Салапак В. М., Пірко І. Б., Салапак Л. В., Кульчицький А. Д. Радіаційна чутливість іонних кристалів. Одновимірний модель. І. Іонні кристали, леговані ізовалентними домішками. Науковий вісник НЛТУ України. 2017. Вип. 27(10). С. 92–95.

Citation APA: Chornii, Z. P., Salapak, V. M., Pirko, I. B., Salapak, L. V., & Kulchitskiy, I. D. (2017). Radiation Sensitivity of Ionic Crystals. One-Dimensional Model. I. Ionic Crystals Doped with Isovalent Impurities. *Scientific Bulletin of UNFU*, 27(10), 92–95.

<https://doi.org/10.15421/40271017>

У ЛГК за охолодження кристала зменшення концентрації відбувається за схемою



де: V_c^- – катіонна і V_a^+ – аніонна вакансії відповідно, $V_c^- V_a^+$ – бівакансії, $(V_c^- V_a^+)_n$ – пустоти (від'ємні кристали), що утворюються на міжблочках кристалів.

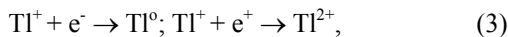
У кристалах флюоритів за пониження температури міжвузлові іони рекомбінують з аніонними вакансіями



де: F_i^- – міжвузловий іон фтору; V_a^+ – вакансія фтору; F_s^- – іон фтору у вузлі кристалічної ґратки.

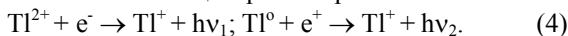
Звідси випливає, що концентрація власних структурних дефектів у модельних для радіаційної фізики кристалах (ЛГК і флюоритах) за кімнатної температури нічівно мала і відповідно їх роль у радіаційному забарвленні кристала незначна. Як свідчать експериментальні дані (Chornii et al., 2014, 2015), на радіаційні властивості кристалів впливає наявність у кристалі чужорідних домішок. Домішкові іони можуть виступати центрами захоплення для створених радіацією вільних носіїв заряду. Внаслідок опромінення легованих кристалів утворюються активаторні центри забарвлення.

2. Іонні кристали, леговані ізовалентними катіонами. Найпростіший механізм генерації центрів забарвлення є в іонних кристалах, легованих ізовалентними важкими металами. Останні входять у ґратку кристала у вигляді іонів заміщення і виступають центрами захоплення електронів і дірок. Класичним прикладом, який ілюструє механізм генерації центрів забарвлення в легованих іонних кристалах, є механізм забарвлення ЛГК, легованих талієм

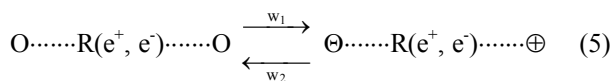


де: Tl^+ – іон талію, що ввійшов у ґратку кристала у вигляді іона заміщення; Tl^0 – атомарний талій (Tl^+ -іон, що захопив електрон); Tl^{2+} – двічі іонізований атом талію (Tl^+ -іон, що захопив дірку); R – іонізуюча радіація, що генерує електронно-діркові пари (e^-, e^+).

Паралельно з процесом утворення активаторних центрів забарвлення відбувається зворотний процес – радіаційне висвітлення центрів забарвлення:



Під час опромінення кристала паралельно відбувається як реакція (3) (генерація центрів забарвлення), так і реакція (4) (руйнування центрів забарвлення). У разі довгого опромінення кристала настає динамічна рівновага між процесами (3) і (4) – забарвлення кристала виходить на насичення, тобто радіаційні процеси, що відбуваються у кристалі, описуються рівняннями:



..... – крапками позначено іони основи кристала; O – Tl^+ -іон; Θ – Tl^0 -центр; \oplus – Tl^{2+} -центр; e_s^+ – автолокалізована в околі домішкового активатора дірка; w_1 – імовірність утворення комплементарної пари центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари ($O + e^- \rightarrow \Theta$, $O + e_L^+ \rightarrow \oplus$ або $O + e_s^+ \rightarrow \oplus$); w_2 – імовірність висвітлення (руйнування) комплементарної пари активаторних центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари:

$(\oplus + e^- \rightarrow O, \oplus + e^+ \rightarrow O)$, $e_L^+ = X^0$, $e_s^+ = (X^0 X^-) = X_2^- = V_K$ -центр,

де X^- – іон галоїда; X^0 – одноядерна дірка (дірка, локалізована на X^- -іоні); X_2^- – самозахоплена дірка (дірка, яка набула структури X_2^- -квзімолекулярного іона)

Причина відмінності між реакціями $O + e_L^+ \rightarrow \oplus$ і $O + e_s^+ \rightarrow \oplus$ полягає в тому, що в першому випадку захоплення дірки домішковим іоном відбувається раніше, ніж дірка набуває структури V_K -центра. У другому випадку дірка спочатку набуває структури X_2^- -іона з подальшою локалізацією її на активаторі. Отже, в реакції $O + e_L^+ \rightarrow \oplus$ активаторний центр забарвлення виникає у випадку, коли дірка розміщена лише в першій координаційній сфері відносно активатора. У випадку $O + e_s^+ \rightarrow \oplus$ реакції центр забарвлення виникає, якщо дірка розміщена як у першій, так і в другій координаційних сферах, що істотно підвищує радіаційну чутливість кристала (табл. 1 і 2).

Табл. 1. Радіаційні параметри окислів двовалентних металів (MgO-Mn)

c	l	w ₁	w ₂	c ₁ /c ₀
0,50	6a	0,110	0,370	0,230
0,20	8a	0,083	0,384	0,141
0,10	10a	0,040	0,367	0,098
0,06	12a	0,028	0,371	0,070
0,03	15a	0,018	0,367	0,049
0,02	17a	0,012	0,353	0,033
0,01	21a	0,0091	0,357	0,025

Примітка: c – концентрація домішкових іонів; l – середня відстань між домішковими іонами; a – стала ґратки; w₁ – імовірність утворення активаторної пари центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари; w₂ – імовірність зникнення активаторної пари центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари; c₁ – гранична концентрація пар центрів забарвлення на стадії насичення забарвлення; c₀ – кількість пар іонів домішки.

Табл. 2. Радіаційні параметри галогенідів одновалентних металів (NaJ-Tl)

c	l	w ₁	w ₂	c ₁ /c ₀	E	n ₀	n ₁
0,20	8a	0,126	0,348	0,266	34,6	1·10 ¹⁹	2,7·10 ¹⁸
0,10	10a	0,081	0,344	0,191	47,1	5·10 ¹⁸	9,6·10 ¹⁷
0,06	12a	0,056	0,356	0,136	66,2	3·10 ¹⁸	4,1·10 ¹⁷
0,03	15a	0,036	0,357	0,092	97,8	1,5·10 ¹⁸	1,4·10 ¹⁷
0,02	17a	0,025	0,346	0,067	134	1·10 ¹⁸	6,7·10 ¹⁶
0,01	21a	0,018	0,352	0,049	184	5·10 ¹⁷	2,5·10 ¹⁶

Примітка: E – енергія, затрачена на генерацію пари центрів забарвлення; n₀ – концентрація пар домішкових іонів у кристалі; n₁ – концентрація комплементарних пар центрів забарвлення.

Розрахунки w₁ і w₂ в одновірному випадку іонного кристала проведено за методикою, яку описано в роботі (Chornii et al., 2013). Граничні концентрації центрів забарвлення визначали за формулою

$$c_1 = \frac{w_1}{w_1 + w_2} c_0, \quad (6)$$

де c₁ і c₀ – концентрація пар центрів забарвлення і пар домішкових іонів відповідно.

Енергія створення комплементарної пари активаторних центрів забарвлення (Hayes & Stoneham, 1974):

$$E = \frac{1,5}{w_1} E_g, \quad (7)$$

де E_g – ширина забороненої зони кристала.

Обговорення отриманих результатів дослідження. У табл. 1 і 2 наведено розрахунки радіаційних параметрів ЛГК, легованих ізовалентними важкими металами, з яких, що на радіаційні параметри досліджуваних кристалів впливають два чинники: концентрація легу-

ючих домішок і спосіб локалізації дірок по сусідству з активатором.

На рис. 1, 2 наведено залежності радіаційних параметрів кристала від концентрації домішок у кристалі.

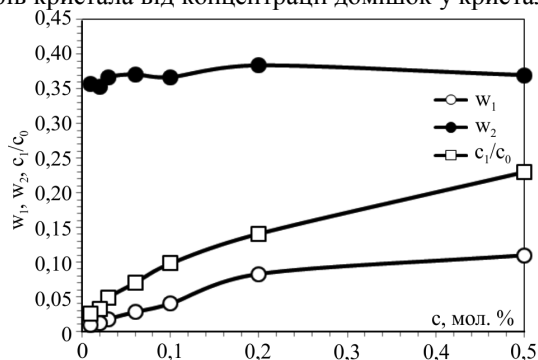


Рис. 1. Залежності імовірності утворення активаторної пари центрів забарвлення (w_1), імовірності зникнення активаторної пари центрів забарвлення (w_2), відношення граничної концентрації пар центрів забарвлення на стадії насичення забарвлення кристала до кількості пар іонів домішки (c_1/c_0) від концентрації (c) домішкових іонів для кристалів MgO-Mn

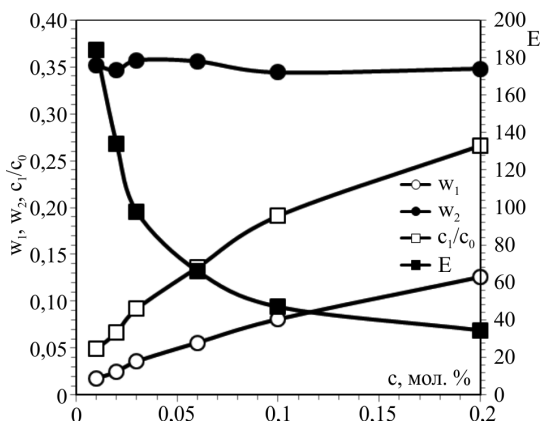


Рис. 2. Залежності імовірності утворення активаторної пари центрів забарвлення (w_1), імовірності зникнення активаторної пари центрів забарвлення (w_2), відношення граничної концентрації пар центрів забарвлення на стадії насичення забарвлення кристала до кількості пар іонів домішки (c_1/c_0) та енергії, яка затрачена на генерацію пари центрів забарвлення від концентрації (c) домішкових іонів для кристалів NaJ-Tl

Висновки

1. Незалежно від концентрації активатора у кристалі імовірність утворення центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари w_1 завжди менша за імовірність їх висвітлення w_2 . Причина цієї закономірності така: імовірність захоплення носіїв заряду домішковими іонами (утворення центрів забарвлення) менша за імовірність рекомбінації вільних носіїв заряду на заряджених центрах забарвлення (їх висвітлювання). Центр забарвлення генерується у кристалі лише тоді, коли носій електричного заряду опинився в околі активатора,

тоді як у процесах рекомбінації (через кулонівську взаємодію) беруть участь просторово відокремлені носії заряду (див. табл. 1 і 2).

2. Імовірність генерації центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари різко зменшується зі зменшенням концентрації активатора (див. рис. 1), а імовірність висвітлювальної дії w_2 практично не залежить від вмісту домішки у кристалі. Наведені залежності характеризує різниця у взаємодії носіїв заряду з електронейтральними та електрозарядженими дефектами.
3. Зі зменшенням концентрації активатора зростає величина енергії, що витрачається на створення комплементарної пари центрів забарвлення (див. табл. 1 і 2, рис. 1, 2), а відповідно радіаційна чутливість кристала падає.
4. Співвідношення c_1/c_0 (табл. 1 і 2, рис. 1, 2) відображає, яка максимальна частка (стадія насичення забарвлення кристала) із загальної кількості пар домішкових іонів (c_0) перетворюється в комплементарні пари активаторних центрів забарвлення (c_1). Як видно з наведених даних, у високолегованих кристалах ($c > 10^{19} \text{ см}^{-3}$) центри забарвлення становлять величину порядку 10-35 % від кількості активатора ($c_1 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$). У низьколегованих кристалах ($c < 10^{19} \text{ см}^{-3}$) c_1 становить від c_0 порядку 1-2 %.
5. Реальні кристали містять неконтрольовані фонові домішки, якими є передусім ізовалентні чужорідні іони. Якщо концентрація їх у кристалі менша за 10^{18} см^{-3} , то гранична концентрація центрів забарвлення становить величину, меншу за 10^{16} см^{-3} . Тобто неконтрольовані домішки, якщо їх концентрація менша за величину $c < 0,01$ мол. %, не впливають на радіаційну чутливість кристала.

Перелік використаних джерел

- Arkhangelskaia, V. A. (1983). Tcentry okraski v ionnykh kristalakh. *Itogi i perspektivy prakticheskogo ispolzovaniia. Trudy GOI, 51*, 34-44. [in Russian].
- Chornii, Z. P., Pirko, I. B., Panasiuk, M. R., Salapak, V. M., & Diachuk, M. V. (2014). Heneratsiia ($\text{Ti}^0\text{-Ti}^{2+}$)-komplementarnykh par v luzhno-haloidnykh krystalakh. *Elektronika ta informatsiini tekhnologii, 4*, 81-87. [in Ukrainian].
- Chornii, Z. P., Pirko, I. B., Salapak, V. M., & Diachuk, M. V. (2013). Radiatsiini protsesy v krystalakh fluorytiv z tochkovymy defektamy dypolnoho typu. *Odnovymirna model. Elektronika ta informatsiini tekhnologii, 3*, 70-78. [in Ukrainian].
- Chornii, Z. P., Pirko, I. B., Salapak, V. M., & Diachuk, M. V. (2015). Heneratsiia tsestriv zabarvlennia u krystalakh fluorytiv z termichno nerivnovazhnyymy strukturnymy defektamy. *Scientific Bulletin of UNFU, 25(6)*, 351-358. [in Ukrainian].
- Hayes, W., & Stoneham, A. M. (1974). *Crystals with fluorite structure*. Oxford. 448 p.
- Stounkhem, A. N. (1978). *Teoriia defektov v tverdykh telakh (Vol. 2)*. Moscow. 357 p. [in Russian].

З. П. Чорний¹, В. М. Салапак¹, І. Б. Пирко¹, Л. В. Салапак¹, А. Д. Кульчицкий²

¹ Національний лесотехнічний університет України, г. Львів, Україна

² Українська академія книгодрукування, г. Львів, Україна

РАДИАЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ. ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ. I. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИЗОВАЛЕНТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Возникновение радиационной окраски в ионных кристаллах есть результатом локализации созданных радиацией свободных носителей заряда на дорадиационных точечных дефектах кристаллической решетки. С накоплением в кристаллах центров окраски происходят обратные процессы. Свободные носители заряда рекомбинируют на центрах окраски, дорадиационные дефекты возникают вновь. При длительном облучении кристаллов происходит динамическое равновесие между процессами образования центров окраски и их аннигиляцией под действием рентгеновских лучей. Предложена одномерная

модель ионных кристаллов, в которой получены параметры радиационной чувствительности кристаллов флюоритов и щелочно-галогидных кристаллов, легированных изовалентными примесями. Независимо от концентрации активатора в кристалле вероятность образования центров окраски при распаде электронно-дырочной пары всегда меньше вероятности их разрушения. Это объясняется тем, что в первом случае носители заряда взаимодействуют с электронейтральным центром, а во втором – с заряженным. Вероятность образования центров окраски при распаде электронно-дырочной пары сильно уменьшается с уменьшением концентрации активатора, а вероятность разрушающего действия радиации практически не зависит от содержания примеси в кристалле. С уменьшением концентрации активатора увеличивается энергия, расходуемая на создание одной комплементарной пары центров окраски, а соответственно радиационная чувствительность кристалла уменьшается. Неконтролируемые фоновые примеси, которыми есть в первую очередь изовалентные ионы, если их концентрация меньше $c < 0,01$ мол. %, не влияют на радиационную чувствительность кристалла.

Ключевые слова: кристаллы; центры окраски; радиация.

Z. P. Chornij¹, V. M. Salapak¹, I. B. Pirko¹, L. V. Salapak¹, I. D. Kulchitskiy²

¹ Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine

² Ukrainian Academy of Printing, Lviv, Ukraine

RADIATION SENSITIVITY OF IONIC CRYSTALS. ONE-DIMENSIONAL MODEL. I. IONIC CRYSTALS DOPED WITH ISOVALENT IMPURITIES

The occurrence of the radiation colour in ionic crystals is the result of the localization of free charge carriers, generated by radiation, on the pre-radiation point defects of the crystalline lattice. With the accumulation of the colour centres in the crystals, inverse processes take effect. The free charge carriers recombine at the colour centres, and the pre-radiation defects are restored. Prolonged irradiation of the crystals establishes a dynamic equilibrium between the processes of generation of colour centres and the illumination effect of X-rays. An one-dimensional model of ionic crystals was proposed, in which calculated were the parameters of radiation sensitivity of fluoride- and alkali-halide crystals doped with isovalent impurities. In the course of research we have found that regardless of the concentration of the activator in the crystal, the probability of the formation of colour centres at the decay of electron-hole pairs is always less than the probability of their destruction. This is explained by the fact that in the first case, the charge carriers interact with electroneutral centres, while in the second case – with charged ones. The probability of the generation of colour centres at the decay of the electron-hole pair decreases sharply with decreasing concentrations of the activator, and the probability of the illumination effect practically does not depend on the content of the impurity in the crystal. As the concentration of the activator decreases, the amount of energy consumed to create one complementary pair of colour centres increases, and, accordingly, the radiation sensitivity of the crystal drops. Uncontrolled background impurities, which are primarily isovalent foreign ions, do not affect the radiation sensitivity of the crystal provided that their concentration is less than $c < 0,01$ mol. %. Thus, as shown by the theoretical calculations, within the framework of this model, boundary concentrations of colour centres are determined depending on the concentration of the impurity, as well as the influence on the colour of the crystals of the method of hole localization adjacent to the activator has been investigated. The boundary concentration of F-centres in alkali-halide crystals is of the order of 10^{18} cm⁻³. Such a concentration of activating colour centres can be achieved if the activator concentration in the crystal has a value of the order of 0.1 mole %. Established is the dependence of the concentration of colour centres on the content of doping impurities in the crystal and on the structure of colour centres. The results of the calculations are consistent with the experimental data.

Keywords: crystals; colour centres; radiation; one-dimensional model.