

63. Ter-Mikirtychev V.V., Fromzel V.A. // *Applied Optics*. – 2000. – Vol. 39. – P. 4964–4969.
 64. Dong J., Deng P., Xu J. // *J. Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 203. – P. 163–167.
 65. Бутаева Т.И., Петросян А.Г., Петросян А.К. // *Неорганические материалы*. – 1988. – Т. 24, вып. 3. – С. 430–434.
 66. Guerassimova N., Garnier N., Dujardin C., Petrosyan A.G., Pedrini C. // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 339 – P. 197–202.
 67. Yang P., Deng P., Yin Z. // *J. Luminescence*. – 2002. – Vol. 97. – P. 51–54.
 68. Henke M., Perßon J., Kück S. // *J. Luminescence*. – 2000. – Vol. 87–89. – P. 1049–1051.
 69. Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Melnyk S.S., Syvorotka I.M., Müller V., Peters V., Petermann K., Beyertt A., Giesen A. // *CLEO-Europe '2003/EQEC Conference*. – Munich, Germany, 2003. – P. CG–10108.

УДК 621

С.Б. Убізський¹, О.А. Бурій¹, П. Потера², **А.О. Матковський**¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

²Інститут фізики, Жешувський університет, Республіка Польща

МОДЕЛІ НАКОПИЧЕННЯ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ В ОКСИДНИХ КРИСТАЛАХ

© С.Б.Убізський, О.А.Бурій, П.Потера, **А.О.Матковський**, 2004

S.B. Ubizskii, O.A. Buryy, P. Potera, **A.O. Matkovskii**

MODELS OF THE RADIATION DEFECTS ACCUMULATION IN OXIDE CRYSTALS

© S.B. Ubizskii, O.A. Buryy, P. Potera, **A.O. Matkovskii**, 2004

Розглянуто задачу опису кінетики накопичення радіаційних дефектів у кристалах складних оксидів. Проаналізовано моделі, які описують основні процеси та явища, що існують при опроміненні кристала – зміну зарядового стану генетичних дефектів, обмеженість процесу перезарядки генетичних дефектів їх кількістю та процесом їх рекомбінації, утворення радіаційних дефектів зміщення та їх іонізацію, обмеженість утворення радіаційних дефектів та їх іонізації процесами рекомбінації, а також утворення комплексів аніонної і катіонної вакансій.

The description problem of the radiation defects accumulation kinetics is considered. The analysis is carried out for models describing the basic processes and phenomena taking place at the crystal irradiation, namely the genetic defects recharging, the limitation of the genetic defects recharging by their quantity and recombination, the displacement defects formation and ionization of them, the limitation of the radiation defects formation and their ionization by the recombination processes as well as formation of complexes of anion and cation vacancies.

*Краще притримуватися гіпотези,
яка згодом може виявитися
невірною, аніж ніякої.
Д.І. Менделєєв*

Вступ

Дослідження впливу іонізуючих випромінювань на властивості матеріалів електронної техніки, зокрема, оксидних кристалів, є важливою задачею матеріалознавства в електроніці, оскільки

вона пов'язана як із забезпеченням функціонування електронних приладів в умовах дії значних радіаційних опромінь, так і з керуванням параметрами матеріалів, зокрема, "заліковуванням" генетичних дефектів кристалів [1–4]. Необхідною ланкою в комплексі таких досліджень є побудова адекватної математичної моделі дефектоутворення, яка дозволить передбачати результат дії на матеріал різних видів та доз опромінення. Ця робота є продовженням циклу робіт [2–7] і присвячена моделюванню процесів накопичення радіаційних дефектів у монокристалах складних оксидів. Такий вибір об'єкта досліджень пов'язаний із використанням, яке знаходять оксидні кристали, такі як LiNbO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ у квантовій та оптоелектроніці, що, в свою чергу, обумовлює комплекс вимог відносно оптичної якості цих кристалів, зокрема, можливості формування в них радіаційних центрів забарвлення.

Як відомо, при дії на кристал іонізуючих опромінь їх енергія витрачається переважно на збудження електронної підсистеми кристала [2,7], що може призводити до зміни зарядового стану генетичних дефектів кристала, зокрема, появи центрів забарвлення. Крім того, деяка незначна частина енергії витрачається на збудження остовної підсистеми – утворення радіаційних дефектів зміщення (френкелівських пар – вакансія–атом у міжвузлі). До основних процесів та явищ, які необхідно враховувати при моделюванні радіаційного дефектоутворення, треба зарахувати: зміну зарядового стану генетичних дефектів з утворенням метастабільних іонізованих центрів, зокрема, центрів забарвлення; обмеженість процесу перезарядки генетичних дефектів їх кількістю та процесом рекомбінації; утворення радіаційних дефектів зміщення (пар Френкеля) і їх вторинну іонізацію, тобто зміну зарядового стану утворених при опроміненні радіаційних дефектів; обмеженість процесу утворення радіаційних дефектів, а отже, і процесу вторинної іонізації, процесами рекомбінації при утворенні френкелівської пари в зоні анігіляції компонент іншої; можливість розпаду метастабільних центрів та рекомбінації френкелівських пар внаслідок термічно активованої рухливості дефектів. У цій роботі розглянемо моделі, які враховуватимуть зазначені особливості.

Побудова та аналіз моделей накопичення радіаційних дефектів зміщення та іонізованих центрів

Нехай до початку дії опромінення концентрація генетичних дефектів у кристалі становила n_0 , а потужність флюенсу (кількість частинок опромінення, що проходять через одиницю площі кристала за одиницю часу) є постійною протягом всього часу опромінення і дорівнює P . Тоді кінетику перезарядки генетичних дефектів у кристалі можна описати рівнянням

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)P\sigma_l, \quad (1)$$

де σ_l – переріз процесу зміни зарядового стану генетичних дефектів. Тут і далі дефекти вважатимемо однотипними. У разі існування в кристалі не взаємодіючих дефектів, що належать до m різних типів, модель перезарядки міститиме m рівнянь типу (1). Розв'язком рівняння (1) є дозова залежність

$$n(\Phi) = n_0 \left(1 - e^{-\sigma_l \Phi}\right), \quad (2)$$

показана на рис. 1 кривою 1. У (2) Φ – флюенс частинок опромінення, $\Phi = Pt$, де t – загальний час опромінення.

Генерація радіаційних дефектів зміщення в найпростішому випадку описується рівнянням

$$\frac{dn_d}{dt} = n_a \sigma_d P, \quad (3)$$

де n_d – концентрація дефектів зміщення, n_a – концентрація атомів у кристалі, σ_d – переріз процесу утворення дефектів зміщення.

Розв'язком рівняння (3) при початковій умові $n_d(0) = n_0$ є лінійна дозова залежність

$$n_d(\Phi) = n_0 + n_a \sigma_d \Phi, \quad (4)$$

показана на рис. 1 лінією 2 (пряма 5 на тому ж рисунку зображає залежність від флюенса різниці $n_d(\Phi) - n_0$).

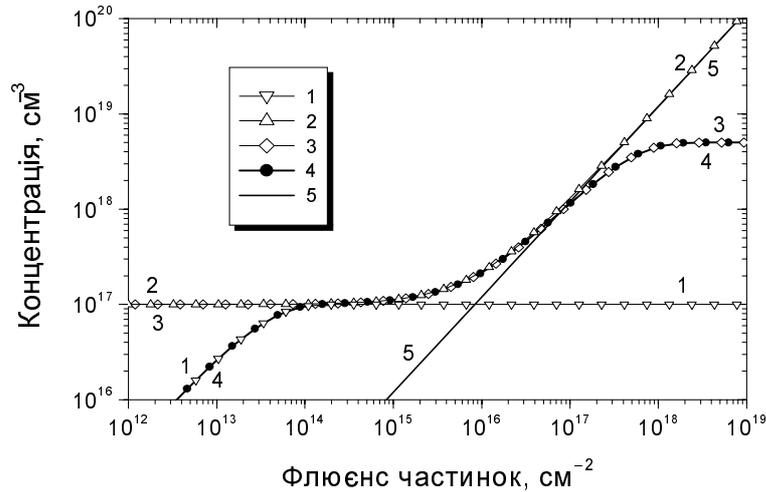


Рис. 1. Кінетика накопичення радіаційних дефектів [7]: криві 1–4 показують розрахунок за рівняннями (2), (4), (6) та (8) відповідно. Розрахунки виконані для таких значень параметрів: $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_i = 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, $\sigma_d = 8 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$, $n_a = 1.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $v_a = 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$

При значній концентрації зміщень ймовірність того, що компоненти новоутвореної пари Френкеля опиняться в зоні нестійкості вже існуючих радіаційних дефектів, збільшується. Це означає, що зростання кількості дефектів буде обмежуватися анігіляцією зміщених атомів на вже існуючих вакансіях. Ймовірність опинитися в зоні нестійкості вакансій створеного зміщенням дефекту можна оцінити як відношення загального об'єму зон нестійкості всіх дефектів до об'єму кристала. Для одиничного об'єму кристала така ймовірність дорівнює $n_d v_r$, де v_r – об'єм зони нестійкості радіаційного дефекту. Накопичення радіаційних дефектів зміщення, обмежене анігіляцією, описується рівнянням

$$dn_d / dt = n_a P \sigma_d (1 - v_r n_d). \quad (5)$$

При початковій умові $n_d(0) = n_0$ розв'язком рівняння (5) є дозова залежність

$$n_d(\Phi) = n_0 e^{-n_a \sigma_d v_r \Phi} + \frac{1}{v_r} \left(1 - e^{-n_a \sigma_d v_r \Phi}\right), \quad (6)$$

зображена на рис. 1 кривою 3. При $v_r \rightarrow 0$, тобто за умови малих розмірів зони нестійкості дефекта, рівняння (6) зводиться до (4).

Якщо на радіаційних дефектах, створених зміщенням, шляхом іонізаційної перезарядки утворюються центри забарвлення, то кінетику їх накопичення описує диференціальне рівняння, формально подібне до (1):

$$\frac{dn}{dt} = (n_d - n) \sigma_I P, \quad (7)$$

де n_d визначається рівнянням (6).

При початковій умові $n(0) = n_0$ розв'язком (7) є залежність

$$n(\Phi) = \frac{1}{v_r} \left(1 - e^{-\sigma_I \Phi}\right) + \frac{\sigma_I (n_0 v_r - 1)}{v_r (\sigma_I - n_a \sigma_d v_r)} \left(e^{-n_a \sigma_d v_r \Phi} - e^{-\sigma_I \Phi}\right), \quad (8)$$

зображена кривою 4 на рис. 1.

Оскільки, як зазначалося, основна частина енергії опромінення витрачається на створення іонізованих центрів, то $\sigma_d \ll \sigma_I$. Отже, в області флюєнсів $\Phi \ll (n_a \sigma_d v_r)^{-1}$ залежність (8) спрощується і описується рівнянням (2), а в разі $\Phi \gg \sigma_I^{-1}$ зводиться до залежності вигляду (6).

Крім того, виконання умови $\sigma_d \ll \sigma_I$ свідчать про швидку іонізацію всіх новоутворених радіаційних дефектів, які можуть іонізуватися в даних умовах опромінення.

Характерною особливістю залежності (8) в загальному випадку є наявність двох областей насичення. Перша з них відповідає області флюєнсів, при яких всі генетичні дефекти перезарядилися, а концентрація радіаційних дефектів зміщення, здатних до іонізації, є незначною, а друга – області, в якій процес утворення нових дефектів зміщення компенсується взаємною анігіляцією френкелівських пар.

Врахування процесів термічно активованої рекомбінації френкелівських пар можливе на основі уявлень про квазіхімічні реакції. Зокрема, якщо концентрація однієї з компонент пар Френкеля є суттєво більшою від концентрації іншої компоненти, то їх рекомбінація відбуватиметься як квазіхімічна реакція першого порядку ($-dn/dt \sim n^{-1}$), а при співвимірній концентрації (ситуація, що ймовірніше спостерігається безпосередньо при опроміненні) – як реакція другого порядку ($-dn/dt \sim n^{-2}$).

Якщо відпал радіаційних дефектів, утворених за ударним механізмом, відбувається під час опромінення, то вклад рекомбінації компонент пар Френкеля у зміну їх концентрації внаслідок квазіхімічної реакції першого порядку можна описати:

$$dn_d/dt = -K_1 n_d, \quad (9)$$

аналогічно для реакції другого порядку

$$dn_d/dt = -K_2 n_d^2, \quad (10)$$

де K_1 і K_2 – константи швидкості реакції, що є обернено пропорційними до часу життя дефекту τ_d , залежність якого від температури кристала T описується рівнянням типу рівняння Арреніуса

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT), \quad (11)$$

де τ_0 – характерний час, що має зміст періоду власних термофлуктуаційних коливань, які призводять до можливості перескокової рухливості дефекту, E_a – енергія активації рекомбінаційного процесу.

Врахувавши (9) та (10) у (3), можна отримати часові залежності, що описують накопичення дефектів зміщення. При початковій умові $n_d(0) = n_0$ у першому і другому випадках відповідно отримуємо

$$n_d(t) = n_0 e^{-K_1 t} + \frac{n_a \sigma_d P}{K_1} (1 - e^{-K_1 t}), \quad (12)$$

$$n_d(t) = \frac{n_0 + \sqrt{n_a \sigma_d P / K_2} \tanh(\sqrt{n_a \sigma_d P K_2} \cdot t)}{1 + n_0 \sqrt{K_2 / n_a \sigma_d P} \tanh(\sqrt{n_a \sigma_d P K_2} \cdot t)}. \quad (13)$$

Залежність (12) по своїй структурі подібна до залежності (6), тобто характер дозової залежності буде аналогічним до поданого на рис. 1 кривою 3. Суттєва відмінність полягає лише у тому, що рівень концентрації радіаційних дефектів при насиченні дозової залежності при $\Phi \rightarrow \infty$, згідно з (12), відповідає величині $n_a \sigma_d P / K_1$, тобто залежить від потужності флюєнсу, а також в силу (11) від температури опромінення. У разі релаксаційного процесу, що відповідає кінетиці другого порядку, рівень насичення дозової залежності відповідає величині $\sqrt{n_a \sigma_d P / K_2}$, і, знову ж таки, залежить від потужності флюєнсу і від температури опромінення, однак у відмінний спосіб. Залежності (12) і (13) зображено на рис. 2 для параметрів, що відповідають однаковому рівню насичення.

З рис. 2 видно, що релаксаційні процеси обох типів не впливають на швидкість росту концентрації радіаційних дефектів на початку опромінення (він є лінійним) і погано розрізняються при наближенні до насичення дозової залежності. Це означає, що лише з вигляду дозової залежності не можна встановити, який з процесів – анігіляція пар Френкеля під час опромінення, рекомбінаційні процеси першого чи другого порядку – обмежує накопичення радіаційних дефектів

зміщення. Для встановлення відповідального процесу потрібно здійснити опромінення при різних інтенсивностях потоку частинок та при різних температурах і порівняти рівні насичення дозової залежності. Альтернативним способом є дослідження процесу ізотермічного відпалу накопичених дефектів, оскільки для рекомбінаційного процесу першого порядку часова залежність при ізотермічному відпалі буде експоненційною, а при рекомбінації за реакцією другого порядку – гіперболічною. Слід також відзначити, що при аналізі утворення парних асоціатів дефектів, наприклад, комплексних центрів катіонна вакансія, об'єднана з аніонною, ріст концентрації таких дефектів при створенні їх по ударному механізму теж є лінійним за часом.

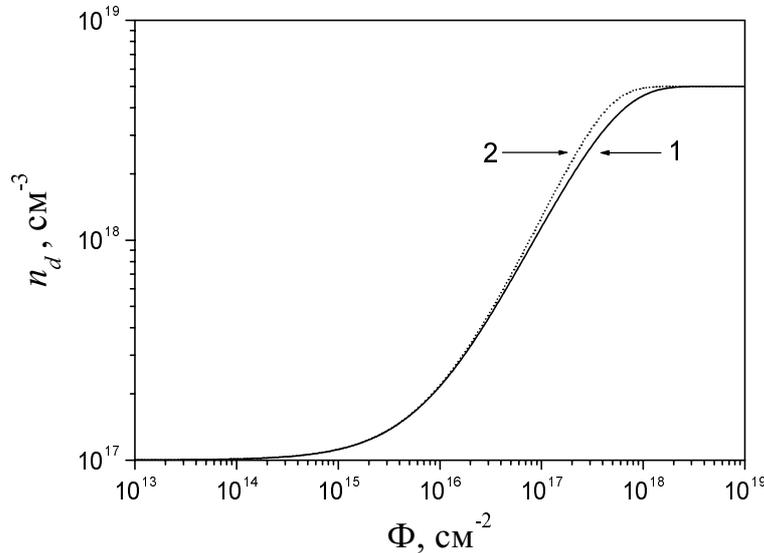


Рис. 2. Кінетика накопичення радіаційних дефектів при врахуванні термічно активованої рекомбінації френкелівських пар за кінетикою першого (1) та другого (2) порядку. Розрахунки виконані для значень параметрів: $K_1 = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $K_2 = K_1^2 / (n_a \sigma_d P) = 4.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$

Оскільки енергії активації розпаду метастабільних іонізованих центрів переважно нижчі, ніж енергія активації процесу міграції точкових дефектів, то важливо встановити вплив цих процесів на характер накопичення іонізованих центрів, утворених на радіаційних дефектах зміщення. Оскільки, при $\sigma_i \gg \sigma_d$ слід очікувати іонізації всіх новоутворених радіаційних дефектів, то ми надалі не будемо враховувати можливість обмеження росту концентрації радіаційних дефектів зміщення процесами анігіляції чи рекомбінації компонент пар Френкеля. Врахувавши розпад іонізованих центрів, подібно до того, як в рівняннях (9) і (11), отримуємо диференціальні рівняння для часової залежності концентрації іонізованих центрів з релаксацією за реакціями першого і другого порядку відповідно

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 + n_a \sigma_d P t - n) \sigma_i P - K_1^* n, \quad (14)$$

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 + n_a \sigma_d P t - n) \sigma_i P - K_2^* n^2, \quad (15)$$

де K_1^* і K_2^* – константи швидкості реакції розпаду іонізованих центрів за кінетикою першого та другого порядку відповідно.

З рівнянь (14) і (15) випливає, зокрема, що досягнення стаціонарного рівня насичення росту концентрації, при якому $dn/dt = 0$, в обох випадках за рахунок розпаду іонізованих центрів відбутися не може, і причиною насичення можуть виступати лише процеси, які обмежують ріст концентрації дефектів зміщення, тобто миттєва анігіляція компонент пар Френкеля у місцях їх утворення або дифузійно-контрольована рекомбінація пар Френкеля за рахунок міграції її компонент.

Рівняння (14) має розв'язок вигляду:

$$n(t) = \left(n_0 \sigma_i P - \frac{n_a \sigma_d \sigma_i P^2}{K_1^* + \sigma_i P} \right) \frac{(1 - e^{-(K_1^* + \sigma_i P)t})}{K_1^* + \sigma_i P} + \frac{n_a \sigma_d \sigma_i P^2}{K_1^* + \sigma_i P} t, \quad (16)$$

в якому перший доданок відповідає іонізації генетичних дефектів, а другий – іонізації дефектів зміщення. У відсутності дефектоутворення за ударним механізмом перезарядка генетичних дефектів насичується при досягненні рівня концентрації іонізованих дефектів $n_0 \sigma_i P / (K_1^* + \sigma_i P)$. Отже, максимальна кількість іонізованих генетичних дефектів зменшується при збільшенні величини K_1^* (або в силу (12) температури T) та асимптотично наближається до n_0 при збільшенні потужності флюенсу частинок опромінення P .

На рис. 3 показані графіки залежностей концентрації іонізованих центрів від флюенса, розраховані за (16) для тих самих параметрів, що для рис. 1 та для різних значень константи швидкості реакції K_1^* . Як видно з рис. 3, розпад іонізованих центрів, що відбувається за кінетикою першого порядку, не веде до зміни нахилу залежності $n(\Phi)$ у подвійному логарифмічному масштабі (величина нахилу залежностей $n(\Phi)$ визначає порядок реакції [7]). Тангенс кута нахилу залежностей 1 – 4 на рис.3 є близьким до 1, що відповідає нахилу прямої 5 на рис. 1.

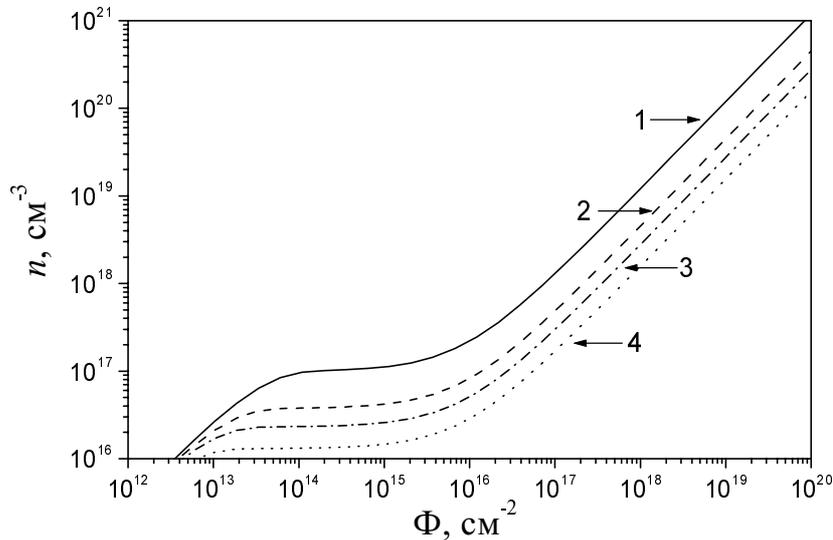


Рис. 3. Кінетика накопичення радіаційних дефектів при врахуванні термічно активованої рекомбінації іонізованих центрів за кінетикою першого порядку при значеннях константи швидкості реакції $K_1^* = 0$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4) c^{-1}

Рівняння (15) належить до рівнянь типу узагальненого рівняння Рікатті і його розв'язок записується через спеціальні функції Ейрі $Ai(z)$, $Bi(z)$ [8]:

$$n(t) = - \frac{n_0}{2} \frac{2(ad)^{1/3} Bi'(z) + bBi(z) + 2C_0(ad)^{1/3} Ai'(z) + C_0 bAi(z)}{C_0 Ai(z) + Bi(z)}, \quad (17)$$

де $a = n_0 K_2^*$, $b = \sigma_i P$, $c = -\sigma_i P$, $d = -\sigma_i \sigma_d \frac{n_a}{n_0} P$, $C_0 = - \frac{2(ad)^{1/3} Bi'(z_0) + bBi(z_0)}{(ad)^{1/3} Ai'(z_0) + bAi(z_0)}$,

$$z_0 = \frac{b^2 + 4ac}{4(ad)^{2/3}}, \quad z = z_0 - (ad)^{1/3} t, \quad Ai(z) = \frac{1}{3^{2/3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \sum_{j=0}^{\infty} f_j \frac{z^{3j}}{(3j)!} - \frac{1}{3^{1/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \sum_{j=0}^{\infty} g_j \frac{z^{3j+1}}{(3j+1)!},$$

$$Ai'(z) \equiv \frac{dAi(z)}{dz}, \quad Ai(z) = \frac{1}{3^{1/6} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \sum_{j=0}^{\infty} f_j \frac{z^{3j}}{(3j)!} + \frac{1}{3^{-1/6} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \sum_{j=0}^{\infty} g_j \frac{z^{3j+1}}{(3j+1)!},$$

$$Bi'(z) \equiv \frac{dBi(z)}{dz}, \quad f_j = \prod_{i=1}^j (3i-2), \quad g_j = \prod_{i=1}^j (3i-1).$$

Розв'язок рівняння (15), записаний у вигляді (17), є достатньо складним для аналізу, проте і в цьому випадку слід очікувати ситуації якісно подібної тої, що існувала під час аналізу рівнянь (12), (13). Зокрема, з (15) випливає, що у відсутності генерації радіаційних дефектів зміщення процес іонізації ростових дефектів за наявності рекомбінації другого порядку насичується на рівні

$$n = \sqrt{\frac{n_0 \sigma_l P}{K_2^*} + \frac{\sigma_l^2 P^2}{4K_2^{*2}}} - \frac{\sigma_l P}{2K_2^*}, \quad \text{який прямує до } n_0 \text{ при } \frac{\sigma_l P}{K_2^*} \rightarrow \infty.$$

На рис. 4 показано графіки залежностей концентрації іонізованих центрів від флюенса, розраховані за (17) для тих самих параметрів, що і для попереднього рисунку та для різних значень константи швидкості реакції.

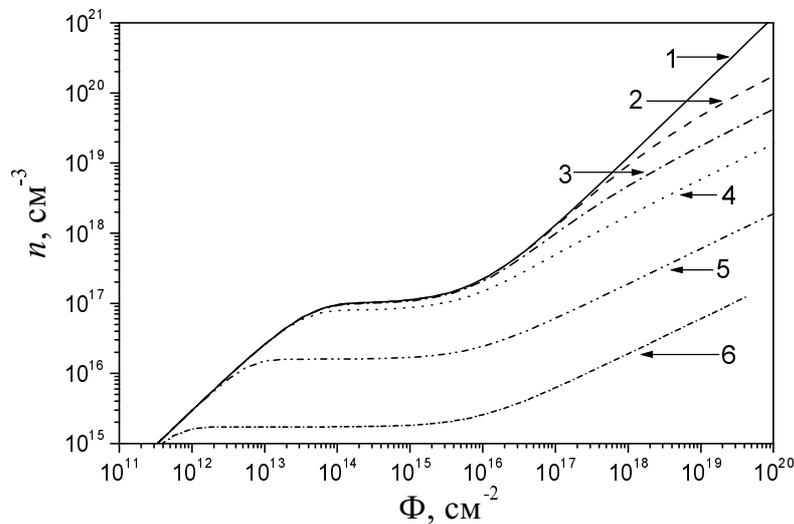


Рис. 4. Кінетика накопичення радіаційних дефектів при врахуванні термічно активованої рекомбінації іонізованих центрів за кінетикою другого порядку при значеннях константи швидкості реакції $K_2^* = 0$ (1), 10^{-20} (2), 10^{-19} (3), 10^{-18} (4), 10^{-16} (5), 10^{-14} (6) $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

Як видно з рис. 4, за наявності рекомбінації іонізованих центрів за реакцією другого порядку в області великих флюенсів спостерігається відхилення величини тангенса кута нахилу від одиниці у подвійному логарифмічному масштабі. При цьому збільшення константи швидкості реакції призводить до того, що в області порівняно малих значень K_2^* нахил змінюється при практично сталій величині концентрації іонізованих центрів в області насичення, тоді як при більших K_2^* тангенс кута нахилу лишається постійним і в широкому діапазоні зміни параметрів задачі близьким до 0.5, а величина концентрації насичення починає помітно зменшуватися. Оскільки при зростанні K_2^* величина тангенсу кута нахилу проходить всі значення між 1 та 0.5, то саме наявністю рекомбінації іонізованих центрів за реакцією другого порядку можуть бути пояснені результати досліджень накопичення радіаційних дефектів в кристалах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ та $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ [7] при опроміненні швидкими нейтронами, в яких тангенс кута нахилу залежності $n(\Phi)$ становив ~ 0.8 . Іншим можливим поясненням може бути наявність кількох механізмів рекомбінації з різними порядками реакцій. Дійсно, якщо припустити, що можливою одночасно є рекомбінація за реакціями як першого, так і другого порядку, то відповідне рівняння матиме вигляд

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 + n_a \sigma_d P t - n) \sigma_i P - K_1^* n - K_2^* n^2, \quad (18)$$

а його розв'язки будуть визначатися виразом (17) при $b = \sigma_i P + K_1^*$. На рис. 5 зображено результати розрахунків дозової залежності при різних значеннях констант швидкості реакцій K_2^* та K_1^* .

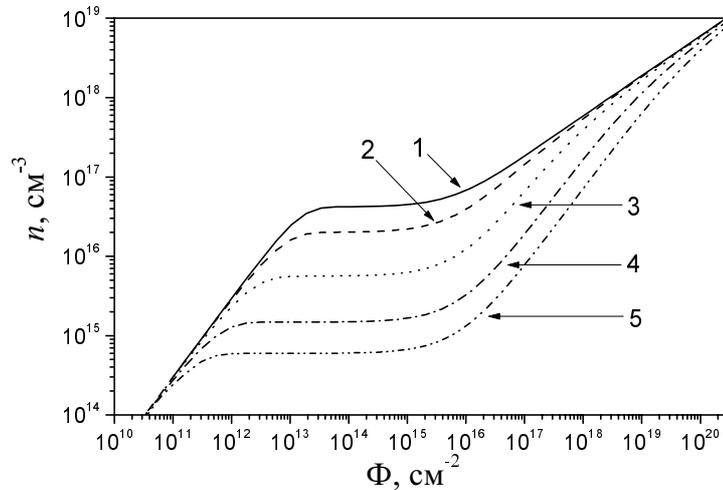


Рис. 5. Кінетика накопичення радіаційних дефектів при врахуванні термічно активованої рекомбінації іонізованих центрів за змішаною кінетикою першого та другого порядку при $K_2^* = 10^{-17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ та $K_1^* = 0$ (1), 1 (2), 5 (3), 20 (4), 50 (5) $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

Як випливає з розрахунків, в області великих флюєнсів $\Phi \sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ важливішу роль у накопиченні радіаційних дефектів відіграє рекомбінація за реакцією другого порядку, тоді як при менших флюєнсах $\Phi \sim 10^{16} \div 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ – рекомбінація за реакцією першого порядку.

При існуванні в кристалі взаємодії дефектів різного типу, дозові залежності для цих дефектів будуть визначатися з системи диференціальних рівнянь. Для прикладу розглянемо утворення при опроміненні комплексу з протилежно заряджених вакансій. Концентрації аніонної (1) та катіонної (2) вакансій повинні задовольняти рівняння

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = n_a \sigma_{d1} P - K_c n_1 n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} = n_a \sigma_{d2} P - K_c n_1 n_2 \end{cases}, \quad (19)$$

де K_c – швидкість бімолекулярної реакції комплексоутворення, контрольована дифузією.

Увівши змінну $z = n_1 - n_2$ та віднімаючи друге рівняння системи від першого, отримуємо рівняння відносно z

$$dz / dt = n_a (\sigma_{d1} - \sigma_{d2}) P, \quad (20)$$

яке має розв'язок $z = z(0) + n_a (\sigma_{d1} - \sigma_{d2}) P t$. Далі, виразивши n_2 через n_1 та z , та враховуючи, що $z(0) = 0$, отримаємо рівняння відносно n_1 :

$$\frac{dn_1}{dt} = n_a \sigma_{d1} P - K_c n_1^2 - K_c n_a (\sigma_{d2} - \sigma_{d1}) P n_1 t. \quad (21)$$

Рівняння для n_2 є однотипним:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_a \sigma_{d2} P - K_c n_2^2 - K_c n_a (\sigma_{d1} - \sigma_{d2}) P n_2 t. \quad (22)$$

У випадку, коли перерізи процесів утворення аніонної та катіонної вакансій є близькими, $\sigma_{d1} \approx \sigma_{d2}$, останніми доданками у (21), (22) можна знехтувати. При цьому розв'язки рівнянь (21), (22) описуватимуться залежністю (13), яку зображено на рис. 2. Як видно з рис. 2 і впливає безпосередньо з (21), (22) лише у цьому випадку на дозових залежностях спостерігатиметься насичення.

У загальному випадку розв'язки рівнянь (21), (22) записуються через функції Уіттекера $M_{k,m}(z)$ та $W_{k,m}(z)$ [9]:

$$n_{1,2}(z) = \frac{(ac + b)C_0 M_{k+1,m}(z) - acC_0 M_{k,m}(z) - 2bW_{k+1,m}(z) - acW_{k,m}(z)}{abt(C_0 M_{k,m}(z) + W_{k,m}(z))}, \quad (23)$$

де $z = \frac{1}{2}bt^2$, C_0 – стала інтегрування, $a = K_c$, $b = K_c n_a (\sigma_{d1} - \sigma_{d2})P$, $c = -n_a \sigma_{d1}P$ для рівняння

$$(21) \text{ та } c = -n_a \sigma_{d2}P \text{ для (22), } k = \frac{1}{4} \left(\frac{2ac}{b} - 1 \right), \quad m = \frac{1}{4}.$$

Концентрація утворених комплексів n_c визначається з одного з двох еквівалентних рівнянь

$$\frac{dn_c}{dt} = n_a \sigma_{d1}P - \frac{dn_1}{dt}, \quad \frac{dn_c}{dt} = n_a \sigma_{d2}P - \frac{dn_2}{dt}. \quad (24)$$

За початкової умови $n_c(0) = 0$ з (24) отримуємо

$$n_c = n_a \sigma_{d1} \Phi + n_{10} - n_1 = n_a \sigma_{d2} \Phi + n_{20} - n_2. \quad (25)$$

У частковому випадку, коли всі дефекти одного типу беруть участь у комплексоутворенні (наприклад, коли, $dn_2/dt = 0$), то

$$n_c = n_a \sigma_{d2} \Phi, \quad (26)$$

тобто концентрація комплексів зростає лінійно, як і у випадку одиничних радіаційних дефектів зміщення (4). При цьому, вочевидь, і концентрація дефектів іншого типу (тобто n_1) зростатиме лінійно відповідно до співвідношення

$$n_1 = n_{10} - n_{20} + n_a (\sigma_{d1} - \sigma_{d2}) \Phi. \quad (27)$$

Результати розрахунків концентрацій аніонної та катіонної вакансій n_1 , n_2 та комплексів n_c зображені на рис. 6, при цьому, оскільки розв'язки у вигляді (23) є достатньо незручними для аналізу, систему (19) розв'язували числово.

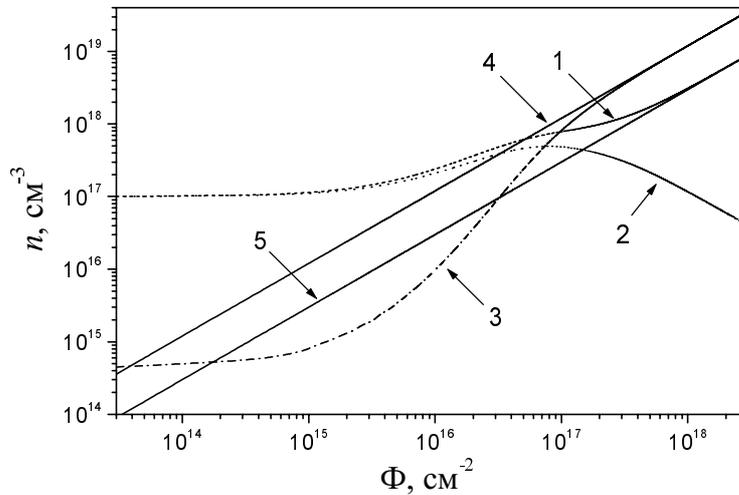


Рис. 6. Кінетика накопичення радіаційних дефектів зміщення – аніонних n_1 (1) та катіонних вакансій n_2 (2) та їх комплексів n_c (3) при $n_{10} = n_{20} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_{d1} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\sigma_{d2} = 8 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$, $n_a = 1.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $K_c = 1 \cdot 10^{-21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^3$. Прямі 4 та 5 зображують залежності відповідно (26) та (27)

Як видно з рис. 6, при різних значеннях перерізу радіаційного дефектоутворення аніонної та катіонної вакансій в області великих флюєнсів спостерігається зростання концентрації вакансій, що характеризуються більшим перерізом дефектоутворення σ_d та зменшення концентрації вакансій з меншим σ_d . Це зв'язано з тим, що зростання концентрації дефектів з більшим σ_d призводить до збільшення імовірності зв'язування дефектів другого типу у комплекс, яка при деякому значенні флюєнсу починає перевищувати імовірність їх утворення. При цьому на дозовій залежності спостерігатиметься максимум (див. криву 2 на рис. 6), що можна розглядати як характерну особливість дозової залежності, яка існує під час утворення в опроміненому кристалі комплексів дефектів.

Висновки

У роботі розглянуто задачу опису кінетики накопичення радіаційних дефектів – іонізованих центрів та дефектів зміщення в кристалах складних оксидів. Розглянуто моделі, які описують основні процеси та явища, що існують при опроміненні кристала – зміну зарядового стану генетичних дефектів з утворенням метастабільних іонізованих центрів, зокрема, центрів забарвлення; обмеженість процесу перезарядки генетичних дефектів їх кількістю та процесом рекомбінації; утворення радіаційних дефектів зміщення (пар Френкеля) і їх вторинну іонізацію, тобто зміну зарядового стану утворених при опроміненні радіаційних дефектів; обмеженість процесу утворення радіаційних дефектів, а отже, і процесу вторинної іонізації, процесами рекомбінації при утворенні френкелівської пари в зоні анігіляції компонент іншої; можливість розпаду метастабільних центрів та рекомбінації френкелівських пар за рахунок термоактивованої рекомбінації.

Показано, що в загальному випадку, але за відсутності утворення комплексів дефектів, дозові залежності містять дві області насичення, перша з яких відповідає повній перезарядці генетичних дефектів кристала, друга – насиченню процесу утворення радіаційних дефектів зміщення внаслідок їх взаємної анігіляції.

За наявності термоактивованої рекомбінації радіаційних дефектів зміщення характер дозових залежностей не дозволяє визначити порядок реакції рекомбінації. Для встановлення відповідального процесу слід визначити величину рівня насичення при різних інтенсивностях потоку частинок та при різних температурах.

Термоактивована рекомбінація іонізованих центрів, що відбувається за кінетикою першого порядку, не призводить до зміни нахилу дозової залежності у подвійному логарифмічному масштабі.

При рекомбінації іонізованих центрів за реакцією другого порядку при зростанні швидкості реакції нахил дозової залежності зменшується. Саме рекомбінацією іонізованих центрів за реакцією другого порядку (або наявністю кількох механізмів рекомбінації з різними порядками реакцій) можуть бути пояснені результати досліджень накопичення радіаційних дефектів у кристалах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ та $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ при опроміненні швидкими нейтронами.

За умови утворення комплексів дефектів, зокрема, комплексу, що складається з аніонної та катіонної вакансій, при достатньо великих флюенсах відбуватиметься збагачення кристала дефектами з більшим значенням перерізу радіаційного дефектоутворення σ_d та збіднення його дефектами з меншим перерізом. При цьому на залежності концентрації дефектів останнього типу від флюенса спостерігається максимум, що може розглядатися як характерна особливість дозової залежності, яка вказує на утворення в опроміненому кристалі комплексів дефектів.

Отримані математичні моделі можуть бути використані для аналізу особливостей дозових залежностей для різних кристалів твердотільної електроніки та фотоніки.

Робота виконана в межах ДБ “Катіон”.

1. *Матковський А.О. Матеріали квантової електроніки. – Львів: Ліга-Прес, 2000.*
2. *Матковский А.О., Сугак Д.Ю, Убизский С.Б. и др. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. – Львов: Світ, 1994.*
3. *Sugak D., Matkovskii A., Durygin A. et al. // J. Luminescence. – 1999. – V. 82. – P. 9–15.*
4. *Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Kholavka R.M., Rak M.M. // J. Magn. & Magn. Mat. – 1993. – V. 125. – P. 110–112.*
5. *Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Kuzma M. // J. Magn. & Magn. Mat. – 1996. – V. 157/158. – P. 279–280.*
6. *Убізький С.Б. // Вісник ДУ “Львівська політехніка”,. Електроніка. – 1998, № 357, – С. 88–98.*
7. *Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Mironova-Ulmane N. et al. Phys. Stat. Sol. (a) – 2000. – 177. – P. 349–366.*
8. *Справочник по специальным функциям // Под ред. Абрамовица М., Стиган И. – М., 1979.*
9. *Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М., 1976.*