

3. Стешенко В. Б. *ACCEL EDA. Технология проектирования печатных плат.* – М.: Нолидж, 2000.
4. *SPECCTRA. Tutorial. Product Version 9.0.* — San Jose: Cadence Design Systems, Inc., 1999.
5. Разевиг В.Д. *Система проектирования цифровых устройств OrCAD.* – М.: Солон-Р, 2000.
6. Афанасьев А. О., Кузнецова С. А., Нестеренко А. В. *Проектирование в OrCAD.* – К.: Наука и техника, 2001.
7. Лобур М., Готра З., Григор'єв В., Панчак Т. *Дослідження ефективності алгоритму парних перестановок компонентів в САПР PCAD // Матеріали VIII українсько-польської конференції "САПР в машинобудуванні: проблеми впровадження та навчання", Львів, 2000, – с. 88–92.*
8. Панчак Р.Т., Лобур М.В., Готра З.Ю., Григор'єв В.В. *Дослідження параметрів стратегії автоматичного трасування провідників в САПР PCAD // Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. "Комп'ютерні системи проектування. Теорія і практика", 2000, № 398, – с. 134–138.*
9. V. Grigoriev. *The efficienci analysis for track automatic routing in circuit boards with sufrace mountable devices // Proceeding on 7 International Symposium on Microelectronics Technologies and Microsystems in coepetation with 12 International Science Conference ELECTRONICS'2003, Sofia - Sozopol, Proceeding on 7 International Symposium on Microelectronics Technologies and Microsystems in coepetation with 12 International Science Conference ELECTRONICS'2003, Sofia - Sozopol, – p. 163–164.*

УДК 535.343.2

С.І. Качан, З.П. Чорній*, І.Б. Пірко*

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра техногенно-екологічної безпеки

*Національний лісотехнічний університет України,
кафедра фізики

МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМУ ГЕНЕРАЦІЇ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ В ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ

© Качан С.І., Чорній З.П., Пірко І.Б., 2005

Розглянуто основні принципи побудови одомірної моделі механізму генерації центрів забарвлення в легованих кристалах із структурою флюориту. У запропонованій моделі реальний кристал розглядається як ланцюг, побудований із іонів основи і обмежений по довжині домішково - вакансійними диполями (ДВД). Центри забарвлення виникають внаслідок розпаду в іонному ланцюгу електронно-діркових пар.

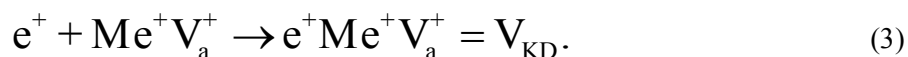
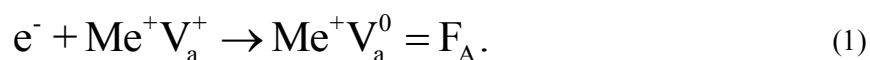
In the work the main principles of construction of one-dimensional model of colouring centers generation mechanism in doped fluorite-structured crystals are examined. In the suggested model the real crystal is being examined like a chain, constructed of the ions of the base and limited by the impurity-vacansional dipoles (IVD) along the length. Colouring centers arise as a result of elektronic - holed pairs disintegration in the ionic chain.

Вступ

Механізм генерації центрів забарвлення в кристалах флюоритів, легованих неізовалентними домішками, суттєво відрізняється від механізму утворення центрів забарвлення в лужно-галоїдних кристалах (ЛГК). У ЛГК центри забарвлення утворюються під час розпаду автолокалізованого екситона на (F-H)-комплементарну пару [1, 2]. У легованих кристалах флюоритів центри забарвлення виникають внаслідок локалізації вільних носіїв заряду на домішково-вакансійних диполях (ДВД): при низьких температурах радіація генерує в кристалі (F_A-V_K) або (F_A-V_{KD})-комплементарні центри [3, 4]. У роботі вперше в літературі в одновірній моделі (ланцюг іонів, в який вкраплені ДВД) досліджено локалізацію носіїв заряду на ДВД (утворення центрів забарвлення) та їх радіаційне руйнування (висвітлювальна дія іонізуючих променів).

1. Теоретичні моделі і розрахунки

Розглянемо кристали флюоритів, леговані лужними металами або киснем. Як відомо із [5, 6], іони лужного металу і кисню входять у ґратку флюорита у вигляді іонів заміщення, утворюючи ДВД. Центри забарвлення виникають внаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД [6, 8]. Механізм генерації центрів забарвлення при низьких температурах відбувається за схемою:



Досліджуючи генерацію центрів забарвлення, ітимемо від найпростішого: ізольованих невзаємодіючих диполів – до складнішого: ланцюгів із n диполями та дірковими центрами.

1.1 Ізольовані невзаємодіючі ДВД

На рис.1 зображений ДВД, який вкраплений в ланцюг іонів основи (вакансія володіє надлишковим додатним зарядом, домішка – від'ємним зарядом).

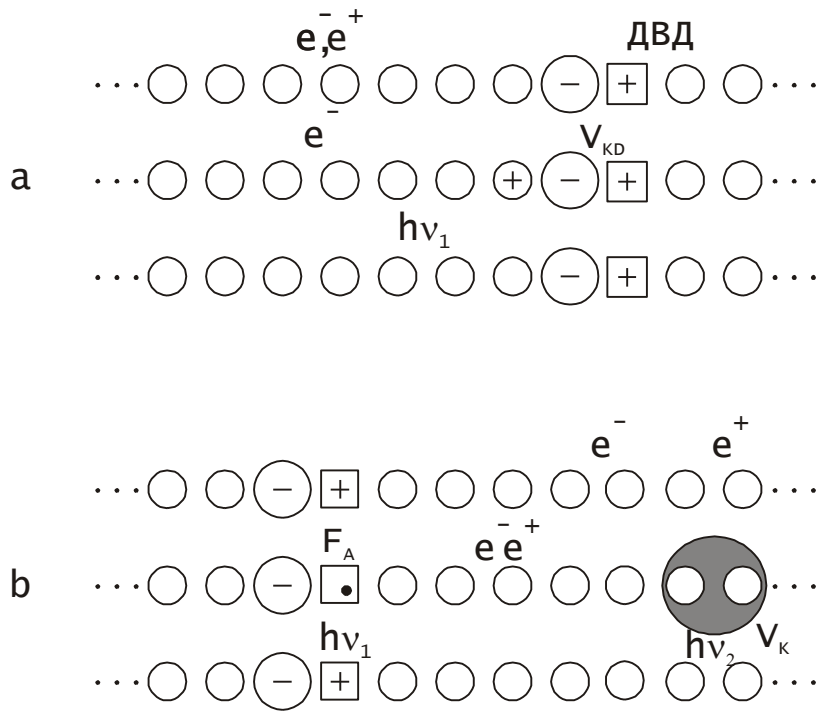
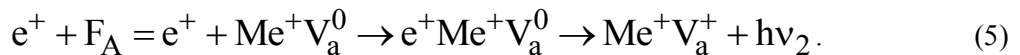
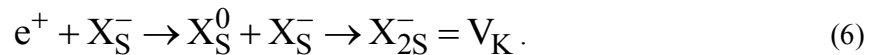


Рис.1. Схематичне зображення виникнення (F_A - V_K)-комплементарних пар та їх руйнування в кристалах флюоритів

Якщо під дією радіації в іонному ланцюгу утворюється електронно-діркова пара, то результат її взаємодії з електричним диполем залежить від топології розміщення електронно-діркової пари відносно найближчого ДВД. У випадку, коли ланцюг іонів, в якому генерується електронно-діркова пара, обмежений по довжині домішковим іоном (рис.1a), то спостерігається захоплення дірки ДВД з утворенням V_{KD} -центра (3). Вільний електрон рекомбінує на V_{KD} -центрах і зруйнований радіацією ДВД відновлюється



По-іншому відбуваються процеси, коли ланцюг обмежений по довжині аніонною вакансією. У цьому випадку (рис.1b) розпад електронно-діркової пари відбувається так: зонний електрон локалізується на ДВД з утворенням F_A -центра (1), а дірка автолокалізується



Виникає (F_A - V_K)-комплементарна пара. (F_A - V_K)-центри зникають (радіаційне висвітлювання), якщо в іонному ланцюгу, обмеженому по довжині F_A і V_{KD} -центром, радіація генерує електронно-діркову пару. Висвітлювальна дія зумовлена рекомбінацією мобільної дірки з F_A -центром, а електрона – з V_{KD} -центром (4) і (5). Внаслідок сумісного перебігу реакцій (1) і (3) (генерація центрів забарвлення) і (4), (5) (висвітлювальна дія) встановлюється динамічна рівновага між концентрацією центрів забарвлення і ДВД.

1.2. Взаємодіючі диполі

На рис.2 зображена ділянка іонного ланцюга, обмеженого по довжині ДВД. Якщо в такому ланцюгу радіація створює електронно-діркову пару, то результат розпаду електронно-діркової пари

залежить від просторової орієнтації \vec{P}_e дипольного моменту ДВД. У тому випадку, коли \vec{P}_e обидвох диполів паралельні, розпад електронно-діркової пари супроводжується виникненням (F_A-V_K)-центрів (рис.2а).

Якщо \vec{P}_e і ДВД антипаралельні, то розпад електронно-діркової пари відбувається шляхом рекомбінації без утворення нових центрів забарвлення (рис.2b і 2c). У випадку, коли довжину ланцюга обмежують активаторні центри забарвлення, то анігіляція електронно-діркової пари відбувається внаслідок рекомбінації носіїв заряду на центрах забарвлення і зруйновані радіацією диполі відновлюються (рис.2d). Внаслідок перебігу реакції, яка зображена на рис.2d, гранична концентрація центрів забарвлення на стадії насичення не перевищує 25 % від початкової концентрації ДВД.

1.3. Автолокалізовані дірки і парно - взаємодіючі диполі

Схеми, показані на рис.2, ілюструють радіаційні процеси, що відбуваються в іонних ланцюгах за умови, коли дірки є мобільними. При низьких температурах дірки автолокалізуються, тому додатково виникають (F_A-V_K)-комплементарні центри забарвлення. Рис.3 ілюструє можливі варіанти просторового розміщення V_K -центрів відносно бідиполя.

Оскільки в утворенні (F_A-V_K)-пари бере безпосередню участь лише один із двох ДВД, то генерація центрів забарвлення протікає за схемою, описаною в пункті 1.1. Відмінність спостерігається при термічному знебарвленні кристала. У ланцюгах з монодиполями повне знебарвлення кристала настає при температурі делокалізації дірок (мобільні дірки рекомбінують на F_A -центрах). В ланцюгах з бідиполями в тих випадках, коли V_K -центри розміщені просторово між диполями, частина мобільних дірок захоплюється на ДВД з утворенням V_{KD} -центрів. У цьому випадку знебарвлення кристала відбувається двостадійно: перша стадія знебарвлення (зменшення оптичної густини до 75–90 % від початкової) настає при температурі делокалізації дірок, друга стадія спостерігається при термоіндукованому розпаді V_{KD} -центрів. Всі ці процеси чітко спостерігаються експериментально [9, 10].

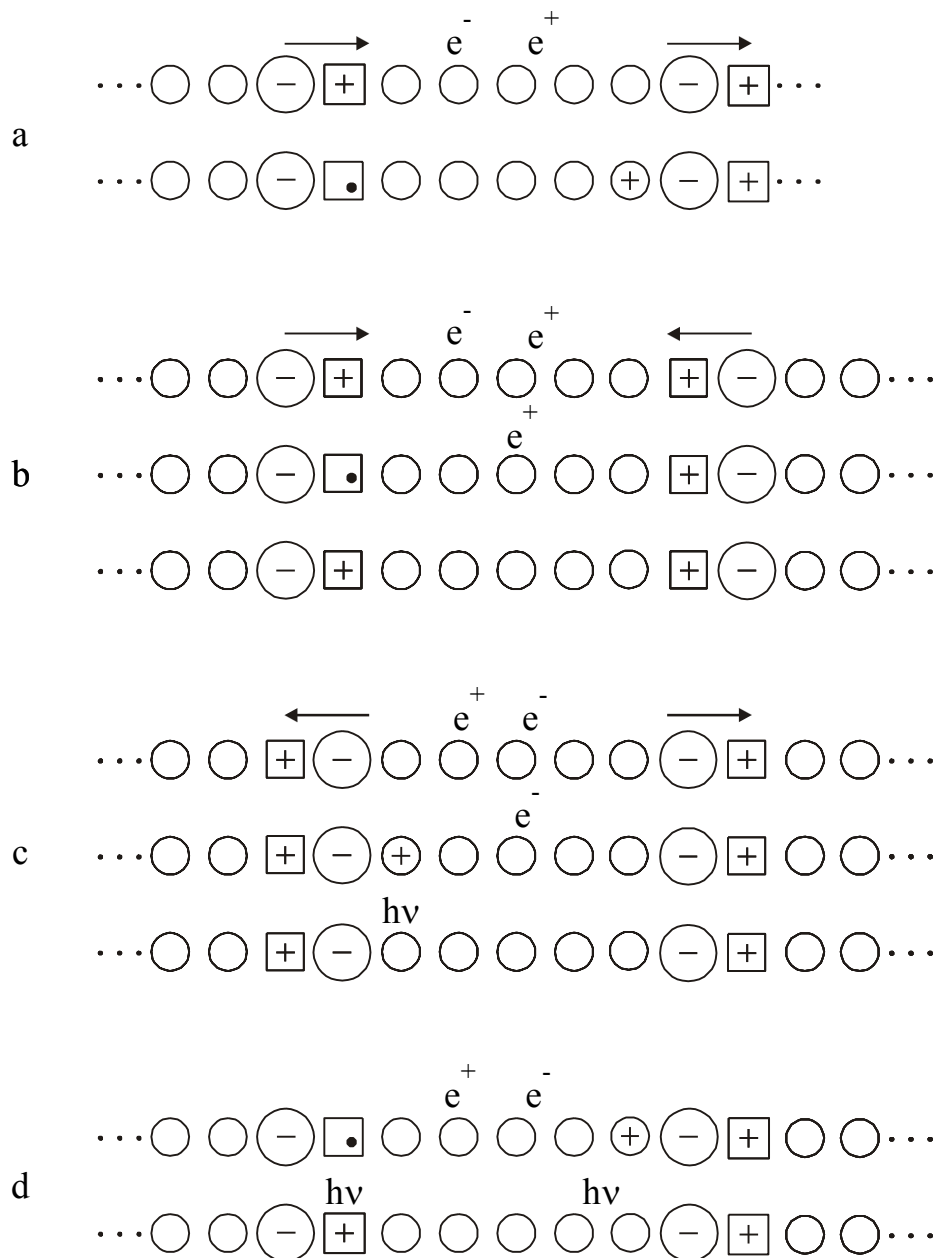


Рис.2. Схематичне зображення генерації центрів забарвлення та рекомбінаційних процесів в іонному ланцюгу з двома взаємодіючими диполями

1.4. Іонні ланцюги з n диполями

Розглянемо механізм генерації центрів забарвлення в іонних ланцюгах, в які вкраплені більше двох взаємодіючих між собою диполів. Розпад електронно-діркових пар у таких ланцюгах відбувається за схемою, що і в ланцюгах з бідиполями (пункт 1.2). Однак в міру нагромадження центрів забарвлення виникають ділянки ланцюга, які відрізняються від вищерозглянутих тим, що в одному із вузлів ланцюга знаходиться замість ДВД центр забарвлення. Ділянки таких ланцюгів та перебіг в них рекомбінаційних процесів ілюструє рис.4.

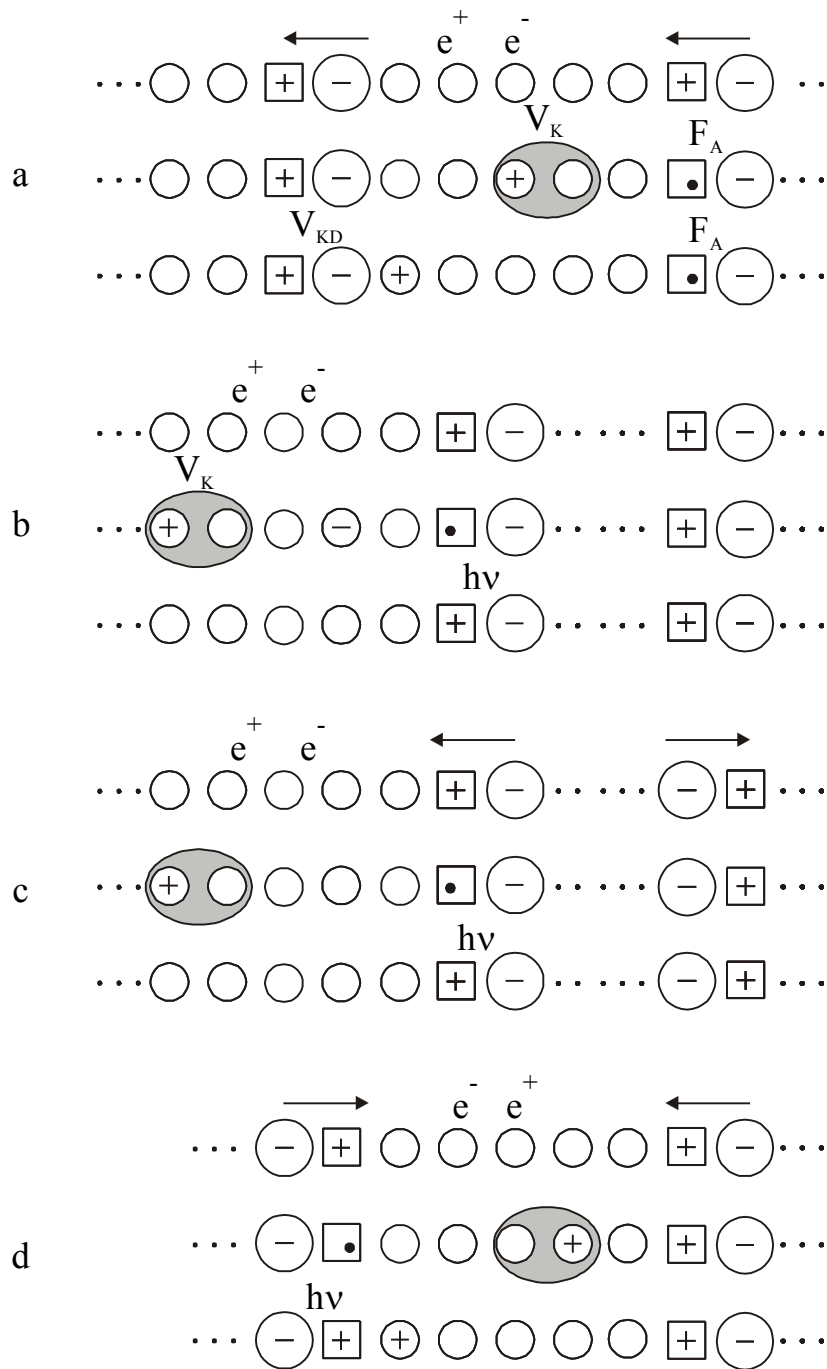


Рис.3. Схематичне зображення генерації (F_A-V_K)-пар та термоіндукованих діркових процесів

Як видно з рис.4, розпад електронно-діркової пари відбувається без руйнування існуючого центра забарвлення. Можлива лише зміна топології центра забарвлення – його перескок на сусідній ДВД (рис.4а і 4b). Внаслідок таких перескоків генетично пов'язані між собою F_A і V_{KD} -центри стають просторово розділеними, а отже, їх рекомбінаційна взаємодія проходить за бімолекулярним законом [1, 2].

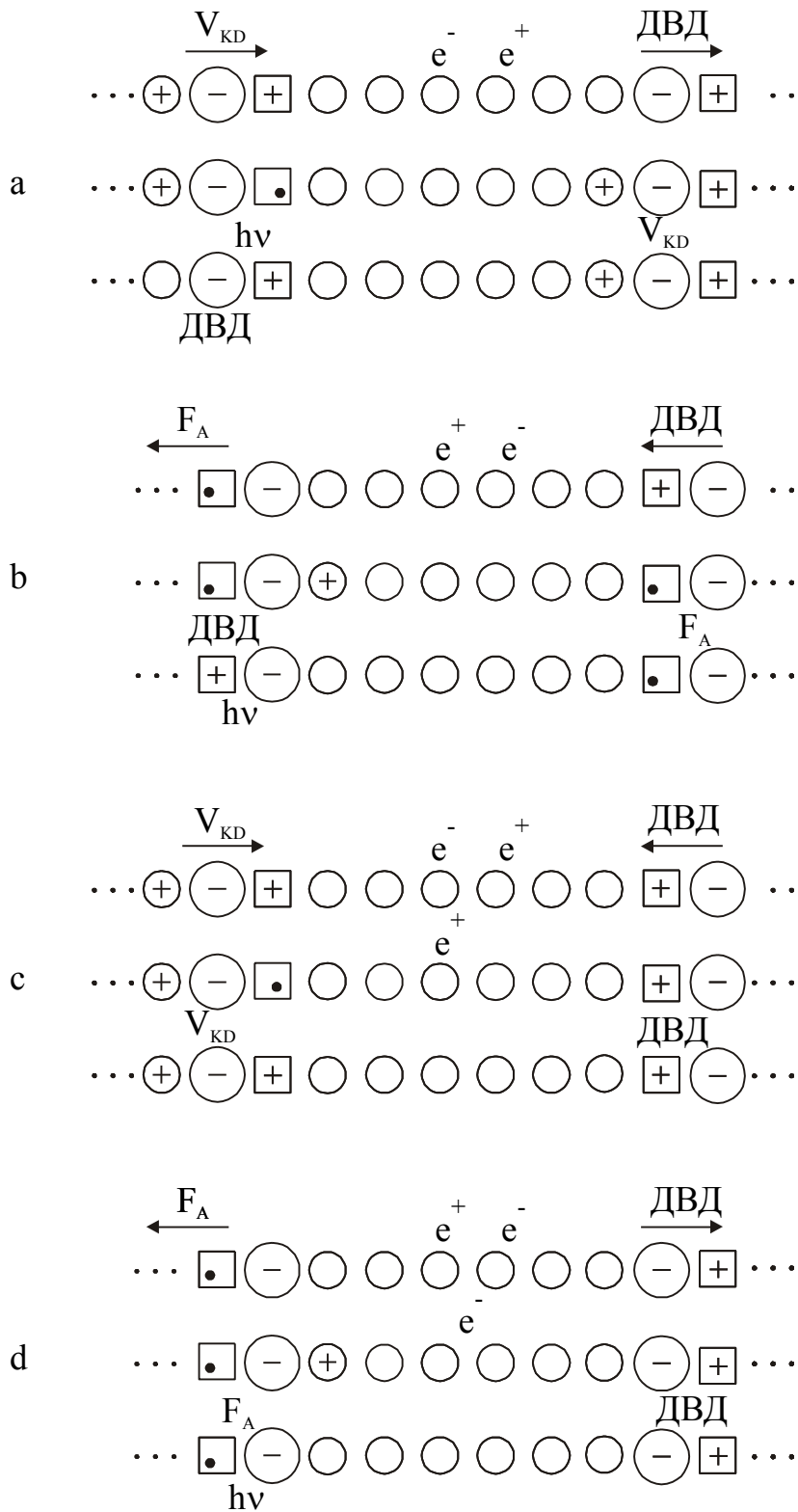


Рис.4. Схематичне зображення рекомбінаційних процесів в іонному ланцюгу: центр забарвлення – ДВД

1.5. V_K -центри в іонних ланцюгах з n диполями

Специфіка генерації V_K -центрів у ланцюгах, що містять n диполів, полягає в тому, що в такому ланцюгу кожний створений V_K -центр обмежений, з одного боку, F_A -центром, а з іншого – ДВД. При такій топології розміщення V_K -центра мобільна дірка може як рекомбінувати з F_A -центром, так і захоплюватися ДВД. При високих концентраціях ДВД у кристалі ймовірність перебігу обидвох процесів співмірна.

1.6. Вплив ротації диполів на ефективність генерації центрів забарвлення

Процеси, розглянуті в пунктах 1.1–1.5, відбуваються в іонних ланцюгах при низьких температурах, коли ротація диполів заморожена. При температурах $T > T_r$, де T_r – температура реорієнтації диполя, існує просторова перереорієнтація диполів в електростатичному полі, створеному носіями зарядів: електричний момент диполя орієнтується в напрямі поля. За таких умов із усіх можливих просторових орієнтацій ДВД, зображених на рис.2, реалізується лише випадок, показаний на рис.2а. Внаслідок просторової перереорієнтації ДВД ефективність генерації центрів забарвлення зростає – на стадії насичення забарвлення кристала гранична концентрація центрів забарвлення досягає 50 % від початкової концентрації ДВД. В іонних ланцюгах, які містять n диполів, при $T > T_r$ радіація генерує просторово розділені центри забарвлення і гранична концентрація центрів забарвлення досягає 33 % від концентрації ДВД.

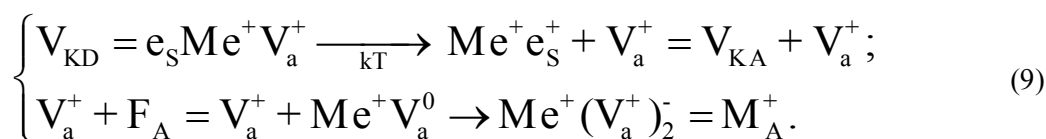
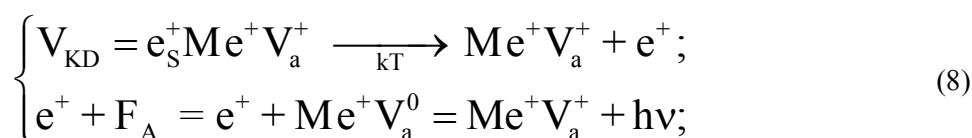
1.7. Релаксація просторового заряду в радіаційно - забарвлених кристалах флюоритів

До опромінення кристала радіацією заряджені точкові дефекти (Me^+ - іони і V_a^+ -вакансії) розташовувалися по-сусідству, утворюючи ДВД – локальний спосіб компенсації електричного заряду. При опроміненні кристалів радіацією внаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД в ґратці кристала утворюються просторово розділені електрично - заряджені F_A і V_{KD} -центри. Отже, внаслідок опромінення кристала відбувається перехід від локального до об'ємного способу компенсації електричного заряду. Зворотній перехід від просторового до локального способу компенсації можна досягнути при нагріванні кристала. Цей перехід відбувається шляхом обміну між дірковим і електронними центрами забарвлення мобільними дірками або вакансіями. Джерелом таких заряджених носіїв виступають V_{KD} -центри. Як видно з рис.3а, V_{KD} -центр має структуру $e^+Me^+V_a^+$. Енергія термічної дисоціації даного комплексного дефекту виражається формулою [1]:

$$E_d = E_0 + \frac{1}{4}E_{зв} \quad (7)$$

де E_0 – енергія активації міграції дефекту в ідеальній ґратці кристала, а $E_{зв}$ – енергія кулонівської взаємодії дефекту з домішковим іоном. Рис.5 ілюструє процеси, пов'язані з термодисоціацією V_K -центра – відщеплення дефекту від V_{KD} та його подальше захоплення V_K -центром.

Термодисоціація V_{KD} -центрів описується такими рівняннями:



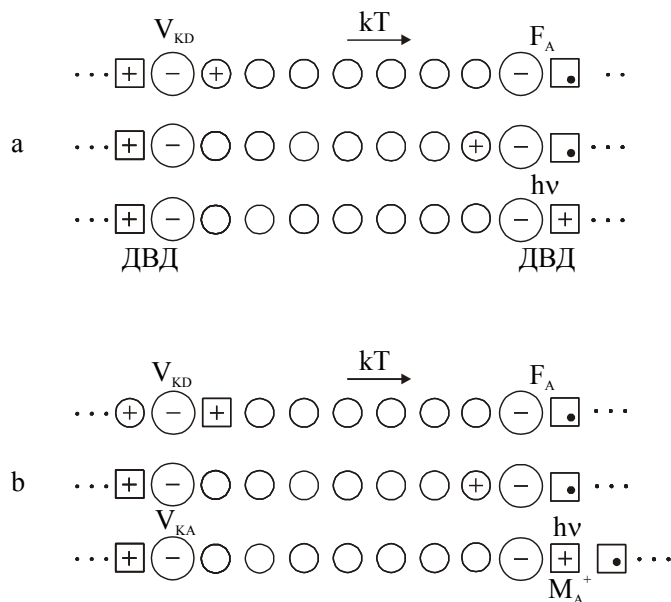


Рис.5. Схематичне зображення термоіндукованої анігіляції (V_{KD} - F_A)-центрів

Рівняння (8) і відповідно рис.5а відображають дірковий механізм перетворення (F_A - V_{KD})-центрів в пару електронейтральних дефектів ($Me^+V_a^+$ -диполів). Цей процес супроводжується виникненням максимумів термічного висвічування та термічної провідності.

Внаслідок іонних перетворень (9) (рис.5b) зникнення (F_A - V_{KD})-комплементарної пари супроводжується виникненням M_a^+ - V_K -центрів забарвлення.

Кількісні параметри, що характеризують процеси генерації центрів забарвлення та їх термоіндуковані перетворення в легованих кристалах флюоритів, будуть розглянуті в наступній науковій публікації.

Висновок

Наявність заряджених електричних диполів в кристалах легованих флюоритів обумовлює дрейфовий рух носіїв заряду в ґратці кристала. Модель іонних ланцюгів якраз і враховує специфіку дрейфового руху носіїв заряду в полі ДВД і заряджених центрів забарвлення та однозначно трактує експериментальні дані [3–5, 7–10]. Запропонована модель дозволяє передбачити структуру центрів забарвлення, їх граничну концентрацію та термоіндуковані перетворення.

1. Стоунхем А.М. Теория дефектов в твердых телах. – М.: Мир. 1978.
2. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстротекущие радиационностимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. – Рига: Зинатне. 1987.
3. Чорний З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів.- Дис. ... д-ра наук. – Львів. 2000.
4. Крочук А.С., Чорний З.П., Щур Г.О., Салапак В.М., Говор М.В // УФЖ. – 1999. – т.44, №11 – С.1428 – 1433.
5. Говор Н.В., Крочук А.С., Чорний З.П. // ФТТ. – 1993. – т.35, №12. – С.3308–3310.
6. Говор М.В, Крочук А.С., Чорний З.П., Щур Г.О. // УФЖ. – 1994. – т.39, №9–10. – С.966–969.
7. Z.P. Chornij, I.M. Kravchuk, S.I. Kachan, G.O. Schur, V.M. Salapak // Phys. Stat. Sol. (b), 2001, V.223, – p. 757–765.
8. A.S Shcheulin, N.E. Corolev, and A.E. Angervaks // Optics and Spectoscopy. – 1999– Vol. 86, No.5 – p.699–702.
9. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Дубельт С.П. // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки. – 2000 – №393 – с. 25–28.
10. Чорний З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Качан С.І., Кушинір Т.М. // Вісник НУ “Львівська політехніка” Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки. – 2003. – № 491. – с.9–15.