



- ⊖ – Pb<sup>+</sup>-іон;
- ⊕ ⊖ – локалізована біля Pb<sup>2+</sup>-іона дірка (V<sub>КА</sub>-центр);
- w<sub>1</sub> – ймовірність утворення пари центрів забарвлення після розпаду електронно-діркової пари у фрагменті іонного ланцюга;
- w<sub>2</sub> – ймовірність радіаційного висвітлення пари центрів забарвлення.

У табл. 1 наведені результати розрахунків радіаційних параметрів кристалів BaCl<sub>2</sub>-Pb.

Табл. 1. Радіаційні параметри кристалів BaCl<sub>2</sub>-Pb<sup>2+</sup>

№	C, мол. %	l	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> /C <sub>0</sub>	E, eB
1	0,2	8 а	0,1217	0,2738	0,3076	73,95
2	0,025	16 а	0,0314	0,2190	0,1254	286,6

w<sub>1</sub>, w<sub>2</sub> – імовірності утворення та висвітлення активаторних центрів забарвлення відповідно; C – концентрація активаторних центрів; C<sub>0</sub> – концентрація (Pb<sup>2+</sup>...Pb<sup>+</sup>)-іонів; l – середня відстань між іонами активатора; C<sub>1</sub> – концентрація комплементарних пар центрів забарвлення на стадії насичення кристала; E – енергія поглинутої радіації, при якій утворюється пара центрів забарвлення.

Імовірності утворення w<sub>1</sub> та радіаційного висвітлення w<sub>2</sub> розраховані за методикою, яка описана в роботах [3-5]. Граничну концентрацію центрів забарвлення C<sub>1</sub> визначали за формулою [3, 4]:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{w_1}{w_1 + w_2}, \quad (5)$$

а енергію, затрачену на утворення пари центрів забарвлення –

$$E = \frac{1,5E_g}{w_1}, \quad (6)$$

де E<sub>g</sub> – ширина забороненої зони кристала BaCl<sub>2</sub>.

### 2. Кінетика наростання центрів забарвлення

За методикою роботи [5] розраховано зміни концентрації центрів забарвлення залежно від дози радіації (табл. 2, 3). Для наочності кінетика наростання густини центрів забарвлення зображено на рис. 1, 3, а залежність ефективності генерації центрів забарвлення та їх висвітлення наведено на рис. 2, 4.

Табл. 2. Кінетика утворення центрів забарвлення у кристалах BaCl<sub>2</sub>-Pb (C=0,2 мол. % PbCl<sub>2</sub>).

n	[Pb <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> ] C <sub>0</sub>	[Pb <sup>+</sup> - e <sup>+</sup> Pb <sup>2+</sup> ] C <sub>0</sub>	+ [ΔPb +] C <sub>0</sub>	- [ΔPb +] C <sub>0</sub>
0	1,0000			
1	0,8783	0,1217	0,1217	
2	0,8047	0,1953	0,1069	0,0339
3	0,7560	0,2440	0,1022	0,0535
4	0,7328	0,2672	0,0920	0,0668
5	0,7168	0,2832	0,0892	0,0732
6	0,7071	0,2929	0,0872	0,0775
7	0,7012	0,2988	0,0861	0,0802
8	0,6977	0,3023	0,0853	0,0818

n – кількість електронно-діркових пар, створених радіацією у фрагменті іонного ланцюга в процесі опромінення; [Pb<sup>2+</sup> - Pb<sup>2+</sup>]/C<sub>0</sub> – концентрація пар Pb<sup>2+</sup>-іонів після n-доз опромінення; [Pb<sup>+</sup> - e<sup>+</sup>Pb<sup>2+</sup>] – концентрація центрів забарвлення.

Табл. 3. Кінетика утворення центрів забарвлення у кристалах BaCl<sub>2</sub>-Pb (C=0,025 мол. % PbCl<sub>2</sub>)

n	[Pb <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> ] C <sub>0</sub>	[Pb <sup>+</sup> - e <sup>+</sup> Pb <sup>2+</sup> ] C <sub>0</sub>	+ [ΔPb +] C <sub>0</sub>	- [ΔPb +] C <sub>0</sub>
0	1,0000			
1	0,9686	0,0314	0,0314	
2	0,9451	0,0549	0,0304	0,0069
3	0,9271	0,0726	0,0297	0,0120
4	0,9142	0,0858	0,0291	0,0159
5	0,9043	0,0957	0,0287	0,0188
6	0,8970	0,1030	0,0283	0,0210
7	0,8914	0,1086	0,0282	0,0226
8	0,8872	0,1128	0,0280	0,0238
9	0,8840	0,1160	0,0279	0,0247
10	0,8816	0,1184	0,0278	0,0254
11	0,8798	0,1202	0,0277	0,0259
12	0,8785	0,1215	0,0276	0,0263
13	0,8775	0,1225	0,0276	0,0266
14	0,8768	0,1232	0,0275	0,0268
15	0,8763	0,1237	0,0275	0,0270
16	0,8759	0,1241	0,0275	0,0271

### 3. Обговорення результатів

Із даних, наведених у табл. 2, 3 (рис. 1, 3), слідує, що криві нагромадження центрів забарвлення (криві 1, рис. 1, 3) зі збільшенням дози радіації досягають насичення. При цьому граничні значення густини центрів забарвлення, одержані методом послідовних наближень (табл. 2, 3) та аналітичним методом (рівняння 5), співпадають за величиною.

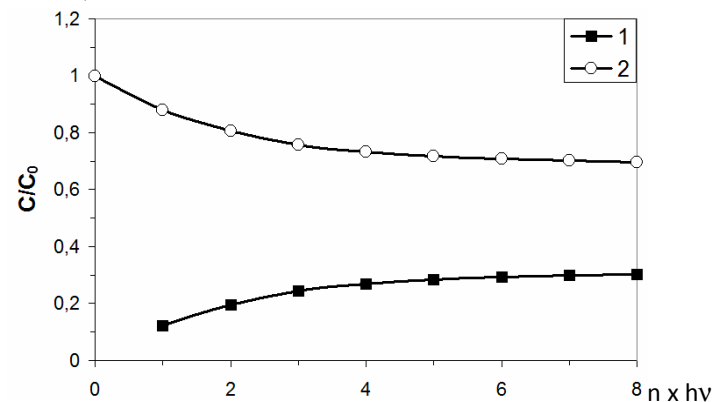


Рис. 1. Кінетика утворення (Pb<sup>+</sup>...e<sup>+</sup>Pb<sup>2+</sup>)-центрів забарвлення (крива 1) та радіаційного руйнування (Pb<sup>2+</sup>...Pb<sup>2+</sup>)-активаторних пар (крива 2) у кристалах BaCl<sub>2</sub>-Pb<sup>2+</sup> (C=0,2 мол. % PbCl<sub>2</sub>)

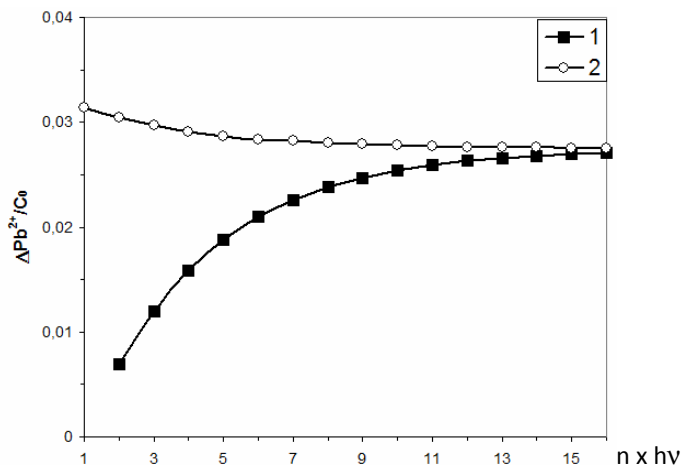


Рис. 2. Зміна ефективності генерації  $[Pb^{2+}]$ -центрів забарвлення (крива 2) та їх висвітлення (крива 1) залежно від дози опромінення ( $C=0,2$  мол. %  $PbCl_2$ )

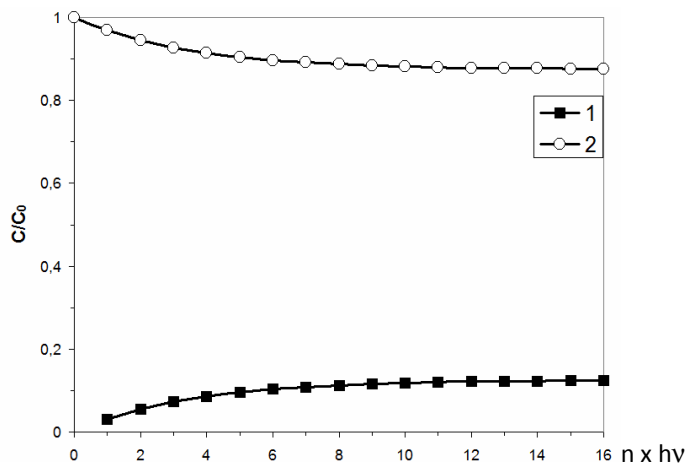


Рис. 3. Кінетика утворення  $(Pb^{+...e^{-}}Pb^{2+})$ -центрів забарвлення (крива 1) та радіаційного руйнування  $(Pb^{2+...Pb^{2+}})$ -активаторних пар (крива 2) у кристалах  $BaCl_2-Pb^{2+}$  ( $C=0,025$  мол. %  $PbCl_2$ )

Радіаційна чутливість кристалів  $BaCl_2-Pb$  залежить від вмісту свинцю у кристалі: чим більша концентрація активатора, тим вища радіаційна чутливість кристала (табл. 1-3).

Крива наростання густини центрів забарвлення досягає насичення, коли ефективність генерації центрів забарвлення і ефективність їх висвітлення досягають однакових значень (табл. 2, 3, рис. 2, 4).

Із результатів розрахунків (табл. 1-3) випливає, що у високолегованих кристалах  $BaCl_2-Pb$  концентрація активаторних центрів забарвлення становить величину  $n \approx 10^{18}$  / $cm^3$ , що узгоджується з експериментальними результатами [1, 2].

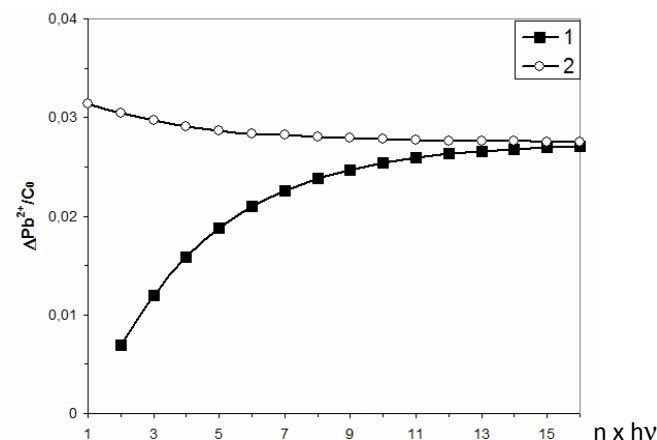


Рис. 4. Зміна ефективності генерації  $[Pb^{2+}]$ -центрів забарвлення (крива 2) та їх висвітлення (крива 1) залежно від дози опромінення ( $C=0,025$  мол. %  $PbCl_2$ )

### Література

1. Чорний З.П. Оптичні та люмінесцентні властивості кристалів хлористого барію, активованих свинцем / З.П. Чорний, Х.К. Максимович, В.І. Вайданич // Вісник Львівського університету ім. Івана Франка. – Сер.: Фізична. – Львів : Вид. центр Львів. ун-ту ім. Івана Франка. – 1978. – Вип. 13. – С. 45-51.
2. Вайданич В.І. Люмінесцентні властивості кристалів йодистого барію / В.І. Вайданич, Х.К. Максимович, З.П. Чорний // Вісник Львівського університету ім. Івана Франка. – Сер.: Фізична. – Львів : Вид. центр Львів. ун-ту ім. Івана Франка. – 1971. – Вип. 6/14. – С. 20-26.
3. Chorniy Z.P. Crystals  $SrCl_2-K$  radiation sensitivity / Z.P. Chorniy, I.B. Pirko, V.M. Salapak // Functional materials. – 2011. – Vol. 18, № 2. – Pp. 206-210.
4. Чорний З.П.  $F_2$ -центри в кристалах флюоритів, легованих лужними металами / З.П. Чорний, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.Р. Панасюк // Журнал фізичних досліджень. – 2012. – Т. 16, № 1. – С. 1602-1-1602-8.
5. Чорний З.П. Центри забарвлення в кристалах  $CaF_2-Na$  і  $CaF_2-Li$ . І. Результати експериментальних досліджень / З.П. Чорний, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.В. Дячук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 879-882.

**Чорний З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук Н.В., Кобрунович М.С.** Активаторные центры окраски в кристаллах  $BaCl_2-Pb$

В линейной модели ионного кристалла рассчитана вероятность образования активаторных центров расцветки после распада электронно-дырочной пары в кристаллах  $BaCl_2-Pb$ . Исследовано кинетику накопления центров расцветки в процессе облучения кристалла, рассчитана предельная концентрация центров расцветки и энергия их образования. Расчеты проведены в интервале температур  $T_1 < T < T_2$ , где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры термодиссоциации  $VK$  и  $VKD$ -центров расцветки. Радиационная чувствительность кристаллов  $BaCl_2-Pb$  зависит от содержания свинца в кристалле: при увеличении концентрации активатора радиационная чувствительность кристалла растет.

**Ключевые слова:** кристаллы, радиация, центры окраски.

**Chornij Z.P., Pirko I.B., Salapak V.M., Djachuk N.V., Kobrunovitch M.S.** Activator Colour Centres in  $BaCl_2-Pb$  Crystals

The probability of activator colour centres formation in the decay of electron-hole pairs in crystals  $BaCl_2-Pb$  crystals is calculated in the linear model of ionic crystals. The kinetics of colour centre accumulation during irradiation of the crystal is researched. The maximum concentration of colour centres and the energy of their formation are estimated. The calculations

are performed within the temperature interval  $T_1 < T < T_2$ , where  $T_1$  and  $T_2$  are the temperature of thermal dissonation VK and VKD colour centres. The radiation sensitivity of the BaCl<sub>2</sub>-Pb crystals depends on lead concentration in the crystal.

**Key words:** crystal, radiation, colour centre, lead, linear model, kinetics.

УДК 539.372 Проф. Б.П. Поберейко, д-р техн. наук – НЛТУ України, м. Львів

### ДЕФОРМАТИВНІСТЬ ГІГРОСКОПІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ ЗМІННИМИ ПОТЕНЦІАЛАМИ ТЕПЛОМАСОПЕРЕНОСЕННЯ

На основі законів механіки суцільних середовищ та термодинаміки нерівноважних процесів синтезовано фізико-математичну модель для визначення температурно-вологісних та релаксаційно-деформівних полів у висушуваних пиломатеріалах, яка, на відміну від відомих моделей, дає змогу кількісно оцінити вплив полів напружень на характер протікання процесів тепломасоперенесення у досліджуваному матеріалі. Окрім цього, з використанням складових запропонованої моделі вперше побудовано новий ентропійний критерій міцності для деревини зі змінними потенціалами тепломасоперенесення.

**Ключові слова:** гігроскопічність, тепломасоперенесення, напруження, деформативність, якобіан градієнтів руху.

Загальний підхід до дослідження деформаційно-релаксаційних і тепломасообмінних полів у твердих матеріалах запропоновано у [1, 2]. У працях [3, 4] методами механіки суцільного середовища і нерівноважної термодинаміки наведено зв'язані рівняння тепломасоперенесення для суцільних середовищ у рамках теорії малих пружно-пластичних деформацій. У [4, 5] наведено математичні моделі процесів тепломасоперенесення, фазових перетворень та деформування у процесі сушіння колоїдних капілярно-пористих матеріалів. Взаємозв'язок деформаційно-релаксаційних і тепломасообмінних полів у процесі сушіння таких матеріалів наведено у працях [3, 6, 7].

У роботі на основі термодинаміки незрівноважених процесів і механіки спадкових середовищ розглядаємо підхід щодо дослідження граничного напружено-деформівного стану капілярно-пористих матеріалів зі змінними потенціалами тепломасоперенесення у зв'язкопружній області деформування.

Нехай у деякий початковий момент часу  $\tau = \tau_0$  рух матеріальних точок капілярно-пористих матеріалів у процесі інтенсивного тепловологоперенесення однозначно визначається координатами  $x_{0k}$  ( $k=1, 2, 3$ ) у декартовій системі координат з одиничними векторами  $\vec{I}_1, \vec{I}_2, \vec{I}_3$ .

У процесі зневоднення матеріалу точки  $x_{0k}$  характеризуватимуться іншими координатами  $x_k$ , значення яких для точок  $x_{0k}$  є різними, що зумовлене нерівномірним розподілом полів тепломасоперенесення в об'ємі матеріалу. Отже,  $x_k$  є функціями координат  $x_{0k}$  та часу  $\tau$ , тобто  $x_i = x_i(x_{0i}, \tau)$ ,  $i=1, 2, 3$ . Тому елементарні об'єм  $dV(\tau_0) = dV_0$  та площа поверхні  $dS(\tau_0) = dS_0$  відповідно перетворюватимуться у  $dV(\tau) = V$  та  $dS(\tau) = dS$ .

Для встановлення зв'язку між величинами  $dV_0$  і  $dV(\tau)$ , а також між  $dS_0$  і  $dS(\tau)$ , розглянемо нескінченно малу векторну величину  $d\vec{x}$  радіус вектора точки  $x_i$

$$d\vec{x} = \sum_{i=1}^3 x_i(x_{01}, x_{02}, x_{03}) \vec{I}_i \quad (1)$$

Тоді зміна об'єму  $dV(\tau)$  гігроскопічного капілярно-пористого матеріалу зі змінними потенціалами тепломасоперенесення описуємо залежністю

$$dV(\tau) = J(\tau) dV_0, \quad (2)$$

$$\text{де: } dV_0 = dx_{01} dx_{02} dx_{03}, \text{ а } J(x_{k,0k}) = \det \begin{pmatrix} x_{1,01} & x_{2,01} & x_{3,01} \\ x_{1,02} & x_{2,02} & x_{3,02} \\ x_{1,03} & x_{2,03} & x_{3,03} \end{pmatrix} - \text{якобіан градієнтів руху,}$$

$$x_{k,0k} = \frac{\partial x_k}{\partial x_{0k}}.$$

У випадку відсутності тріщиноутворення або короблення матеріалу якобіан перетворень задовольняє умову  $J = \det\{x_{k,0k}\} \neq 0$ , оскільки у протилежному випадку  $dV=0$ , що суперечить аксіомі нероззвирності механіки суцільного середовища. На основі такого підходу встановлено, що

$$dS_k = J \frac{\partial x_{0k}}{\partial x_k} dS_{0k}. \quad (3)$$

Для визначення розподілу маси вологості  $m$  у деформованих капілярно-пористих матеріалах приймемо, що  $m = m_{c.m.} + m_{вол.}$ , де:  $m_{c.m.}$  – маса абсолютно сухого матеріалу,  $m_{вол.}$  – маса вологи, що міститься у матеріалі. Враховуючи, що розподіл кожної із зазначених величин в об'ємі  $dV$  вологого матеріалу є нерівномірним та, у загальному випадку, визначається густинами  $\rho, \rho_{c.t.}, \rho_{вол.}$ , тоді, скориставшись законом усадки [5] для гігроскопічних матеріалів  $V_0 = V_{c.m.}(1 + \beta_V U_0)$ , отримаємо закон зв'язку густин зволоженого та абсолютно сухого капілярно-пористих гігроскопічних матеріалів

$$\rho = \frac{1+U}{(1+\beta_V U_0)J} \rho_{c.m.}, \quad (4)$$

де:  $U(x_k, \tau) = \frac{m_{вол.}}{m_{c.m.}}$  – вологовміст матеріалу,  $U_0 = U(x_k, \tau_0)$ ,  $\beta_V$  – коефіцієнт усадки.

Отже, густина вологи гігроскопічних матеріалів є обернено пропорційна якобіану градієнтів руху. Для отримання рівняння вологоперенесення у процесі деформування гігроскопічних капілярно-пористих матеріалів, зумовлених змінною потенціалів тепломасоперенесення, скористаємось законом збереження маси в інтегральній формі

$$\frac{d}{d\tau} \int_V \rho(x_k, \tau) dV = \oint_S \vec{j}_{вол.}(x_k, \tau) d\vec{S}, \quad (5)$$

де  $\vec{j}_{вол.}$  – густина потоку вологи.

Рівняння (5) визначає швидкість зміни маси в матеріалі. Для встановлення закономірностей перенесення вологи скористаємось теоремою Гауса-Остроградського та запишемо закон збереження маси в диференціальній формі