МШНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут комп’ютерної фізики та енергетики

Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

# Пояснювальна записка

до дипломної роботи магістра

**на тему:**

# Експериментальне і теоретичне дослідження індукованого руху включень в неоднорідно напружених кристалах

Виконав: студент 2 курсу, групи НФ-61

Шевченко М. Ю.

Спеціальність

105 прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма:

прикладна фізика нетрадиційної енергетики

Керівник: к. ф.-м. н., доцент Кулик О. П.

Рецензент:

Харків – 2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики

Кафедра _____фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології_____

Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) _____магістр_____

Спеціальність _____105 прикладна фізика та наноматеріали_____

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри

_____ __Ткаченко В.І.___

підпис ініціали,прізвище

"____"_____20___року

# З А В Д А Н Н Я

# НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

_____Шевченку Михайлу Юрійовичу_____

(прізвище, ім'я, по батькові студента)

1. Тема роботи «Експериментальне і теоретичне дослідження індукованого руху включень в неоднорідно напружених кристалах»,

керівник роботи Кулик Олександр Петрович, канд. фіз.-мат. наук, доцент

( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "___"_____20__року №___

2. Строк подання студентом роботи___

3. Перелік питань, які потрібно розробити: Проаналізувати сучасний стан проблеми утворення включень при кристалізації із розчинів та розтопів, зокрема, при створенні матеріалів для потреб енергетики; навести огляд феноменологій, що пояснюють механізми індукованого руху включень; дослідити процес індукованого руху включень в неоднорідно напружених кристалах.

4. План роботи

| № з/п | Назви етапів роботи |
|---|---|
| **1** | Аналітичний огляд основних причин формування тривимірних дефектів при кристалізації з розчинів та розтопів. |
| **2** | Аналіз актуальних прикладних задач, пов'язаних з формуванням включень, зокрема, при створенні матеріалів для потреб хімічної промисловості, енергетики, а також наукових задач, що висувають фізика кристалів та біологія |
| **3** | Феноменологічний опис механізмів руху включень в твердих тілах, індукованого, зокрема, неоднорідними полями напружень |
| **4** | Аналіз експериментальних досліджень руху включень індукованого неоднорідним розподілом густини дислокацій та дефектів радіаційного походження |
| **5** | Теоретичні дослідження індукованого руху включень в неоднорідно напруженом кристалі |
| **6** | Висновки |

5. Дата видачі завдання _____

**Студент** _____ Шевченко М. Ю

підпис ініціали, прізвище

**Керівник роботи** _____ Кулик О.П.

підпис ініціали, прізвище

# Реферат

**Шевченко Михайло Юрійович** «Експериментальне і теоретичне дослідження індукованого руху включень в неоднорідно напружених кристалах» (випускна робота магістра). – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2020 – 58 с.

Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків; містить 15 рисунків, 0 таблиць, список використаних джерел з 10 найменувань.

Проаналізовано роль включень у формуванні властивостей сучасних матеріалів. Проведено аналіз характерних особливостей руху рідких включень в неоднорідно напружених кристалах калієвої солі соляної кислоти. Наведено інтерпретацію одновимірного руху включень, індукованого неоднорідним розподілом у кристалі лінійних дефектів структури, на основі динамічної моделі.

***Ключові слова:*** маточний розчин, рух включень, поле неоднорідності, градієнт хімічного потенціалу, лінійні дефекти, динамічна модель.

## Abstract

**Shevchenko Mykhailo Yuriyovych** “Experimental and theoretical study of induced motion of inclusions in inhomogeneously stressed crystals” (master graduation work). – V. N. Karazin Kharkiv National University 2020 – 58 p.

The work consist of an introduction, three chapters, conclusions; contains 15 figures, 0 tables, list of 10 items.

The role of inclusions in the formation of properties of modern materials were analyzed. The characteristic features of the motion of liquid inclusions in inhomogeneously stressed crystals of potassium salt of hydrochloric acid are analyzed. An interpretation of the one-dimensional motion of inclusion induced by the inhomogeneous distribution in the crystal of linear structural defects based on a dynamic model is presented.



***Keywords:*** mother liquor, movement of inclusions, inhomogeneity field, chemical potential gradient, linear defects, dynamic model.

Зміст

Вступ……...7

Розділ 1. Роль включень у формуванні властивостей сучасних матеріалів…....8

1.1. Класифікація тривимірних дефектів, що утворюються при кристалізації розчинів та розплавів……....8

1.2. Матеріали хімічної промисловості…….9

1.3. Актуальні задачі біології……...16

1.4. Сучасні напівпровідникові матеріали для рентгенівських та гамма-детекторів…….....25

Розділ 2. Механізми індукованого руху включень……..29

2.1. Рух включень в металах в електричному полі…….....29

2.2. Рух в неоднорідному полі напружень……..32

2.3. Дифузійний рух включень в іонних кристалах……...37

Розділ 3. Динамічний опис індукованого руху включень в неоднорідно напружених кристалах……43

3.1. Експериментальні дослідження руху включень індукованих неоднорідним розподілом густини дислокацій……43

3.2. Радіаційно-індукований рух включень……46

3.3. Теоретична модель індукованого руху включень в неоднорідно напруженому кристалі……49

Висновки……..56

Список використаних джерел……57

# ВСТУП

На даний момент широкого застосування в науці і технології набули матеріали, що створюються шляхом кристалізації з розчинів або розплавів. Матеріали, отримані даним методом, мають широкий спектр і високу ефективність застосування. Сучасні прилади, що виготовлені на їхній основі, використовуються у галузях хімічної промисловості та енергетики, а також в біології і радіоекології. Яскравим прикладом являється застосування таких матеріалів у детекторах рентгенівського та гамма-випромінювання.

Основною проблемою при створенні таких матеріалів являється утворення дефектів кристалічної структури під час процесу кристалізації. Наявність дефектів значно впливає на якість матеріалів, суттєво знижуючи подальшу ефективність застосування в приладах. Одним із основних структурних дефектів у даному випадку являється наявність різноманітних включень. Тому постає необхідність в ефективному усуненні дефектів даного типу. Для цього необхідно розглянути причини утворення таких дефектів, можливі механізми їх видалення та способи активації цих механізмів.

РОЗДІЛ 1

# *РОЛЬ ВКЛЮЧЕНЬ У ФОРМУВАННІ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУЧАСНИХ МАТЕРІАЛІВ*

## 1.1. Класифікація тривимірних дефектів, що утворюються при кристалізації розчинів та розплавів

Кристалізація – процес утворення твердої фази з розчинів або розплавів, основною характеристикою якої являється кристалічна структурна. Тобто, отриманий кристал має чітку структуру – кристалічну решітку, що зберігається на значних відстанях (дальній порядок). Необхідною умовою процесу кристалізації являється перенасичення або переохолодження вихідного розчину. Кількість і розміри утворених кристалів залежатимуть від швидкостей від швидкостей утворення зародків і їхнього росту. [1] Також, в будь-якій реальній кристалічній структурі завжди будуть наявні різноманітні дефекти. Це пов’язано з неідеальним перебігом процесу кристалізації.

Дефект кристалу – порушення ідеальної періодичності кристалічної решітки (трансляційної симетрії кристалу). За просторовими характеристиками дефекти можна класифікувати наступним чином:

- нульмірні (точкові);
- одномірні (лінійні);
- двомірні (плоскі);
- тримірні (об’ємні).

Включення відносяться до тримірних дефектів. Як правило, даний тип дефектів виникає під час росту кристалу або його різкого охолодження. Включення може являтися як часточкою маточного розчину з якого утворюється сам кристал, так і сторонньою домішкою іншої речовини (як правило більш тугоплавкою). Всередині кристалу включення, як правило,

розміщуються перпендикулярно до фронту кристалізації. [2] Наявність дефектів даного типу може негативно впливати на наступні характеристики:

- механічну стійкість – погіршується міцність матеріалів та їх зносостійкість;
- термодинамічну стійкість – погіршується перенесення перепадів температури, що може спричиняє утворення мікропошкоджень матеріалу;
- електрохімічні властивості – зниження таких характеристик як провідність, опір корозії, тощо.

Слід також зазначити, що іноді включення можуть мати і позитивний внесок в характеристики кристалів. Яскравим підтвердженням цьому являється легування матеріалів за допомогою штучного внесення в об’єм вихідного матеріалу елементів іншої речовини, що суттєво покращує характеристики цього матеріалу, наприклад, легування напівпровідникового кремнію галієм.

## 1.2. Матеріали хімічної промисловості

Кристалізація з розчинів широко застосовується в хімічній промисловості для розділу і очищення різних сполук. Однак, основним недоліком подібних методів являється утворення тривимірних включень, що, як правило, містять рідину, газ або поєднання обох станів – рідкі включення з бульбашками газу. Оптимізація процесу кристалізації не дозволяє усунути дану проблему повністю. Тому для того, щоб даний метод був вигідним та ефективним постає питання про видалення включень з вже готового кристалу, а для цього необхідно чітко розуміти характеристики і поведінку включень за різних умов.

Причини утворення бульбашок полягають в зниженні розчинності газів під час екзотермічної реакції кристалізації, що викликає зародження мікробульбашок які підхоплюються монокристалами, на шорсткій поверхні розділу. Проте, для створення рідкого включення значного об’єму не вистачить наявності однієї бульбашки газу. Якщо кристал буде зростати

повільно, то він майже не захопить рідини у включення. Однак, цього вистачить для утворення газоподібного включення з незначною кількістю рідини, тобто утворення бульбашки не являється необхідною умовою для утворення включення

Спостереження за газорідинними включеннями за допомогою методу Рамановської спектроскопії показало, що при нагріві до певної температури гомогенізації $T_h$ газоподібні бульбашки поступово розчинялись в рідкій фазі. Ще одним цікавим результатом спостережень являється залежність кількості включень в кристалі та швидкості його росту від природи газу що потрапляє в маточний розчин: при потраплянні  кисню або інших газів, що містять його атоми спостерігається різкий ріст кристалу з великою кількістю включень. Якщо газ не міститиме атоми кисню, то кількість включень буде набагато меншою, але і ріст кристалу буде повільним.

Під час термічної обробки кристалу було встановлено, що бульбашки можуть вести себе по різному. Звичайною реакцією являтиметься розчинення бульбашки при досягненні температури гомогенізації внаслідок підвищення тиску всередині включення. Для більшості піддослідних кристалів температура гомогенізації знаходиться в інтервалі 40 – 60 $^{\circ}$C. Проте у деяких випадках бульбашки не розчиняються навіть при нагріванні до 100 $^{\circ}$C. При досягненні даного значення відбувалась деформація поверхні включення за рахунок збільшення тиску при нагріванні. Ці моделі поведінки продемонстровані на Рис. 1.1. [3]

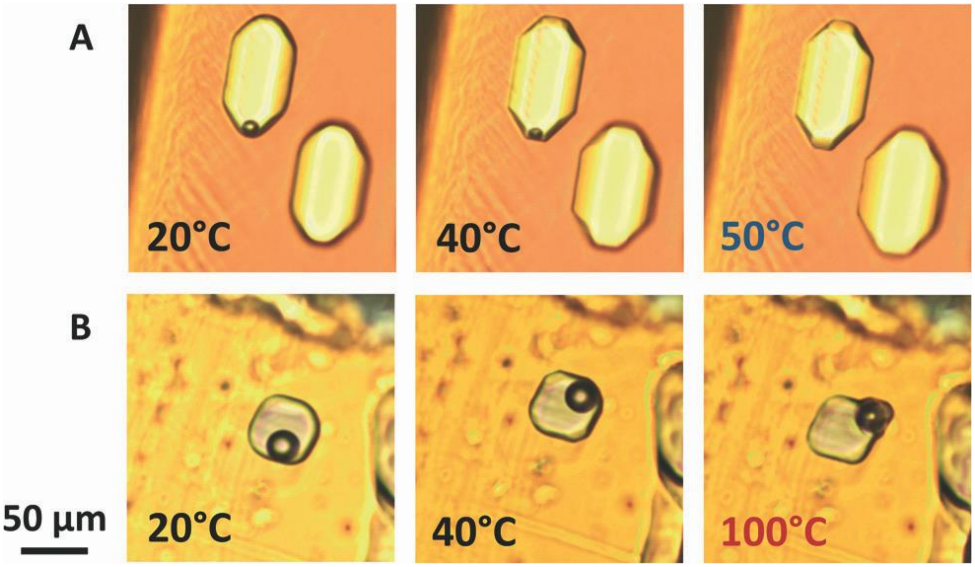



Рис. 1.1. Поведінка бульбашок газу усадки в монокристалі перхлорату амонію (А – розчинення бульбашки при $T_h$ = 46°С; В – бульбашка залишається стійкою при температурі 100°С, а підвищення тиску деформує поверхню включення) [3]

Для отримання більш повної інформації про ці два різні типи бульбашок їх ретельно досліджували під час повільного розчинення кристалу в ненасиченому розчині. В момент вивільнення включення з об'єму кристалу бульбашки руйнуються протягом 1 – 20 с, що демонструє неможливість виконання рівняння Юнга – Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}, \tag{1.1}$$

де γ – коефіцієнт поверхневого натягу;

$R$ – радіус включення.

У даному випадку тиск всередині бульбашки буде нижчим за тиск в об’ємі включення, що пояснюється тим, що рідина включення не може займати весь наявний об’єм цього включення. В іншому випадку, що задовольняє рівнянню (1.1), бульбашка буде знаходитись на границі кристал-включення, поки процес розчинення не добереться до неї. В цей момент бульбашка вирветься і швидко попрямує до поверхні розчину. Цей дослід наочно підтверджує існування різних типів бульбашок, поведінка яких залежить від тиску та їхнього складу. Також цікавою є реакція нестійких бульбашок під час Рамановської спектроскопії, що проводиться за допомогою лазерного променю. Деякі з цих бульбашок не могли компенсувати вплив лазера і розчинялися під його дією, що в свою чергу не дозволило отримати більш чітке усвідомлення про їхній склад та інші особливості.

Якщо ж звернути увагу на поведінку таких включень при різкому охолодженні, швидкість якого становить приблизно $10\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{хв}}$, то спостерігається виникнення значної кількості бульбашок всередині включення. Проте, через деякий проміжок часу залишиться тільки одна, найбільш стабільна бульбашка. Таким чином, можна стверджувати, що перетворення бульбашок з газу в рідкий розчинник і навпаки відбуваються з метою збереження термодинамічної рівноваги всередині включення.

Розглянемо вплив газів, що містяться в атмосфері і, відповідно, можуть бути присутніми в певному обсязі у маточному розчині, на характеристики включень. Як відомо вуглекислий газ, на відміну від кисню та азоту, чудово розчиняється у воді. Наслідком цього стане певна відмінність характеристик включень у вирощеному кристалі, що на прикладі перхлорату амонію продемонстровано на Рис. 1.2. [3]

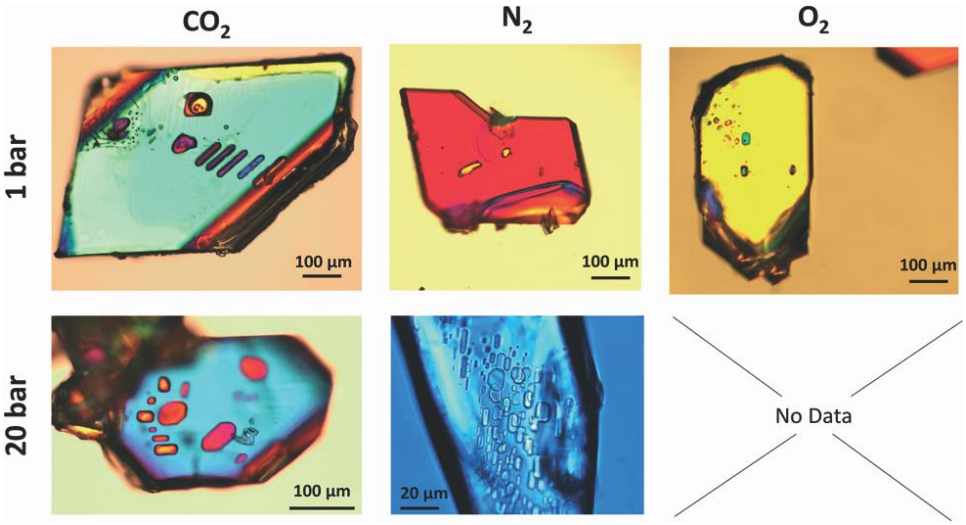



Рис.1.2. Вплив розчиненого газу в маточному розчині на утворення включень в монокристалах перхлорату амонію [3]

Так, кристали, отримані при насиченні маточного розчину киснем, характеризуються наявністю рідких і двохфазних включень, а також значною кількістю виключно газоподібних включень. Ті ж кристали, що утворені з розчину насиченого азотом, мають в основному рідко фазні включення, а також незначну кількість двохфазних включень. Стосовно кристалів, що вирощені з розчину насиченого вуглекислим газом можна стверджувати, що вони мають значно більші розміри (див. Рис. 1.2.), мали більші розміри та кількість включень, які були в основному двохфазними і часто розміщувались у певному порядкую Таким чином, можна стверджувати, що склад газу являється основним параметром в характеристиці кристалів і включень. Також слід зазначити, що збільшення тиску до 20 бар, призводить до значного росту кількості включень (див. нижній рядок Рис. 1.2.), проте не створює значного впливу на сталість бульбашок.

Спостереження включень при заморожуванні з метою встановлення стійкості бульбашок при низьких температурах показало, що рідкі включення

замерзали в інтервалі температур -55 – -35 °C в залежності від швидкості охолодження. При цьому спостерігалися тріщини поблизу водних включень за рахунок кристалізації льоду, які заповнюються розчином при нагріванні з утворенням вторинних включень. Внаслідок чого відбувається пластична деформація включення з утворенням бульбашки більшого розміру та вищою температурою гомогенізації. Також в середині включень спостерігалося утворення нових кристалічних фаз із подібними включеннями – клатратів. Наприклад, включення вуглекислого газу всередині льоду. За низьких значень температури, наявність великої кількості вуглекислого газу у включенні дає можливість оцінити тиск всередині нього за рахунок визначення не конгруентної температури плавлення клатрату вуглекислого газу. Визначення тиску всередині включення для перхлорату амонію зображено на Рис. 1.3. [3]

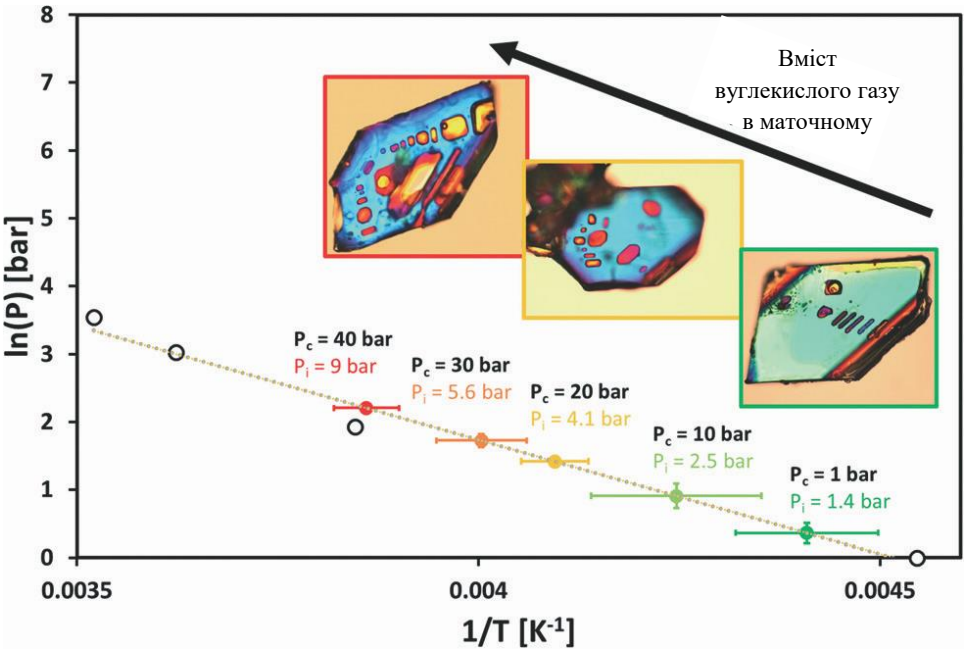



Рис. 1.3. Залежність температури плавлення включення, що містить вуглекислий газ від тиску при якому отримано кристал. За допомогою лінійної кривої визначається тиск в середині рідкого включення з погрішністю до 1,2 бар [3]

Оцінка тиску в заморожених включеннях монокристалу перхлорату амонію, що отримані при зміні тиску кристалізації в інтервалі 0 – 40 бар. Після заморозки клатрату вуглекислого газу до -60°С розпочалось нагрівання кристалу до 0°С зі швидкістю $10\frac{°C}{хв}$. Під час цього відбувалась фіксація температури плавлення для включень, що мали різний розмір і місце знаходження в кристалі. Як наслідок було встановлено, що тиск всередині рідких включень прямо залежить від тиску при якому утворювались кристали. Слід зазначити, що точність при низьких значеннях тиску погіршується. Оскільки виникає додатковий тиск на газову бульбашку за рахунок кристалізації включення, отже не конгруентне плавлення буде відбуватися за температури, яка характерна для таких значень тиску, що переважають вихідний тиск, тобто результати виявляються дещо завищеними. Це підтверджується за допомогою спектрів комбінаційного розсіювання вуглекислого газу при кімнатній температурі. Вони показують незначну розбіжність між розподілом Фермі – діади і тиском. Приблизне значення цієї різниці становить 0,5 $см^{-1}$ і корелює з густиною. Розподіл за діадою Фермі являється різницею між двома вершинами змін вуглекислого газу за шкалою хвилевих чисел рамановського зміщення, що продемонстровано на Рис. 1.4. [3]

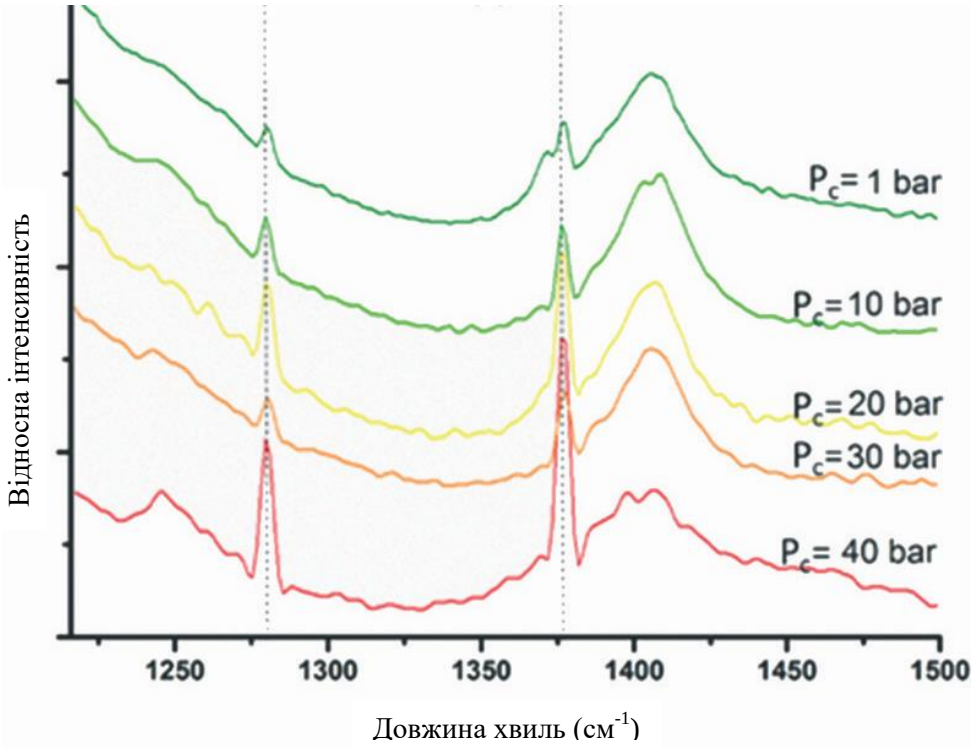



Рис. 1.4. Рамановські спектри бульбашок газу всередині кристалів перхлорату амонію, які отримані при значеннях тиску вуглекислого газу в інтервалі 1 – 40 бар. [3]

Що і підтверджує те, що значення тиску у включеннях знаходиться в інтервалі 1 – 10 бар. [3]

## 1.3. Актуальні задачі біології

В останні десятиліття дослідження процесів кристалізації набули особливої актуальності у зв’язку з сучасними запитами біологічної науки.

На даний момент відбувся значний прогрес в розумінні утворення та розвитку макромолекулярних кристалів органічних речовин, таких як білок, нуклеїнові кислоти, а також вірусів. Макромолекули, за рахунок своєї складності, мають унікальні властивості й утворюють особливі кристали, що

мають певні відмінності в механізмах розвитку і кінетичних характеристиках. Характерними ознаками даного типу кристалів являється:

- значно менші розмірами ніж у звичайних кристалах;
- простота будови і відсутність інверсійної симетрії;
- вразливість до впливу зовнішніх сил, зміни температури та інших характеристик оточуючого середовища;
- здатність проявляти слабкі оптичні властивості та дифрагувати рентгенівське випромінювання.

Слід звернути особливу увагу на високу чутливість таких кристалів до різноманітних факторів, яка обумовлюється високим вмістом розчинника в кристалі.

Особливість росту макромолекулярного кристалу полягає в тому, що розчин, в якому відбувається процес зародження, повинен бути надзвичайно перенасиченим, від чого прямо залежить більшість факторів росту кристалу. На високих рівнях перенасичення молекули утворюють кластери певного радіусу, які при досягненні певного критичного розміру $R_c$ стають енергетично сприятливими для більш швидкого накопичення нових молекул, наслідком чого стає утворення кристалічного ядра. Саме від перенасичення розчину буде залежати енергетичний бар’єр для досягнення критичного розчину. Точна структура кристалічного ядра невідома, але існує певна модель, що відповідає більшості проведених спостережень. Її головна ідея полягає в тому, що макромолекула утворює квазістабільний рідкий агрегат під дією деяких неспецифічних сили (наприклад сили Ван-дер-Ваальса). Дане утворення матиме тільки ближній порядок. Яскравим підтвердженням цих слів являються часточки вірусів, що мають довільну початкову орієнтацію. Їхню візуалізацію за допомогою АСМ (атомно-силовий мікроскоп) можна спостерігати на Рис. 1.5. [4]

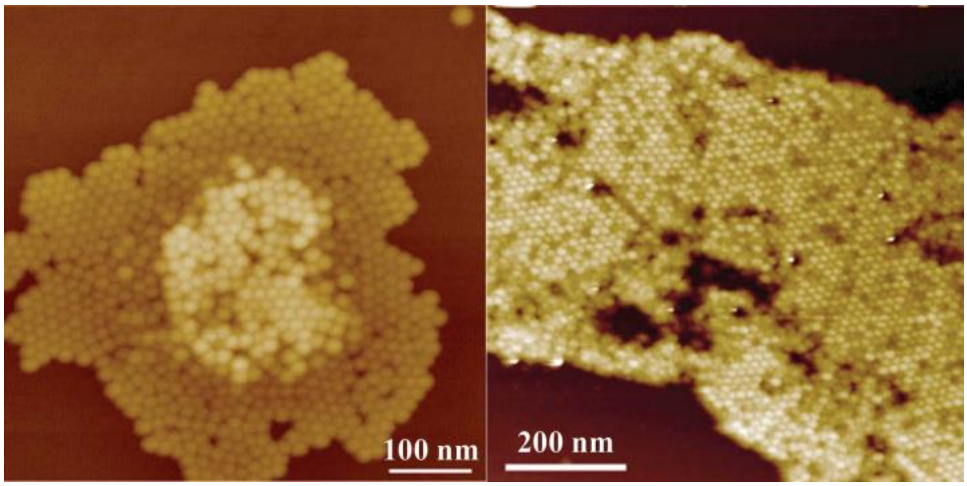



Рис. 1.5. Зображення масивів вірусних частинок, що утворилися з порушенням кристалографічної симетрії [4]

Отже, отримуємо, що критичний розмір ядра залежатиме від характеристик окремих молекул, виду міжмолекулярної взаємодії і ступеню перенасиченості маточного розчину. Таким чином, перенасичення маточного розчину прискорює утворення зародків, однак наслідком цього будуть численні проблеми під час подальшого росту кристалу. Іншим наслідком перенасичення буде чергування фаз (утворення аморфних осадків), тобто, чим більше перенасичення, тим сильнішою буде конкуренція між фазами, і на відміну від звичайних систем, вона відбуватиметься протягом усього періоду росту кристалу. Виходячи з вищесказаного, можна стверджувати, що механізми і шляхи макромолекулярної кристалізації аналогічні звичайним, але параметри цих процесів суттєво відрізняються.

Ріст органічних кристалів з молекул відбувається шляхом послідовного нарощування прошарків за рахунок двох процесів: нормального і тангенціального росту. Нормальний ріст відбувається за допомогою приросту нових прошарків. Нові молекули приєднуються по дотичній до країв ступенів цих прошарків. Приріст нових прошарків, у випадку відсутності дислокації,

потребує створення нового впорядкованого розміщення молекул, що досягається за допомогою подолання певного енергетичного бар’єру. Таким чином, виникає значне обмеження швидкості під час реалізації даного процесу. У той час як тангенціальний ріст характеризується поширенням нового прошарку по поверхні кристалу за допомогою приєднання молекул до країв ступеню. Цей вид приросту кристалу являється більш простим, оскільки приєднання нових молекул в такий спосіб набагато простіше з точки зору енергетичних витрат системи. Слід зазначити, що абсолютно всі механізми, які задіяні під час росту кристалу, у тому числі і спосіб створення кристалом нових прошарків, визначаються ступеню перенасичення маточного розчину.

На даний момент відомо чотири основних механізми приросту макромолекулярного кристалу. Оскільки навіть грані одного кристалу не являються ідентичними, то кристал може використовувати усі механізми росту одночасно. Навіть на одній грані можливе застосування декількох механізмів одночасно. Використання різних поєднань відбувається в залежності від впливу на кристал певних факторів. В цьому плані кристали вірусів являються виключенням. Більшість кристалів білків і вірусів створюють нові прошарки росту і ступені на них під час процесу утворення двомірних зародків на вже існуючих поверхнях. Молекули організовуються в кристалічні масиви за рахунок прилипання до поверхні у відповідності до підтримуючої решітки. Молекули можуть також вільно покидати таку поверхню, але при досягненні масивом молекул певного критичного розміру, енергетичний баланс сприятиме росту і відбуватиметься розширення цього острівка за рахунок приєднання інших молекул. Таким чином, утворення двомірного зародку в кожному наступному прошарку являється механізмом нормального росту, в той час як приєднання інших молекул то такого зародку відповідатиме за тангенціальний ріст. Кристали, що ростуть за допомогою таких механізмів матимуть велику кількість острівків росту на поверхні, які

досить часто копіюють геометрію граней на яких вони розміщуються, що добре видно з Рис. 1.6. [4]

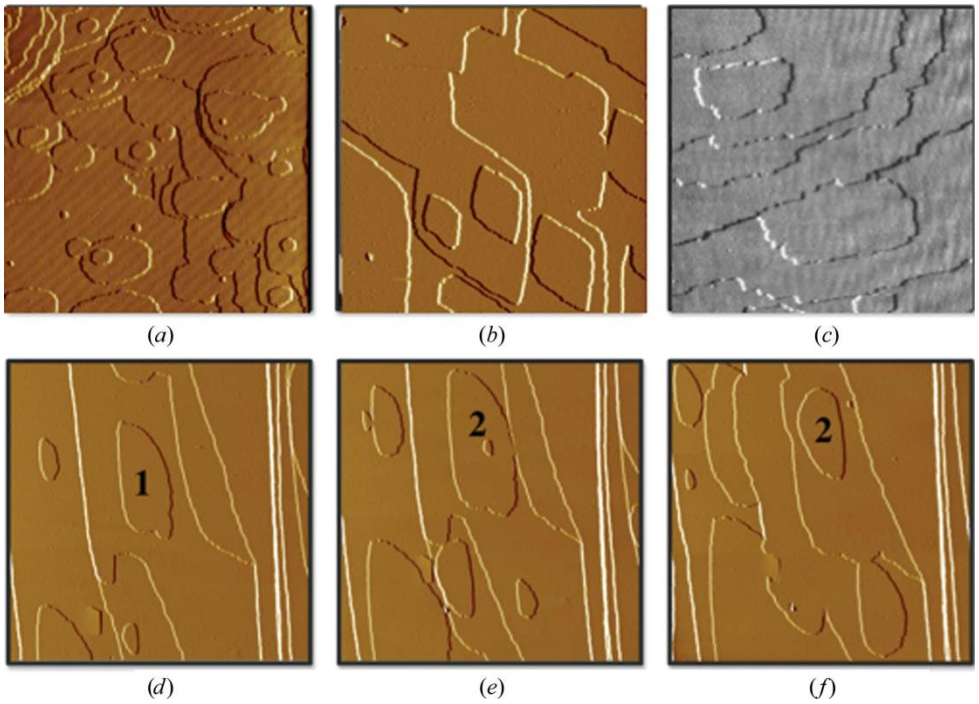



Рис. 1.6. Демонстрація росту білкових кристалів за допомогою острівців росту. Верхній ряд – двомірні острівки на кристалічних поверхнях, які плавно зливаються з утворенням нових прошарків; нижній ряд – утворення острівка 2 на поверхні іншого острівка 1 зі зміною орієнтації на 180°

(Області сканування a – 15 мм, b – 11 мм, c – 17 мм, d – f – 32,5 мм) [4]

Слід зазначити, що такі двовимірні острівки росту не поширюються у всіх напрямках з однаковою швидкістю. Швидкість поширення ступенів суттєво залежить від наявності домішок, що включаються в поверхню кристалу довкола острівців росту, викликаючи асиметрізацію їхніх форм.

Іншим механізмом росту кристалів являється ріст за допомогою кромок ступенів гвинтових дислокацій. Вони виникають за рахунок зміщення певних площин в сторону нормалі до поверхні кристалу, причиною якого може стати, наприклад, включення достатнього розміру в об’ємі кристалу. В таких випадках ріст ступенів відбувається спірально довкола дислокацій. Головною перевагою цього способу росту над звичайним ростом за нормаллю являється відсутність етапу утворення зародку при створенні нового прошарку. Приклади тангенціального росту за допомогою дислокації зображено на Рис.1.7. [4]

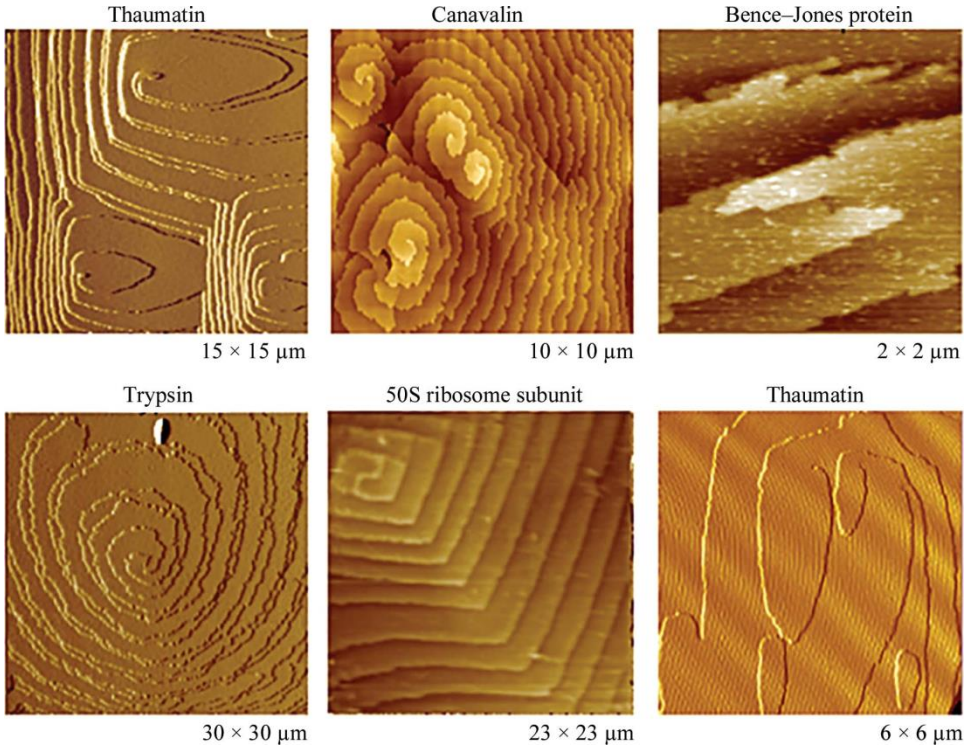



Рис. 1.7. Гвинтові (спіральні) дислокації як основне джерело ступенів росту, особливо за умов низького перенасичення маточного розчину [4]

Варто зазначити, що гвинтові дислокації спостерігалися на всіх видах органічних кристалів, крім кристалів вірусів. Схильність до утворення гвинтових дислокацій являється властивістю кристалів, а не молекул, наприклад, вони повністю відсутні в недвійникових ромбічних і гексагональних кристалах, у той час як в двійниковому ромбоедричному кристалів гвинтові дислокації зустрічаються досить часто.

Наступний варіант нормального росту кристалу передбачає приєднання до поверхні кристалу окремих випадкових молекул в довільному порядку, а не цілого прошарку, що має певну структуру. Цей спосіб являється можливим завдяки низькому значенні енергетичного бар'єру для приєднання випадкових молекул, а його ефективність не гірша ніж у тангенціального росту. Проте, у випадку реалізації даного способу поверхня кристалу виявиться шорсткою і нерівномірною. Ріст за допомогою такого механізму являється дезорієнтованим і, як наслідок, якість отриманих кристалів низька, незважаючи на можливість досягнення ними значних розмірів.

Існує ще один механізм росту кристалів, суттєва різниця якого полягає у тому, що може реалізовуватися лише для органічних кристалів, за рахунок унікальних властивостей концентрованих розчинів макромолекул. Суть механізму зводиться до раптового виникнення багатошарових стовпів прошарків росту, середньою товщиною близько 8 – 10 шарів, кожен з яких має ступінчаті краї. Можливою причиною виникнення таких утворень вважають краплі рідкої органічної фази, що існують в концентрованих розчинах макромолекул або маточного розчину. В момент осідання краплі на кристалічних поверхнях відбувається її кристалізація, де решітка вже існуючого кристалу виступає у ролі підкладки, як це зображено на Рис.1.8. [4]

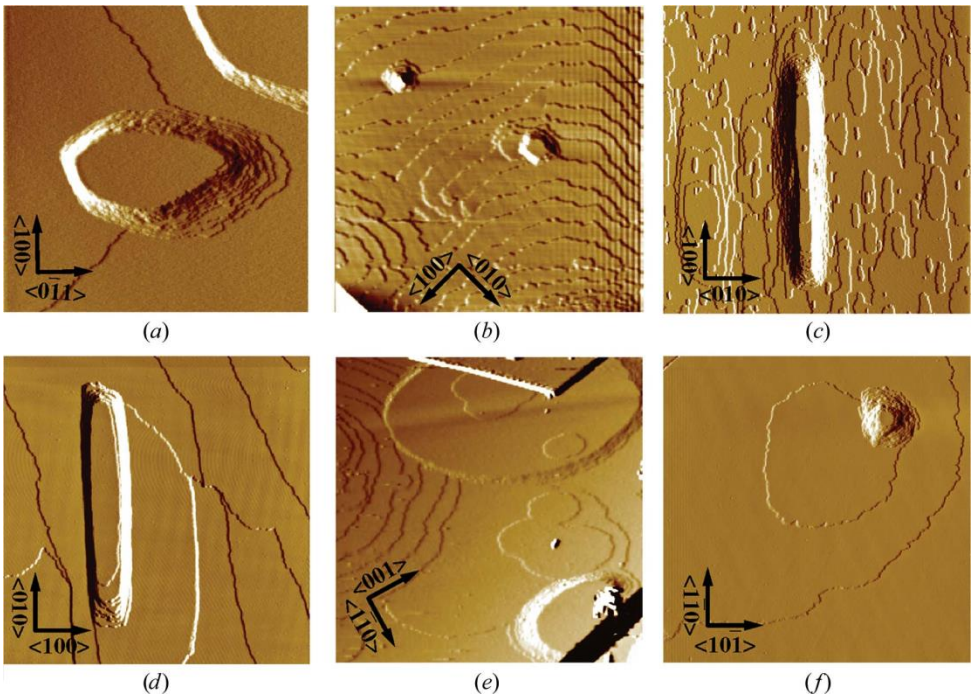



Рис. 1.8. Багатошарові стовпи росту, що виникають з невпорядкованих тривимірних зародків, середня висота яких становить 8 – 10 прошарків, хоча іноді може перевищувати 100 прошарків [4]

Характеристики органічних кристалів можуть бути пов’язаними з наявністю домішок в кристалічній решітці. Вони впливають на швидкість росту, обмежують максимальні значення розміру та дифракційного розширення, а також на кількість і структуру дефектів. Оскільки, у порівнянні зі звичайними кристалами, органічні макромолекулярні сполуки являються більш вразливими, також їх набагато важче очистити від сторонніх молекул. Як правило, більшість домішок потрапляє в макромолекулярний кристал з маточного розчину. Самі ж кристали мають всередині себе велику кількість пустот, що заповнені розчинником або його компонентами. Таким чином, завдяки своїм унікальним особливостям, макромолекулярні кристали накопичують більшу кількість різноманітних домішок. Іноді, довкола домішок можуть відбуватися процеси кристалізації, а самі домішки – досягати значних

розмірів і ставати видимими навіть для звичайного оптичного мікроскопу. Грубість та нерівність країв ступенів органічних кристалів також являється доказом присутності включень.

Неупорядковані молекули цієї ж речовини або їх з'єднання мають схожі з домішкам властивості. Подібні структури, у поєднанні зі складною біологічною різноманітністю, породжує цікаві матеріали: гнучкі або ж пластичні макромолекули. Яскравим прикладом цьому являються імуноглобуліни, що використовуються при рентгеноскопії з метою виявлення вроджених вад. Це стало можливим за рахунок малого значення розширення дифрагування, що притаманне подібним кристалам мембранних білків.

Деякі домішки і дефекти, що присутні в кристалічній решітці, можуть впливати не тільки на навколишні структури, а й на загальну структуру кристалу в цілому. Часто домішки супроводжуються виникненням дислокацій, включень або пустот. Наприклад, поглинання мікрокристалу звичайним кристалом, що призводить до утворення дефектів. Дефектні структури призводять до виникнення кристалічних доменів, які за своїми властивостями подібні до властивостей зерен у звичайному кристалі. Даний процес супроводжується ефектом мозаїчності, що створюється під впливом пласких дефектів (наприклад, дефекти упаковки). Також, досить цінними для розуміння характеристик дефектної структури являються досліди з розчинення кристалів методом травлення. Оскільки дефектні структури мають вищий рівень хімічного потенціалу ніж звичайні ділянки, то вони будуть розчинятися першими, утворюючи ямки травлення, що допомагає виявити різні дефекти і домішки.

Цікавою властивістю органічних кристалів являється їх обмежена здатність до росту у порівнянні з мінеральними кристалами, які можуть рости необмежено при збереженні насиченості розчину та відсутності великої кількості домішок. Цьому існує дві причини:

- падіння концентрації білку в маточному розчині, призводить до неможливості утворення нових кристалічних прошарків, і при завершенні тангенціального росту, розвиток кристалу припиняється;
- головною причиною являється перенасичення поверхні кристалу домішками, що зупиняють його ріст.

Особливості прошарку з включеннями полягають в утворенні своєрідного бар'єру, що унеможливлює доступ до кристалу. У разі видалення ділянки подібного прошарку спостерігається оновлення росту кристалу. [4]

## 1.4. Сучасні напівпровідникові матеріали для рентгенівських та гамма-детекторів

Напівпровідникові детектори випромінювання вигідно відрізняються у порівнянні з детекторами, що використовують інші методи фіксації випромінювання. Переваги даного типу детекторів обумовлюються методом, який використовується у приладі. Відмінність від решти приладів полягає у безпосередньому перетворенні енергії іонізуючого випромінювання в електричний сигнал. Крім того, за рахунок меншої енергії утворення провідної пари електрон-дірка напівпровідник виявляється набагато ефективнішим ніж газ, оскільки витрати на утворення пари позитивний іон-електрон витрачається на порядок більше енергії. Наслідком цього являється значна перевага в чутливості до сигналу на фоні шуму, а також покращується енергетичне розширення.

На даний момент широкого застосування набули детектори, що використовують широкозонні напівпровідники на основі CdTe і CdZnTe. Переваги використання саме цих напівпровідників у рентгенівських і γ-детекторах полягає в можливості ефективно робити заміри при кімнатних значеннях температури за рахунок високого рівня поглинання випромінювання. Ці властивості обумовлюються великим значенням ширини

забороненої зони (1,5 – 2,2 еВ). Саме ця характеристика відповідає за роботу при кімнатній температурі. [5]

Головна проблема при використанні напівпровідника CdZnTe – це утворення включень Te при кристалізації з маточного розчину або при охолодженні уже вирощеного кристалу. Наявність включень в кристалах негативно впливає на характеристики детектора, зменшуючи розширення енергії. Крім того, навколо подібних включень завжди утворюється ціла низка інших дефектів, що негативно відображається на характеристиках носіїв заряду напівпровідника. Експериментальним шляхом, було встановлено, що включення Te рухаються у напрямку високих температур. Під дією лазерного променю відбувається активізація термодифузійного процесу, прогрес якого протягом певного часу, зображено на Рис. 1.9. [6]

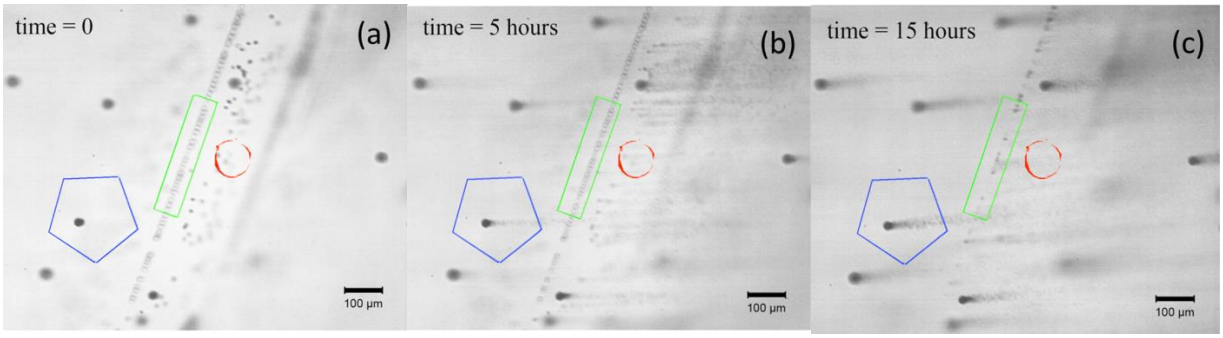



Рис. 1.9. Лазерна термодифузія включень Te: a – до впливу лазера; b – після 5 год і c – після 15 год впливу лазера [6]

Еволюція термодифузії спостерігалася в реальному часі. Її наслідком стало повне зникнення дрібних включень розмірами до 2 мкм (позначені на Рис.1.9 кружком), а також, подрібнення і поступове розчинення включень середнього розміру 2 – 5 мкм (позначені на Рис. 1.9 прямокутником). Великі включення

розмірами близько 20 мкм (позначені на Рис. 1.9 п’ятикутником), виявилися стійкими до впливу лазеру.

Механізм термодифузії, що проявляється у даному випадку, полягає в поглинанні включенням енергії лазерного променю. Внаслідок застосування цього методу, відповідна сторона включення розплавлюється і набуває значень, достатніх для значної розчинності CdZnTe в Te. Потім тепло передається від включення до речовини матриці, наслідком чого являється рочинення останньої у включенні. Значення температури на протилежних сторонах включення буде досить значною, що забезпечить механізм руху включення у напрямку лазерного променю. [6]

Розвиток детекторів радіаційного випромінювання дозволяє більш ефективно вимірювати його характеристики. Особливої уваги дані прилади заслуговують в галузі ядерної енергетики, головною проблемою якої являється питання зберігання та утилізація відпрацьованого ядерного палива з метою убезпечення людей та довколишнього середовища від радіаційного забруднення. Основним критерієм до сховищ відходів являється надійна ізоляція радіонуклідів протягом тривалого періоду радіобіологічної небезпеки. Це завдання полягає на багаторівневі системи захисту, що складається з комплексу інженерно-технічних споруд та оточуючих порід. Рекомендації МАГАТЕ визначаються наступні характеристики порід: тиск вище 50 МПа і температура протягом тривалого часу 300$^{\circ}$C. За цими критеріями, однією з найефективніших порід для вирішення даної проблеми являються кристалічні галоїдні утворення, оскільки вони володіють такими необхідними характеристиками як:

- висока теплопровідність, що дозволяє ефективно відводити теплоту від гарячих відходів;
- висока пластичність, що сприяє усуненню тріщин та інших дефектів.

Ефективність ізоляційних матеріалів полягає у здатності протидіяти міграції рідких та газоподібних речовин через свій об’єм. Проникність – головна характеристика ізоляційного матеріалу, що визначає здатність породи до фільтрації. Вона залежить від наявності вільного простору (тріщини, пори) в об’ємі речовини. Також, на здатність долати ізоляційні матеріали, впливає рухомість включень в об’ємі цих матеріалів.

Включення в речовині будуть рухатись в область з більшою температурою, оскільки на нагрітій границі включення відбуватиметься розчинення кристалічного матеріалу, який осідатиме на протилежній стороні. Це пояснюється тим, що завдяки різниці концентрацій атомів породи поблизу протилежних границь включення, відбуватиметься дифундування атомів породи через об’єм включення. Область підвищених температур і напружень, що обов’язково виникатиме поблизу стінок сховища, спричинятиме поступового зрощування оточуючих порід. Розглядаючи рух рідких включень в соляному середовищі у напрямку контейнерів з відходами, слід звернути увагу, на те, що при зростанні концентрації включень поблизу сховища буде відбуватися його руйнація. Тому, розглядати ізоляційні характеристики породи доцільно саме поблизу сховища. [7]

З наведеного огляду можна зробити висновок про актуальність досліджень кінетичних закономірностей руху включень, оскільки вони впливають на характеристики матеріалів, які широко застосовуються в різних галузях науки і промисловості. Включення потрапляють до кристалів речовини під час кристалізації за певних фізичних умов, від чого і залежатимуть подальші характеристики речовини. Поведінка включення в готовому кристалі буде визначати можливості застосування у відповідних галузях. Також, за певних умов, при активізації механізму дифузії, стає можливий рух і навіть видалення деяких включень.

РОЗДІЛ 2

## *МЕХАНІЗМИ ІНДУКОВАНОГО РУХУ ВКЛЮЧЕНЬ*

### 2.1. Рух включень в металах в електричному полі

Включення в металах можуть переміщатися за рахунок впливу електричного поля, що здатне створювати направлені дифузійні потоки іонів. Це обумовлено тим, що під дією електричного поля, ймовірність дифундування іона в одному з напрямків різко збільшується. Розглянемо сили, що діють на іон під час дифузії [8]. Їх дві: одна з них – сила, з якою зовнішнє електричне поле діє на іон; інша – сила взаємодії електронно-діркового потоку та іонів, що дифундують. Якщо у першому випадку електричне поле діє безпосередньо на іон, надаючи йому загальний напрямок руху, то у другому – воно впливає на електрони (дірки), викликаючи їхній впорядкований рух. Наслідком цього являються зіткнення між іонами і електронами (дірками), що супроводжуються обміном імпульсів. Результуюча сила $\overrightarrow{F_i}$ являється їхньою сумою:

$$\overrightarrow{F_i} = (z_0 + z^*)e\vec{E} = ze\vec{E}, \qquad (2.1)$$

де $z_0$ – заряд іону;

$z^*$ – заряд електронів (дірок), що взаємодіють з іоном;

$e$ = 1,6*10$^{-19}$Кл;

$\vec{E}$ – напруженість електричного поля.

Внаслідок впливу результуючої сили (2.1) в кристалі речовини виникає направлений дифузійний потік іонів $\vec{I}$, пропорційний кількості іонів та їхній рухомості:

$$I = N_0 \frac{D}{fkT} ez\vec{E}, \tag{2.2}$$

де $N_0$ – кількість іонів в одиниці об’єму;

$D$ – коефіцієнт самодифузії;

$f$ – фактор кореляції (враховує ймовірність повернення іону після дифундування);

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$;

$T$ – температура.

Якщо електричне поле являється паралельним відносно границі кристалу, то під його впливом буде виникати додатково поверхневий перенос іонів металу. На поверхневі іони, в даному випадку, будуть впливати ті самі сили, що й на іони в об’ємі, але вони можуть суттєво відрізнятися за значенням. Ця різниця пояснюється тим, що електрони (дірки) розсіюються на границях фаз. Це також буде справедливим і для границі кристал-включення. Оскільки енергія вакансій не залежить від потенціалу зовнішнього поля (в металах вони являються електрично нейтральними утвореннями), то у випадку відсутності накопичення вакансії біля границь включення, від характеристик електричного поля перестає залежати і їхня концентрація. Внаслідок цього при розрахунку дифузійних потоків у полі зовнішніх сил необхідно враховувати лише направлену дифузію. Слід зазначити, що напруженість електричного поля характеризується наступною залежністю

$$\vec{E} \sim (1 + \varkappa_e)\overrightarrow{E_\infty} - 3\varkappa_e(\vec{n}\overrightarrow{E_\infty})\vec{n}, \tag{2.3}$$

де $\varkappa_e = \frac{\lambda_e - \lambda_{0e}}{2\lambda_e + \lambda_{0e}}$,

$\lambda_e$ і $\lambda_{0e}$ – електропровідність матриці і включення;

$\vec{n}$ – вектор нормалі;

$\overrightarrow{E_\infty}$ – напруженість електричного поля в об'ємі кристалу (на віддаленні від включення).

Виходячи з формул (2.2) і (2.3), у системі координат, що пов'язана з решіткою матриці, нормальна складова дифузійного потоку в матриці, що попадає на поверхню включення, має вигляд

$$\vec{n}\vec{I} = (1 - 2\varkappa_e) N_0 \frac{D}{fkT} ez(\vec{n}\overrightarrow{E_\infty}). \tag{2.4}$$

Враховуючи, що

$$\vec{I}\vec{n} = \frac{1}{\omega}\overrightarrow{v'}\vec{n}, \tag{2.5}$$

де $\omega$ – атомний об'єм в матриці;

$\overrightarrow{v'}$ – швидкість руху поверхні включення.

Поєднавши формули (2.4) і (2.5) отримаємо формулу для визначення швидкості дифузійного руху включення в об'ємі речовини у системі координат решітки матриці:

$$\overrightarrow{v'} = (1 - 2\varkappa_e) \frac{D}{fkT} ez\overrightarrow{E_\infty}. \tag{2.6}$$

Якщо не враховувати швидкість електропереносу атомів відносно кристалічної решітки, то формула (2.6) спрощуються до наступного вигляду:

$$\vec{v} = -2\varkappa_e \frac{D}{fkT} ez\overrightarrow{E_\infty}. \quad (2.7)$$

Отримана формула виражає швидкість руху включення відносно границь кристалу. Вона описує те, наскільки швидко можна видалити включення з кристалу за рахунок впливу електричного поля, і те, від чого ця швидкість залежить безпосередньо [8].

## 2.2. Рух в неоднорідному полі напружень

Основна відмінність однорідного поля напружень від неоднорідного полягає у тому, що рух включень можливий лише за умови неоднорідності поля напружень. Однорідне поле може викликати лише зміну положення (переорієнтацію) включення у просторі, тоді як у неоднорідному полі виникає градієнт напруження, що і призводить до поступального руху включення.

Неоднорідне поле напружень в кристалі створюється за допомогою зосередженого навантаження на поверхню кристалу або при однорідній деформації полікристалічного матеріалу. Цьому існує декілька причин:

- наявність пружної анізотропії в зернах, що спричиняє неоднорідність напруження на границях зерен, прямо пропорційно параметру анізотропії і обернено пропорційно середньому розміру зерна;
- виникнення дифузійно-в’язкого руху полікристалів за рахунок дифузійних потоків вакансій при високих температурах, наслідком чого являється становлення неоднорідного напруження всередині окремих зерен, обернено пропорційно до їхнього розміру;

- утворення значних локальних градієнтів напруження навколо деяких типів дефектів (дислокацій, дислокаційних петель, тощо).

За умови відсутності перепаду температури або впливу електричного поля, з атомами, що дифундують, не взаємодіятимуть сторонні сили, оскільки потік елементарних або квазічастинок буде відсутнім. У даному випадку дифузійний рух вакансій забезпечується наявністю градієнту концентрації вакансій або напруження, що являється наслідком прагненням системи атомів до термодинамічної рівноваги з пониженням термодинамічного потенціалу [8]. Потік вакансій $\overrightarrow{I_v}$ виражається наступним чином:

$$\overrightarrow{I_v} = -K_v \nabla \mu_v, \tag{2.8}$$

де $K_v$ – кінетичний коефіцієнт;

$\nabla \mu_v$ – градієнт хімічного потенціалу (робота заміщення вакансії атомом).

Кінетичний коефіцієнт прямо пропорційний коефіцієнту дифузії вакансій і визначається за формулою

$$K_v = N_0 \frac{D_v c_v}{kT}, \tag{2.9}$$

де $D_v$ – коефіцієнт дифузії вакансій;

$c_v$ – концентрація вакансій.

Слід зазначити, що

$$D_v c_v = \frac{D}{f}, \tag{2.10}$$

де $D$ – коефіцієнт самодифузії атомів.

Оскільки дифузійний потік атомів $\vec{I}$ рівний за модулем і протилежний за знаком потоку вакансій $\overrightarrow{I_v}$ відносно кристалічної решітки, то поєднавши формули (2.9) і (2.10) та підставивши їх у формулу (2.8) отримаємо, що

$$\vec{I} = N_0 \frac{D}{fkT} \nabla \mu_v. \tag{2.11}$$

Потік дифундуючих атомів (2.11) залежить від легкості утворення і зникнення вакансій в кристалі. У більш досконалих кристалах вакансії виникають і зникають у більшості на границях зерен, оскільки в об'ємі кристалу джерела і стоки вакансій майже відсутні. Внаслідок цього в об'ємі кристалу $div\vec{I} = 0$ за стаціонарних умов, а хімічний потенціал $\mu_v$ визначатиметься за рівнянням Лапласа:

$$\Delta \mu_v = 0. \tag{2.12}$$

Розв'язок рівняння (2.12) з граничними умовами на поверхнях зерен дозволить виразити хімічний потенціал, а разом з ним і дифузійні потоки для досконалого кристалу. В іншому разі, у випадку великої густини джерел і стоків вакансій з відстанями між ними, що значно менші за розмір включення, отримаємо квавзірівноважне значення хімічного потенціалу $\mu_v$ пропорційно напруженню у відповідних точках. Розподілення джерел і стоків в середньому

характеризується кубічною симетрією, тоді дифузійний потік буде мати наступний вигляд:

$$\vec{I} = \frac{D}{3fkT}\nabla\sigma_{ii}, \tag{2.13}$$

де $\frac{1}{3}$ – наслідок кубічної симетрії;

$\nabla\sigma_{ii}$ – градієнт напруження.

Біля поверхні включення концентрацію вакансій завжди слід вважати рівноважною. Поверхневий дифузійний потік $\overrightarrow{I_S}$, що наявний у даному випадку, буде прямо пропорційно залежати від градієнту хімічного потенціалу $\nabla_s\mu_s$. Оскільки рівноважний стан встановлюється завдяки руху атомів вздовж поверхні включення, то $\mu_s$ матиме наступний вигляд:

$$\mu_s = \mu_0 - \frac{1}{3}\omega\sigma_{ii}, \tag{2.14}$$

де $\mu_0$ – хімічний потенціал атомів за відсутності напруження;

$\sigma_{ii}$ – сума елементів тензора напружень.

Врахувавши формулу (2.14) отримаємо вираз для поверхневого дифузійного потоку:

$$\overrightarrow{I_S} = \frac{D_s a}{3f_s kT}\nabla_s\sigma_{ii}, \tag{2.15}$$

де $a$ – коефіцієнт пропорційності.

Для розв'язку рівняння (2.15) необхідно враховувати напруження на границі включення-кристал. Використовуючи теорію пружності, можна розкласти напругу поблизу включення сферичним гармонікам та їх похідним. Слід зауважити, що для встановлення швидкості руху включення вважлива тільки перша гармоніка $\sigma_1$, всі інші відповідають за викривлення поверхні включення та зміну його об'єму.

У даному випадку швидкість руху включень визначається дифузійними потоками в кристалі, включенні, а також на границі їхнього розділу, за умови, що вакансії вільно виникають на ній. Необхідно звернути увагу на те, що градієнт хімічного потенціалу спотворюється поблизу поверхні включення, оскільки граничне значення хімічного потенціалу являється постійним: $\mu_v$=*const.* Враховуючи цю особливість і використовуючи формулу (2.11) отримуємо вираз для швидкості включення відносно кристалічної решітки:

$$\vec{v} = 2\omega\overrightarrow{I_\infty} = 2\frac{D}{fkT}\nabla\mu_{v\infty}, \qquad (2.16)$$

де індекс «∞» указує на використання значень потоку атомів речовини і градієнту хімічного потенціалу на значному віддаленні від включення. В іншому випадку, якщо вакансії не можуть виникати на границі кристал-включення, отримаємо рух включення в протилежному напрямку. [8]

Аналогічно, використовуючи рівняння (2.15) з урахуванням висновків з теорії пружності (про важливість першої гармоніки), отримуємо вираз для швидкості включення в полі напружень, що обумовлені поверхневими дифузійними потоками:

$$\vec{v} = -\frac{10}{3}\frac{\omega D_s}{f_s kT}\frac{a}{R}\sigma_1\overrightarrow{e_z}, \quad (2.17)$$

де $R$ – розмір включення;

$\sigma_1$ – перша гармоніка

$\overrightarrow{e_z}$ – одиничний вектор. [8]

## 2.3. Дифузійний рух включень в іонних кристалах

Особливість дифузійного руху включень в іонних кристалах полягає в необхідності «розчищення шляху» перед рухомим включенням від іонів обох видів. Складність цієї проблеми полягає в тому, що дефекти в кристалах подібного типу являються статично залежними від співвідношення між кількістю вузлів обох типів. Також слід зазначити, що в іонних кристалах дефекти мають власний електричний заряд і активно взаємодіють між собою. Наслідком цієї властивості являється виникнення неоднорідного розподілу дефектів поблизу різних поверхонь (наприклад поверхня кристал-включення), навіть за відсутності впливу зовнішніх сил, що суттєво впливає на характеристики кристалу. Будь-яка зміна концентрації заряджених дефектів, під дією зовнішніх сил, призводить до виникнення електричного поля. Саме наявність електричних полів в кристалах подібного типу відіграють суттєву роль в узгодженні потоків різних видів іонів.

За законом електронейтральності в об’ємі іонного кристалу концентрація дефектів різного знаку повинна бути однаковою, але в тонкому прошарку поблизу границь кристалу дана умова порушується. Це пов’язано з різницею у значенні роботи виходу в граничну фазу або на поверхню кристалу для різних типів іонів. Наслідком цього являтиметься різниця у кількості іонів обох видів у зазначених ділянках кристалу, що призведе до утворення зарядженого прошарку досить значної товщини, розмірність якої близька до значення радіусу Дебая ($r_D$). Проте, у своєму об’ємі кристал залишатиметься

електронейтральним, завдяки вирівнюванню значень роботи виходу для різних іонів під впливом потенціалу зарядженого прошарку. Сам заряд приконтактного прошарку буде скомпенсованим за допомогою зарядів, що знаходяться в прошарку іншої фази або безпосередньо на границі іонного кристалу.

Розглянемо простий випадок, коли в іонному кристалі з дефектів наявні лише заряджені вакансії у вузлах кристалічної решітки [8]. Елемент об'єму кристалу повинен містити $N_1$ іонів і $n_1$ вакансій у вузлах одного типу та $N_2$ і $n_2$ у вузлах іншого типу. Оскільки даний тип кристалів характеризується наявністю електричного поля з певним потенціалом $V$, то термодинамічний потенціал Ф матиме наступний вигляд:

$$\Phi = \Phi_0 + U(N_1 + N_2) + (u_1 - eV)n_1 + (u_2 + eV)n_2 - kT\prod_{i=1,2}\frac{(N_i+n_1)!}{N_i!n_i!}, \quad (2.18)$$

де $\Phi_0$ – деяка константа,

$u_1$, $u_2$ – енергії утворення вакансій;

$2U$ – енергія зв'язку молекули.

Слід зазначити, що кількість вакансій залежна від умови рівності:

$$N = N_1 + n_1 = N_2 + n_2, \quad (2.19)$$

де $N$ – кількість елементарних комірок (одиниць) в одиниці об'єму кристалу.

Використовуючи метод множників Лагранжа і умову (2.19) отримаємо формули для рівноважних концентрацій вакансій

$$c_1 = \frac{n_1}{N} = e^{-\frac{u_1 - eV - \lambda}{kT}}, c_2 = \frac{n_2}{N} = e^{-\frac{u_1 + eV - \lambda}{kT}}, \quad (2.20)$$

де $\lambda$ – множник Лагранжа.

Хімічні потенціали $\mu_1$, $\mu_2$, у даному випадку визначається за допомогою наступної системи рівнянь:

$$\begin{cases} \mu_1 = U - \lambda \\ \mu_2 = U + \lambda \\ \lambda = \frac{1}{2}(\mu_2 - \mu_1) \end{cases}, \quad (2.21)$$

Також, концентрації вакансій можна виразити через концентрацію дефектів за умови відомого розподілення потенціалу $\vec{V}$ в об'ємі кристалу, а також різниці потенціалів між границею і внутрішньою областю кристалу. Розподіл потенціалу розраховується за допомогою рівняння Пуассона:

$$\Delta V = -\frac{4\pi}{\varepsilon} eN(c_2 - c_1), \quad (2.22)$$

де $\varepsilon$ – діелектрична стала.

Якщо на границі іонного кристалу потенціал $V(0) = 0$, то в об'ємі кристалу він має певне стале значення $V(\infty) = V_\infty$, Враховуючи необхідну умову рівності концентрацій вакансій в об'ємі речовини $c_1(\infty) = c_2(\infty)$ і використовуючи рівняння (2.20) отримаємо вираз для різниці потенціалів:

$$V_\infty = \frac{1}{2e}(\mu_1 - \mu_2 + u_1 - u_2). \quad (2.23)$$

Оскільки при віддаленні від границь на відстань більшу за радіус Дебая $r_D$ заряд швидко затухає, то в рівнянні (2.22) необхідно провести певну модифікацію, ввівши безрозмірний потенціал, що має вигляд

$$y = \frac{e(V_\infty V)}{kT}. \quad (2.24)$$

Таким чином, врахувавши вираз (2.24) рівняння (2.22) отримає розв'язок виду

$$th\frac{y}{4} = th\frac{y_0}{4}e^{-\frac{x}{r_D}}. \quad (2.25)$$

Виразивши залежність $y(x)$ з рівняння (2.25) можна описувати концентрацію вакансій у будь-якій точці кристалу:

$$c_1(x) = c(\infty)e^{-y},\ c_2(x) = c(\infty)e^{y}. \quad (2.26)$$

Заряд приграничного шару іонного кристалу повинен компенсуватися рівним за модулем і протилежним за знаком зарядом приграничного прошарку іншої фази (наприклад включення). Розглянемо три можливі випадки:

- інша фаза – метал: виникає поверхневий заряд певної густини $\sigma$, також, слід враховувати, що потенціал в даному випадку буде постійно рівним нулю;

- інша фаза – неметал: розподіл компенсаційного заряду буде відбуватися подібно до того, як це відбувається в іонному кристалі, тобто формула (2.25) з незначними змінами буде справедливою і в даному випадку;
- інша фаза – діелектрик (наприклад повітря): на поверхні кристалу виникне додатковий заряд з певною густиною $\sigma_i$.

Наявність домішкових іонів сторонньої речовини може суттєво вплинути на потенціал $V$ за рахунок зміни радіусу Дебая. Особливо відчутним домішковий іон стає при розміщенні на вільній поверхні завдяки тому, що деякі види таких іонів можуть мати значно нижчу енергію утворення вакансії $u$ у порівнянні з іонами в об'ємі кристалу. Також, для деяких іонів характерною являється висока концентрація у при поверхневих прошарках, що пояснюється явищем внутрішньої адсорбції. Наслідком цього може стати різке зростання густини поверхневого заряду $\sigma_i$ і, відповідно, потенціалу в об'ємі кристалу $V_\infty$ у порівнянні зі звичайними іонними кристалами.

Під впливом температурного градієнту в іонних кристалах виникають об'ємні дифузійні потоки $\overrightarrow{I_1}$ та $\overrightarrow{I_2}$, які являються рівними за модулем відповідним потокам вакансій, але направлені у протилежному напрямку. На кожний окремий вид іонів припадає власний потік виду

$$\overrightarrow{I_\imath} = \frac{N_0 D_i^*}{f_i kT} \nabla \mu_i - N_0 D_i^* L_i \nabla T, \qquad (2.27)$$

де $D_i^*$ – коефіцієнт самодифузії іонів;

$\nabla T$ – градієнт температури.

Аналогічний вигляд митимуть і поверхневі дифузійні потоки іонів $\overrightarrow{I_{S\imath}}$.

Необхідно зазначити, що за рахунок впливу градієнту температури відбувається «розрив» хімічних потенціалів на границі кристал-включення, наслідком чого буде розчинення кристалу у включенні, тобто відбудеться процес зворотного росту кристалу. У випадку, якщо шорсткість поверхні включення досить значна, то число пар іонів $\dot{N}$, що розчиняється з одиниці площі кристалу за одиницю часу розраховується як

$$\dot{N} = N_0 \frac{\beta'}{kT} \Delta(\mu_1 + \mu_2), \tag{2.28}$$

де $\beta'$ – деякий кінетичний коефіцієнт. [8]

З наведеного аналізу можна зробити висновок, що класична феноменологія опису кінетики руху макроскопічних включень в кристалах дозволяє виявити закономірності руху рідких включень у полі градієнту механічних напружень, а також, у полі температурного градієнту та градієнту електричного поля. Феноменологія є статичною і розвинена для кристалів, процеси кристалізації яких, відбуваються за умови, що кожна позиція поверхні кристалу може бути активною з точки зору постачання структурних елементів для кристалізації (атомів, молекул, іонів).

РОЗДІЛ 3

# *ДИНАМІЧНИЙ ОПИС ІНДУКОВАНОГО РУХУ ВКЛЮЧЕНЬ В НЕОДНОРІДНО НАПРУЖЕНИХ КРИСТАЛАХ*

## 3.1. Експериментальні дослідження руху включень індукованих неоднорідним розподілом густини дислокацій

Механізми релаксації неоднорідностей кристалічної структури можуть стати рушіями процесу видалення макроскопічних включень. Тобто, за певних умов, включення розпочинають рух під дією поля структурної неоднорідності. Необхідно зауважити, що переміщення включення відбувається за наявності поля градієнту, що виникає під впливом таких неоднорідностей як дислокації, радіаційні пошкодження, міжблочні границі, тощо. Включення, що розміщується в матриці, може рухатись в напрямку збільшення густини дислокацій. Слід зазначити, що розмір включення повинен бути значно більшим за середню відстань між дислокаціями.

Наявність градієнту густини дислокацій $\Delta\rho$, забезпечує в свою чергу наявність градієнту хімічного потенціалу $\Delta\mu_k$. Саме перепад значень хімічного потенціалу на протилежних границях включення призводить до його руху в речовині матриці. Одним з можливих способів руху включення в об’ємі кристалу являється активізація дифузійного транспорту для речовини матриці з подальшою релаксацією в кристалі. Суть даного транспорту полягає в дифундуванні речовини матриці через включення, у разі, якщо вона розчинна в речовині включення. Наслідком цього являється рух включення з певною швидкістю $v$.

Розглянемо даний випадок системи «кристал-включення», вважаючи, що процес дифузії відбувається в стаціонарному режимі. [9] Таким чином, усі потоки матричної речовини в об’ємі включення вважатимуться усталеними, тобто потоки розчинення $I_{\text{р}}$, дифузійного перенесення $I_D$, та осадження $I_o$ будуть рівними. Хімічний потенціал $\Delta\mu_k$, в свою чергу, визначається як

$$\Delta\mu_k = \Delta\mu_{\text{р}} + \Delta\mu_{\text{о}} + \nabla\mu_i 2R, \qquad (3.1)$$

де $\Delta\mu_{\text{р}}$, $\Delta\mu_{\text{о}}$ – кінетичні скачки хімічного потенціалу на відповідних границях включення;

$\nabla\mu_i$ – градієнт хімічного потенціалу атомів речовини матриці в об'ємі включення;

R – радіус включення.

Записуючи величини потоків $I_j$ можна отримати вираз для швидкості включення

$$v = \frac{\tilde{\beta}\omega_k c D_i}{c D_i + 2\tilde{\beta}\omega_i kTR}(\Delta\mu_k - \Delta\mu^*), \qquad (3.2)$$

де $\Delta\mu^* = \Delta\mu_{\text{р}}^* + \Delta\mu_{\text{о}}^*$,

$\tilde{\beta} = \frac{\beta_{\text{о}}\beta_{\text{р}}}{(\beta_{\text{о}}+\beta_{\text{р}})}$,

$\beta_{\text{р}}$ і $\beta_{\text{о}}$ – питомі потоки розчинення і осадження,

$\Delta\mu_{\text{р}}^*$ і $\Delta\mu_{\text{о}}^*$ – порогові скачки хімічного потенціалу під час процесів розчинення і осадження.

Очевидним наслідком рівняння (3.2) являється умова руху включення в матриці кристалу: градієнт густини дислокацій $\Delta\rho$ повинен бути більшим за співвідношення $\frac{\Delta\mu_{\text{р}}^* + \Delta\mu_{\text{о}}^*}{\varepsilon\omega_k}$, де ε – енергія дислокації одиничної довжини. Стосовно рівняння (3.2) нас цікавить граничний випадок $cD_i \gg 2\tilde{\beta}\omega_i kTR$, при якому перенос маси відбувається за допомогою процесу розчинення-осаджування.

У цьому випадку швидкість будь-яких включень прямо пропорційна їхньому розміру.

Розглянемо експеримент зі спостереження поведінки включень в кристалах KCl. [9] Матеріал матриці характеризується як неоднорідно-дислокований монокристал. Включення являє собою насичений водний розчин KCl. Воно утворилося в кристалі внаслідок процесу усунення штучної незавершеної тріщини, що заповнювалась дистильованою водою при температурі $T$ = 25°C. Зразки, відібрані по площинам спайності, характеризувалися початковою середньою густиною дислокацій $\bar{\rho}\sim(10^5 \div 10^6)\text{см}^{-2}$ і рідкими включеннями, що мають розмір $2R \approx (5 \cdot 10^{-4} \div 10^{-2})$см.

Неоднорідність густини дислокацій досягалась за рахунок шліфування поверхні, паралельної площині, що містила рідкі включення. Для експерименту необхідно було, щоб область розміщення включення мала середню густину дислокацій $\bar{\rho} \geq 10^7\text{см}^{-2}$. Під час виконання досліду відбувалося ізотермічне обпалення зразків за температури $T$ = 25°C з метою недопущення пружно-дифузійної взаємодії включень між собою або з вільними поверхнями зразку. Спостереження за поведінкою включення проводилось перпендикулярно площині, у якій раніше знаходилась тріщина, за допомогою оптичного мікроскопу.

Проведене дослідження виявило, що включення, які спочатку розміщувались в площині усуненої тріщини, внаслідок довгострокової (протягом 0,5 – 1 року) ізотермічної витримки при температурі $T$ = 25°C змістилися в напрямку шліфованої поверхні, що продемонстровано на Рис.3.1.

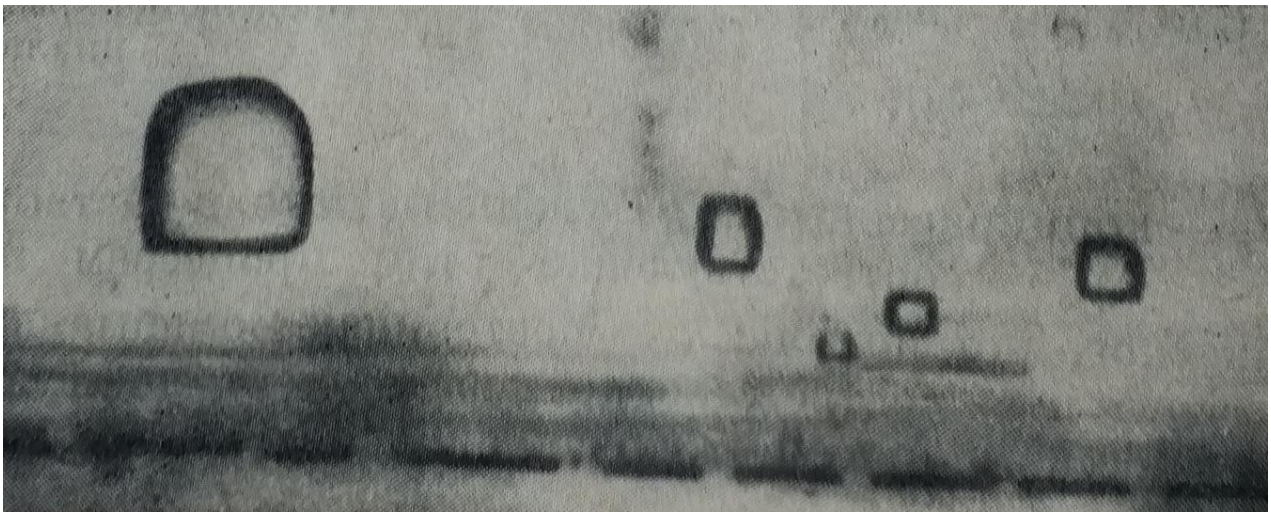


Рис. 3.1. Розподіл включень в неоднорідно-дислокованому монокристалі KCl після відпалювання протягом 6 місяців при $T$ = 25°C (штрихована лінія вказує на початкове положення включень – лінію де розміщалась залічена тріщина). [9]

Обробка результатів експерименту показала, що швидкість включень від їх розміру у напрямку руху залежить обернено лінійно. Саме так, як прогнозує феноменологія Гегузіна-Кривоглаза. Отже стаціонарна модель Гегузіна-Кривоглаза добре описує повільний одновимірний рух рідких включень у полі сил, пов'язаних з градієнтом дислокацій, в лужно-галоїдних кристалах, що досліджувались.

## 3.2. Радіаційно-індукований рух включень

Отже, рушійна сила включення у вигляді градієнту хімічних потенціалів $\Delta\mu$ може бути результатом впливу зовнішніх сил або градієнту концентрації дефектів всередині кристалу. В даному розділі розглядається рух включень насиченого водного розчину в монокристалі KCl під дією радіаційних дефектів [10]. Кристали з включенням опромінювались потоком електронів з наступними характеристиками:

- енергія – 10 МеВ;
- густина струму – $5\,\frac{\text{мкА}}{\text{см}^2}$;
- загальна доза опромінення – $10^{17}$см$^{-2}$.

Внаслідок опромінення, кристали KCl набували забарвлення. Завдяки спектру оптичного поглинання було встановлено типи центрів забарвлення та їхня концентрація. Довжини хвиль максимумів поглинання дали можливість встановити, що основні центри забарвлення – це електронні *F*- і діркові $V_3$-центри, а їх концентрації приблизно рівні і становлять $n \approx 2 \cdot 10^{17}\text{см}^{-3}$.

Після опромінення кристали перебували в ізотермічних умовах за кімнатних температур при відсутності впливу зовнішніх сил. Протягом цього часу спостерігався самочинний рух включень, що продемонстровано на Рис.3.2.

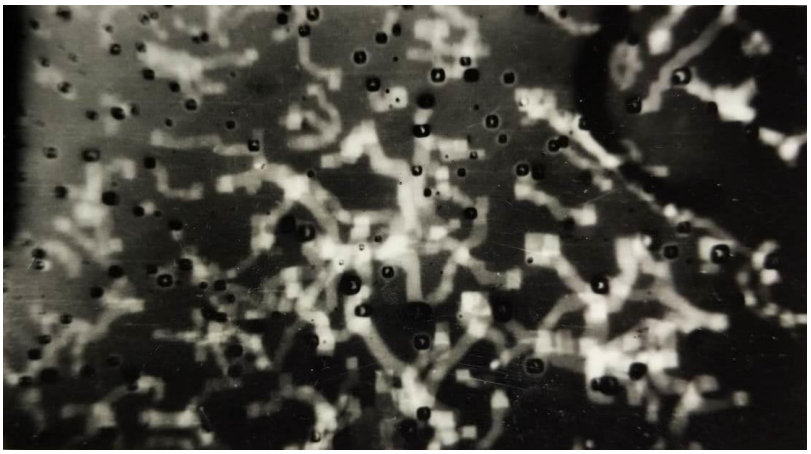


Рис. 3.2. Переміщення включень в опроміненому кристалі за ізотермічних умов через 30діб

На Рис. 3.2. видно, як чітко спостерігається траєкторія руху включення навіть через значний проміжок часу.

Хаотичність руху включень пояснюється тим, що тільки в одному із шести напрямків буде відбуватися процес осадження речовини матриці, а в інші п’ять напрямків буде відбуватися процес розчинення: найактивнішим буде той напрямок, який має найбільш активне джерело ступенів розчинення. Таким джерелом може бути гвинтова дислокація, яка сприятливо розміщена і орієнтована, відносно рухомого включення. Це пояснює значні коливання та широкий інтервал значень швидкостей включення, тому найбільш ефективно вимірювати швидкість включення узагальнено за тривалий проміжок часу.

З результатів описаного досліду було встановлено, що максимальні швидкості руху мали включення з розмірами від 30 до 50 мкм. Для того, щоб порівняти швидкості руху включень в кристалах з неоднорідностями дислокаційної природи та точковими дефектами радіаційного походження, було побудовано графіки залежності середнього зміщення найбільш швидких включень від часу – Рис. 3.3.

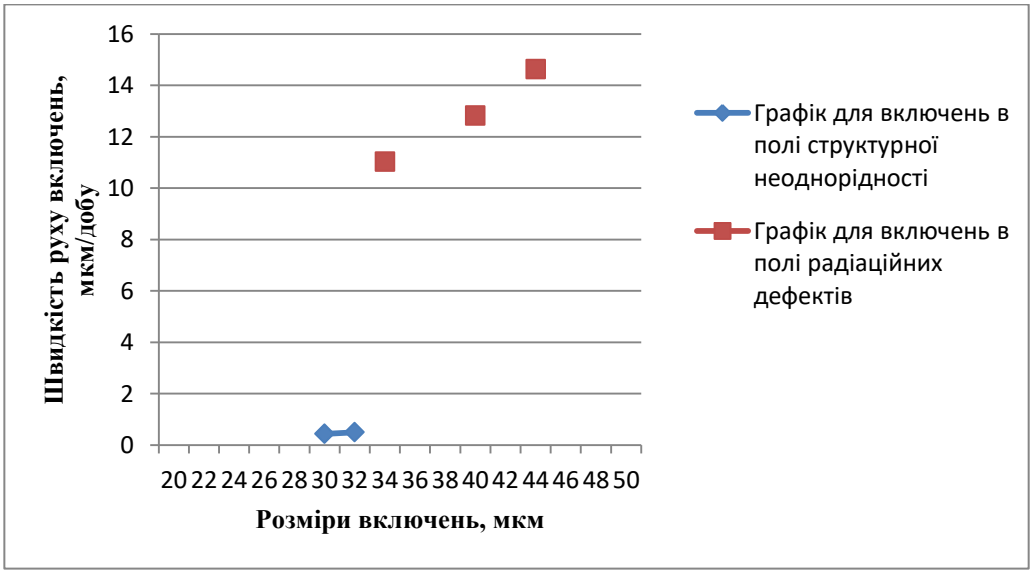



Рис. 3.3. Залежність швидкості включень від їхнього розміру (розміри включень знаходяться в інтервалі від 30 до 50 мкм за даними рис. 3.1 та рис.3.2.)

З рис. 3.3. видно, що швидкість включень в кристалах з неоднорідностями механічної природи набагато перевищує швидкість руху в кристалах з дефектами радіаційного походження. Феноменологічний опис кінетики руху включень на основі пошарового механізму росту досліджуваних кристалів дозволив розвити існуючу феноменологію та пояснити головні особливості руху включень – пороговість, наявність «повільної» та «швидкої кінетики» руху, зробити оцінки енергії, що приходиться на один точковий дефект радіаційного походження. Але відмінність отриманого значення від відомих з літератури даних і, саме головне, незрозумілість причини самочинного зміщення включень  залишилися без відповіді. Отже можна по-перше, зробити висновок, що при розміщенні поховань радіоактивних відходів у соляних пластах, саме дефекти радіаційного походження будуть призводити до активації процесів самочинного зміщення рідких включень з найбільшими швидкостями. А для того, щоб прогнозувати динаміку їх руху необхідна динамічна модель на відміну від статичної моделі.

## 3.3. Теоретична модель індукованого руху включень в неоднорідно напруженому кристалі

Модель, що розглядається в даному розділі, базується на принципі детальної рівноваги А. Ейнштейна. Вона описує залежність кількості атомів, що осіли на границі або перейшли у розчин, від часу.

Нехай на протилежних сторонах включення наявна незначна різниця густин дислокацій $\Delta\rho$. Це означає, що відстань між дислокаціями мізерна у порівнянні з розміром включення у напрямку неоднорідності. Дана ситуація схематично зображена на Рис 3.4.

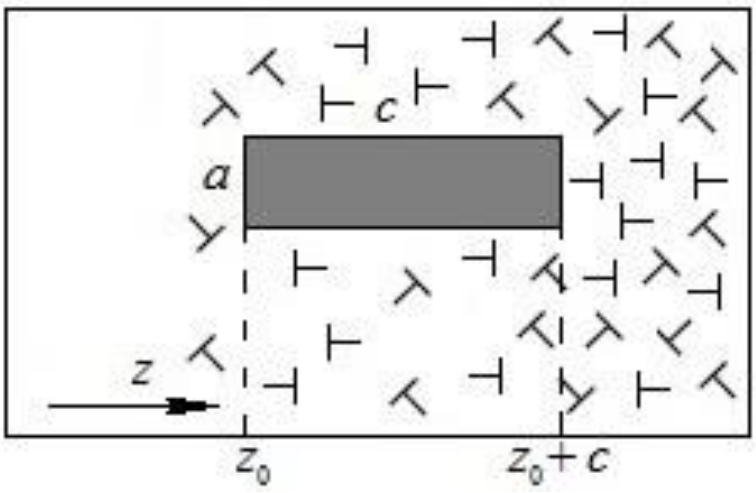



Рис. 3.4. Схема розміщення включення в кристалічній матриці

(z – вісь, що направлена вздовж градієнту неоднорідності густини дислокацій, *a* і *c* – характерні розміри включення)

Включення, що переміщується в матриці кристалу без значних змін у своїй формі, являється по суті розчинником, який сприяє релаксації напруженості в кристалі. Тобто, відбувається перехід атомів матриці в розчин з однієї сторони включення, з подальшим дифузійним перенесенням через його об’єм, й осідання атомів з розчину на іншій стороні. Оскільки процеси переходів атомів носять ймовірнісний характер, то застосовується дворівнева система.

Розчинення передньої стінки поверхні включення обумовлено великою густиною дислокацій, що робить розчинник ненасиченим. На задній стінці розчинник буде перенасиченим і спостерігатиметься ріст поверхні, оскільки густина дислокацій понижена. Таким чином, включення переміщуватиметься у напрямку градієнту густини дислокацій. Розглянемо дворівневу систему в якій відбуваються процеси переходу атомів в розчин і в зворотному напрямку, що зображено на Рис. 3.5.

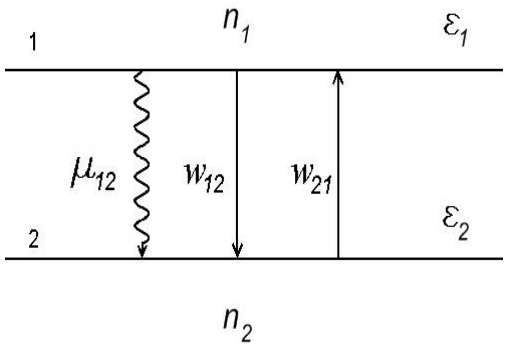



Рис. 3.5. Схем дворівневої системи

($n_1$ і $n_2$ – населеності, $\varepsilon_1$ і $\varepsilon_2$ – енергії, $\mu_{12}$ – спонтанні ймовірності переходів,

$w_{12}$ і $w_{21}$ – індуковані ймовірності переходів)

Рівень 1 (див. Рис. 3.5.) відповідає атомам матриці, що знаходяться у розчиннику, а рівень 2 – атомам, що знаходяться на поверхні матриці.

Якщо різниця густин дислокацій менше деякого критичного значення, то рух включень унеможливлюється (різниця вільних енергій атомів додатна). Спонтанні переходи атомів з рівня 1 на рівень 2 зменшують їхню вільну енергію, вони описуються рівняннями виду

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -\mu_{12} n_1(t), \frac{dn_2(t)}{dt} = \mu_{12} n_1(t), \qquad (3.3)$$

де $n_{1,2}(t)$ – населеність рівнів 1 і 2 як функції від часу $t$;

$\mu_{12}$ – ймовірність спонтанного переходу.

Оскільки, для переміщення включень, значення різниці густини дислокацій повинно бути вище критичного, то ймовірність індукованого переходу $w_{im}$ залежить від різниці густини дислокацій, що створюється за допомогою зовнішнього впливу і має вигляд

$$w_{im} = \alpha_{im}\big(\rho(z_0 - c) + \rho(z_0)\big) = \overline{w_{\imath m}}N, \tag{3.4}$$

де $\alpha_{im}$ – деяка стала;

$\rho(z_0 - c)$ і $\rho(z_0)$ – значення густин дислокацій на відповідних стінках включення;

$\overline{w_{\imath m}}$ – коефіцієнт пропорційності;

$N$ – число атомів розчинника в об'ємі включення.

Слід зауважити, що на передній і задній стінках включення відбуваються хімічні реакції розпаду і відновлення відповідно. Тому кількість атомів розчинника, яка містяться у включенні змінюється з часом, тобто отримуємо залежність $N(t)$, що описується наступним рівнянням:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\big(\mu_{12} + \overline{w_{12}}N(t)\big)n_1(t) + \overline{w_{21}}N(t)n_2(t). \tag{3.5}$$

Враховуючи індуковані процеси та співвідношення Ейнштейна ($\mu_{12} = \overline{w_{12}} = = \overline{w_{21}}$) отримаємо систему, що складається з рівнянь (3.4) і (3.5) з незначними змінами

$$\begin{cases} \frac{dn_1(t)}{dt} = \mu_{12}\big(n_2(t) - n_1(t)\big)N(t), \\ \frac{dn_2(t)}{dt} = -\mu_{12}\big(n_2(t) - n_1(t)\big)N(t), \\ \frac{dN(t)}{dt} = -\mu_{12}\big(n_2(t) - n_1(t)\big)N(t), \end{cases} \quad (3.6)$$

З урахуванням ефекту пороговості руху включення (випадок, коли різниці густин дислокацій менше критичної) при $n_{10} = 0$ і $N_0 >> n_{20}$ отримаємо, що

$$n_1(t) = \frac{1}{2}n_{20}(1 - e^{-2\mu_{12}N_0 t}),\ n_2(t) = \frac{1}{2}n_{20}(1 + e^{-2\mu_{12}N_0 t}), \quad (3.7)$$

Рівняння (3.7) демонструють, що рівновага в системі настає, якщо половина атомів поверхні матриці з часом переходить у розчинник. Однак, після цього атоми матриці в розчиннику дифундують від поверхні залишаючи мізерну кількість атомів у граничному прошарку проти половини атомів матриці. Внаслідок цього система повертається до попереднього стану. Після тривалих повторів у розчиннику опиняться $\frac{1}{2}n_{20} + \frac{1}{4}n_{20} + \frac{1}{8}n_{20} + \cdots = n_{20}$, тобто всі атоми з передньої стінки. На задній стінці, де відбувається осадження матричних атомів, спостерігається аналогічний процес у зворотному напрямку, тобто рівень 1 і рівень 2 змінюються на протилежні з усіма наступними наслідками. Слід зауважити, що подібні процеси відсутні на інших (бокових) стінках, оскільки градієнт густини дислокацій відсутній. Саме тому включення рухається майже не змінюючи свою форму.

Інший випадок, коли критичне значення різниці густин дислокацій перевищено, краще розглядати в системі відліку, пов’язаній з самим включенням. У такій системі відліку швидкість матриці, а також дислокацій, що містяться в ній матиме вигляд

$$U(c) = V(c) - V_0, \tag{3.8}$$

де $V_0 \geq V(c)$.

Як бачимо з виразу (3.8) матриця з дислокаціями у даній системі координат, залежно від розміру включення, може перебувати у стані покою, або буде рухатись з від'ємною швидкістю. Також, слід зазначити, що величини $n_1$, $n_2$, $N$, $\mu_{12}$ отримають залежність від координати $z$. Внаслідок цього система рівнянь (3.6) набуде іншого вигляду, а її розв'язком в найпростішому вигляді буде лінійною функцією по $z$:

$$\mu_{12}(z) = \mu_{12}(0)(1 + \lambda z). \tag{3.9}$$

Для встановлення швидкості включення $V$ виконаємо перехід до нової змінної $\xi(z,t)$ і при фіксованих значеннях площини постійної фази отримаємо

$$V_S = -\frac{U}{2\lambda}, \tag{3.10}$$

де $V_S = \frac{dz}{dt}$.

Потік дислокацій густиною $\rho(z)$ створює умовний «вітер», швидкість руху якого становить $U(c)$, а його сила тиску на включення $F_D$ визначається як різниця сил тиску на передню і задню стінки. Записуючи баланс сил з урахуванням критерію Бетца отримаємо для швидкості

$$V = V_0 - \frac{9\kappa}{C_w \lambda \beta \rho_1 m_D W c} = V_0 - \frac{\delta}{c}, \qquad (3.11)$$

де λ – неоднорідність ймовірності індукованих переходів; $C_w$ – коефіцієнт опору; $\rho_1$ і $\rho_2$ – густина дислокацій на задній і передній стінці відповідно; $m_D$ – ефективна маса одиниці довжини дислокації; $S$ – площа стінки включення; $\beta = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 c}$; $W$ – об'єм включення.

Формула (3.11) використовувалась для опису експериментальних результатів, дані яких продемонстровано в розділі 3.1.

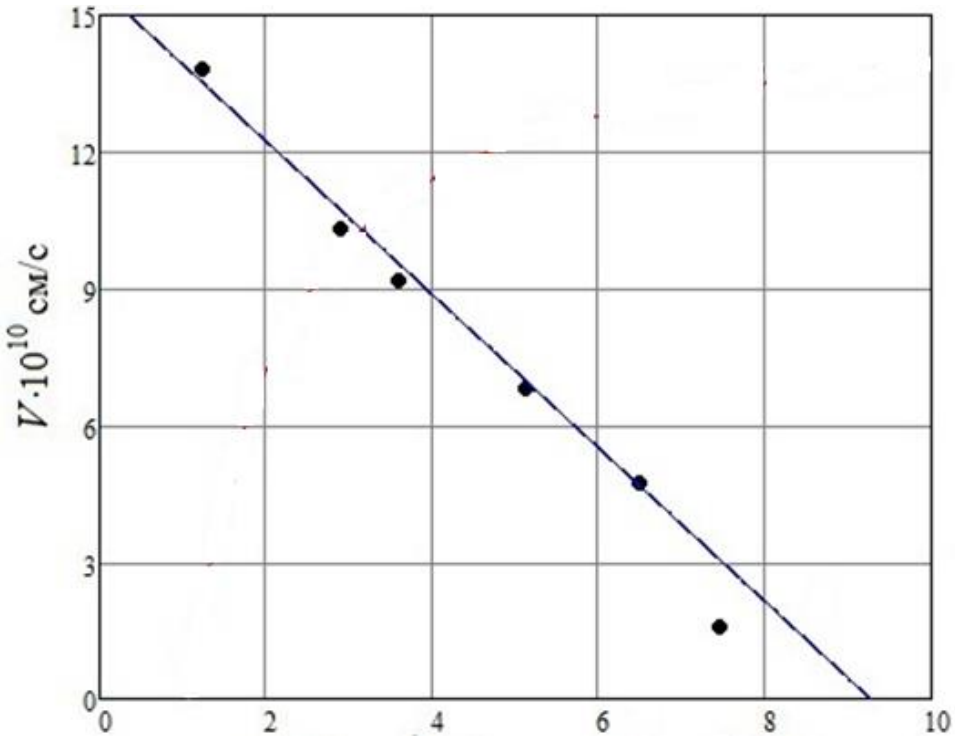



Рис. 3.7. Графіки залежності швидкості включення від оберненого повздовжнього розміру (маркер - ●)

Таким чином, результати опису на основі динамічної моделі добре узгоджуються з даними роботи, що розглядалась в розділі 3.1.

# ВИСНОВКИ

В роботі розглянуто особливості руху включень в різноманітних матеріалах під впливом різних чинників як внутрішнього, так і зовнішнього характеру і продемонстровано актуальність досліджень кінетики руху рідких включень в неоднорідно напружених кристалах.

Порівняльний аналіз експериментальних даних, що стосуються кінетики руху рідких включень у кристалах калієвої солі соляної кислоти, дозволив встановити, що під дією сил, пов'язаних з неоднорідностями структури різної природи, кінетика руху включень може суттєво різнитися. Так, самочинний рух рідких включень у полі неоднорідно розподілених лінійних дефектів структури (дислокацій) є одновимірним і набагато повільнішим за тривимірний хаотичний рух у полі точкових дефектів (центрів забарвлення). Це послужило підставою для застосування для опису руху включень в неоднорідно напружених кристалах динамічної моделі на відміну від статичної, яка використовувалася раніше.

Інтерпретація індукованого руху включень в неоднорідно напружених кристалах у полі сил, пов'язаних з лінійними дефектами структури, на основі динамічної моделі показала, що отримані результати добре узгоджуються з даними, які дає класична статична феноменологія. Це дозволило встановити, що відмінність густини дислокацій на передній і задній стінках включення у напрямку його руху за порядком величини становить $10^8$ м$^{-2}$.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. https://www.belstu.by/Portals/0/userfiles/72/LK/LK-3-07.pdf.

2. http://rusnauka.narod.ru/lib/phisic/destroy/glava6.htm.

3. Bobo. E., Lefez B., Caumon M.-C., Petit S. & Coquerel G. (2016). Evidence of two types of fluid inclusions in single crystals. CrystEngComm, 18(28), 5287-5295.

4. A. McPherson. Mechanisms, kinetics, impurities and defects: implications in macromolecular crystallization/A. McPherson, Y. G. Kuznetsov. – University of California, 2014. – 403 p.

5. Рыбка А. В. Дозиметрические характеристики детекторов рентгеновского и γ-излучения на основе CdTe (CdZnTe)/А. В. Рыбка, И. М. Прохорец, И.Н.Шляхов. – Харьков: (https://core.ac.uk/download/pdf/38402829.pdf.)

6. A. Zappettini. Live-monitoring of Te inclusions laser-induced thermo-diffusion and annealing in CdZnTe crystals/A. Zappettini, N. Zambelli, G. Benassi, D.Calestandi, M. Pavesi. – Parma, 2014 – 1 p.

7. Никитин А. Н. Аспекты термических и транспортных свойств кристаллической соли при проектировании хранилищ радиоактивных отходов в галогеновых формациях/А. Н. Никитин, О. А. Почепцова, С.Мэттис. – Дубна, 2009, p. 457.

8. Гегузин Я. Е. Движение макроскопических включений в твердых телах/Я.Е.Гегузин, М. А. Кривоглаз. – М.: ИД «МЕТАЛЛУРГИЯ», 1971. – 345 с.

9. Дзюба А. С. Движение макроскопического включения в структурной неоднородности в кристалле/А. С. Дзюба//Физика твердого тела. – 1977. – Вып. 1. – с. 78-82.

10. Кружанов В. С. Движение жидких включений в кристалле, обусловленное радиационными дефектами/В. С. Кружанов, О. В. Подшивалова//Физика твердого тела. – 1990. – Том 32, №2. – с. 373-378.