

Л. М. ЗАЙЧЕНКО, к. ф.-м. н. А. И. СЕРЕДЮК,
к. ф.-м. н. В. Д. ФОТИЙ, Ю. Ф. ШЕВЧУК

Украина, г. Черновцы, ОАО "Кварц", КТБ «Фотон-Кварц», Черновицкий
нац. университет; г. Львов, ЛО Института проблем материаловедения
E-mail: photon@argocom.cv.ua

Дата поступления в редакцию
01.07 2003 г. — 09.02 2004 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. А. БОРЩАК
(ОНУ им. И. И. Мечникова, г. Одесса)

СЕНСОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И НАБОРА ПРОЧНОСТИ ВЯЖУЩИХ СРЕД

Показана возможность создания на базе селенида индия сенсора для контроля вяжущих сред, в том числе компаундов.

В задачах непрерывного неразрушающего контроля параметров процесса формирования вяжущих сред (и, в частности, цементного камня), количественного определения времени схватывания смеси и динамики набора прочности используются чувствительные датчики-сенсоры, которые помещаются в контролируемую вяжущую среду, и сравнительно несложная вторичная регистрирующая аппаратура. Кроме того, в процессе эксплуатации нагруженных объектов (консольных балок и др.) возникают локальные упругие и пластические деформации, величина которых существенно влияет на прочностные характеристики конструкций, что также может быть зарегистрировано полупроводниковыми сенсорами.

В традиционных кремниевых и германиевых сенсорах значение коэффициента барической чувствительности K_p не превышает 10^{-10} Па⁻¹, а тензочувствительности — $K_t \leq 10^2$ [1, 2].

В настоящей работе исследуется возможность использования в качестве сенсоров полупроводниковых монокристаллов типа A³B⁶, которые за счет квазидвумерной слоистой структуры обладают рекордно высокой барической и тензочувствительностью. Так, для монокристаллов селенида индия InSe K_p составляет $10^{-8} \div 10^{-7}$ Па⁻¹, а $K_t = 10^3 \div 10^4$.

Анизотропия свойств, наличие «слабого» вандерваальсовского взаимодействия в межслоевом пространстве и явление «самоочистки» [3, с. 212] обуславливают высокую чувствительность слоистых монокристаллов к внешним механическим воздействиям. Внешние влияния (деформация или всестороннее давление) существенно влияют на «двумерность» матрицы-кристалла и, соответственно, на электрические свойства. Суть явления высокой барической и тензочувствительности слоистых монокристаллов видна из следующего.

В окрестности минимума зоны Бриллюэна в случае невырожденного спектра закон дисперсии имеет вид

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m^*} + \beta \cos(k_z d),$$

где ϵ — энергия электрона в зоне;

\mathbf{k} — волновой вектор электрона;

$$\hbar = \frac{h}{2\pi};$$

h — постоянная Планка;

k_{\perp}, k_z — квазимпульсы, направленные вдоль и поперек слоев, соответственно;

m^* — эффективная масса, которая характеризует движение электрона в слое;

β — интеграл взаимодействия между слоями;

d — постоянная решетки вдоль гексагональной оси.

При $k_{\perp}=0$ $\epsilon=\cos\beta(k_z d)$. Поскольку в «чистых», ненапряженных кристаллах значение интеграла перекрытия β невелико, то максимальная энергия замкнутой изоэнергетической поверхности $\epsilon_0=\beta$. Остальные изоэнергетические поверхности являются открытыми. При $\epsilon >> \epsilon_0$ зонный спектр становится двумерным, электроны движутся в слоях, переходы из слоя в слой не происходят. В этом «идеальном» случае квантовым числом является не k_z , а номер слоя s [3, с. 212]. Однако в случае возникновения деформационной «неидеальности» кристалла значение интеграла межслойного перекрытия изменяется на несколько порядков, энергетический спектр приближается к трехмерному. Последнее, очевидно, приводит к значительному изменению электрокинетических характеристик низкоразмерного кристалла.

Как известно, в процессе схватывания и набора прочности в цементной смеси возникают внутренние напряжения всестороннего сжатия и деформации, которые и могут быть зарегистрированы данными сенсорами за счет изменения интеграла межслойного перекрытия в таких монокристаллах [3, 4].

Выращивание полупроводниковых слитков моноселенида индия (InSe) проводилось из предварительно синтезированного материала, взятого в стехиометрической пропорции по методу Бриджмена. Разрезка слитков на шайбы проводилась на установке «Алмаз-4», образцы получены раскалыванием по плоскостям спайности. Контроль параметров (электропроводности, концентрации носителей и их подвижности) проводился для каждой партии материала. Методика изготовления сенсоров и применение последних в датчиках давления, деформации и акселерометрах изложена в [1, 2].

Сенсор для контроля процессов «схватывания» и набора прочности представляет собой полупроводниковый кристалл моноселенида индия ($6 \times 1,5 \times 1$ мм)

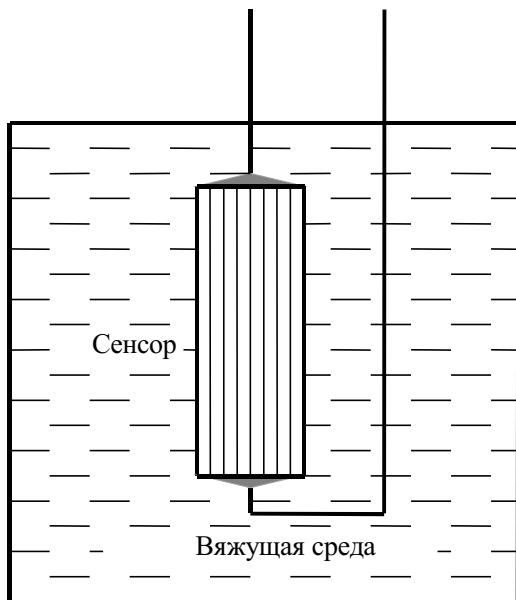


Рис. 1. Измерительная ячейка

с двумя электрическими контактами и диэлектрическим упругим покрытием (рис. 1). Вторичный регистратор — модифицированный потенциометр (в лабораторных условиях могут быть использованы потенциометры типа КСП, КСМ, КСУ и др.). Как вторичный преобразователь могут быть использованы микроконтроллеры «Microchip» типа PIC 16 (17, 18) с соответственно заложенными протоколом измерений и верификацией данных.

Измеряемой величиной является относительное изменение электрического сопротивления сенсора $\Delta R/R$, которое коррелирует с прочностными характеристиками цементного камня. Возможный разброс параметров сенсоров от партии к партии, влияние температуры и других внешних факторов можно устранить программным путем с соответствующей верификацией данных.

Для количественного определения параметров корреляции проведены экспериментальные исследования величины $\Delta R/R$ как функции времени на различных марках портландцемента при разных температурах формирования цементного камня ($-40\ldots+60^{\circ}\text{C}$). Параллельно этим исследованием проведены измерения прочности цементного камня стандартным методом разрушения кубиков-«свидетелей». Для проведения измерений использовалась термоэлектрическая камера ТК-1. Путем сопоставления результатов исследований установлены корреляционные зависимости между величиной $\Delta R/R$ и прочностью для разных температур и марок цемента.

Типичная временная зависимость относительного изменения сопротивления сенсора в вяжущей среде имеет вид, представленный на рис. 2. Участки монотонного увеличения и экстремума отвечают моментам «схватывания», а в области за перегибом — характеризуют набор прочности цементного камня.

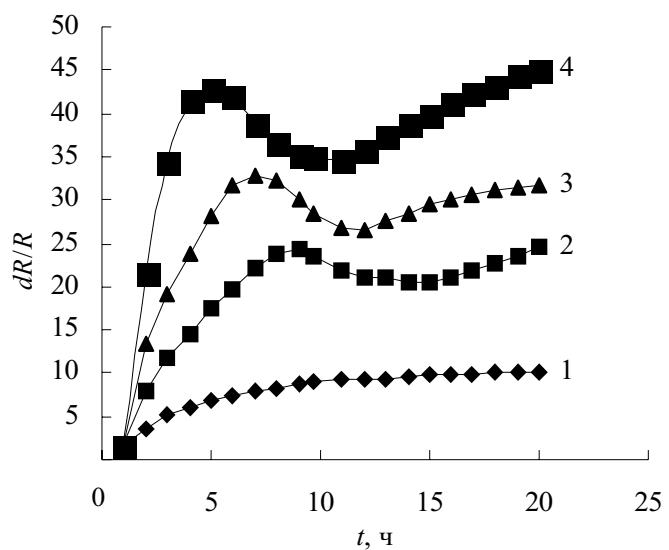


Рис. 2. Временная зависимость $\Delta R/R$ сенсора при различной температуре формирования портландцемента М-400:
1 — -20°C ; 2 — 0°C ; 3 — 20°C ; 4 — 40°C

Отдельно установлены критерии распознавания процессов «схватывания» (т. е. образования кристаллогидратов в цементном камне) и кристаллизации свободной воды в смесях при отрицательных температурах, что представляется важным при зимних условиях строительства объектов.

Проведенные исследования могут быть основой для разработки и внедрения серийных неразрушающих систем с чувствительными датчиками на основе полупроводниковых кристаллов A^3B^6 для контроля процессов «схватывания» и набора прочности в области строительства и эксплуатации нагруженных объектов, гидротехнических сооружений, нефтяных и газовых скважин и др.

Полученные зависимости и сам метод контроля могут быть использованы и для другого типа вяжущих сред и компаундов, в частности, для анализа и контроля состояния высокостабильных изделий полупроводниковой техники, залитых в различные компаунды.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. А. с. 1384133 СССР. Полупроводниковый преобразователь давления / З. Д. Ковалюк, В. К. Лукьянюк, А. И. Середюк и др.— 1988.
2. А. с. 1354928 СССР. Чувствительный элемент преобразователя давления / В. В. Драгомерецкий, З. Д. Ковалюк, М. Н. Пырля и др.— 1988.
3. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение.— Киев: Наук. думка, 1984.
4. Драгомерецкий В. В., Ковалюк З. Д., Пырля М. Н., Середюк А. И. Исследование электронных спектров в интеркалатах InSe / Тез. докл. Второго всесоюз. симпозиума «Неоднородные электронные состояния».— Новосибирск.— 1987.— С. 260—261.