

# Исследование структуры и свойств

## Физические методы исследования и контроля

УДК 534.29:537.226

### УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДИАГНОСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

© В. М. Тимохин<sup>1,2</sup>, В. М. Гармаш<sup>2</sup>

*Статья поступила 23 декабря 2014 г.*

Исследовано действие ультразвуковых вибраций на спектры диэлектрических потерь для электротехнических и лазерных материалов с протонной проводимостью. Обнаружено, что при одновременном действии ультразвуковых колебаний, переменного электрического поля и температуры происходит поглощение квантов ультразвуковых колебаний. Ширина потенциального барьера, как показывает расчет, уменьшается на 2–3,5 %. Туннелирование протонов становится более вероятным. Предложен неразрушающий метод диагностики качества и состояния кристаллических материалов и клеевых соединений материалов с протонной проводимостью, при котором время диагностики по сравнению с ГОСТ 12175–90 существенно уменьшается.

**Ключевые слова:** транспорт протонов; ультразвуковая диагностика; диэлектрические потери.

Оценка качества изоляции, проводимая в заводских лабораториях при помощи мегаомметров, не дает полной информации о состоянии клеевой слоистой изоляции, а пробойная установка может вывести ее из строя. В судовых условиях для контроля технического состояния изоляции применяют устройства типа УКИ-1, «Электрон», ПКИ, БКИ и др., которые работают на принципе наложения постоянного тока на контролируемую сеть переменного тока. Устройства обеспечивают непрерывный контроль сопротивления изоляции сети в целом, что не позволяет выделить отдельный объект для исследования в условиях эксплуатации.

Цель настоящей работы — разработка неразрушающей экспресс-диагностики состояния и качества кристаллических и электроизоляционных материалов и клеевых соединений материалов с протонной проводимостью как в лаборатории, так и в условиях эксплуатации.

При исследовании протонной релаксации анализировали действие ультразвуковых вибраций на частотные спектры как диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ), так и действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) ряда кристаллов. Выбрали две группы кристаллических материалов. В первую вошли мусковит  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  и изоляционный

материал миканит на его основе, а также гидросиликат магнезия  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  (онотский тальк), прокаленный при температуре 1323 К, который по своим свойствам близок к стеатитовой керамике и является основой для ее изготовления. Для этой группы значения диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  лежат в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-2}$ . Во вторую — кристаллы иодата лития  $\alpha\text{-LiIO}_3$  гексагональной модификации, а также тонкие образцы, склеенные оптическим лаком АК-113, широко применяемые в лазерных технологиях и оптоэлектронике и имеющие большие диэлектрические потери ( $10^{-2} < \text{tg } \delta < 3$ ). Это позволило исследовать действие ультразвуковых колебаний в широком диапазоне диэлектрических потерь (от  $10^{-4}$  до 3).

Изоляционные материалы исследовали при помощи стандартных импеданс-метров (измерителей добротности) ВМ-538 и ВМ-507 и генератора ультразвуковых колебаний с ультразвуковым преобразователем частотой 150 кГц и интенсивностью 30 кВ/м<sup>2</sup>. Точность измерений диэлектрических потерь в диапазоне  $3 > \text{tg } \delta \geq 5 \cdot 10^{-4}$  составляла 5–7 %, удельной электропроводности — не более 5 %.

Поскольку большинство изоляционных материалов мягкие и гибкие, то в качестве электродов использовали металлические прижимные электроды из стали с соотношением диаметра электрода к толщине испытуемого материала не менее 10. Для кабелей применяли цилиндрические электроды.

При механическом сжатии полупроводников и диэлектриков (при уменьшении межэлектродного расстоя-

<sup>1</sup> Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова, г. Новосибирск, Россия; e-mail: t.v.m@inbox.ru

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: garmash1@mail.ru

ния) ширина запрещенной зоны, а значит и высота потенциального барьера меняются. Эксперименты, проведенные на прецизионной установке, показали, что при действии ультразвука ширина и высота пульсируют с одинаковыми частотами [1], периодически принимая минимальные значения. При этом вероятность туннелирования протонов увеличивается [2 – 4].

Как известно, ширина потенциального барьера  $d$  обратно пропорциональна напряженности электрического поля  $E_e$  [5]:

$$d = E_g / eE_e. \quad (1)$$

Под действием ультразвука частотой  $\omega$  ширина запрещенной зоны  $E_g$ , а следовательно и ширина потенциального барьера уменьшаются согласно формуле:

$$d = \frac{E_g - \hbar\omega}{eE_e}, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона.

При совпадении частот ультразвуковых колебаний с энергией  $\hbar\omega$  и высокочастотных колебаний электрического поля с энергией  $h\nu$  (т.е. около 105 Гц) удельная электропроводность ( $\gamma$ ) и  $\text{tg } \delta$  максимально возрастают (рис. 1, 2). Это объясняется тем, что при одновременном действии ультразвуковых колебаний частотой  $\omega$  и электрического поля частотой  $\nu$  происходит наклон энергетических зон, при этом высота и ширина потенциального барьера уменьшаются. Тогда

$$d = (E_g - \hbar\omega - h\nu) / eE_e. \quad (3)$$

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  для полупроводников зависит также и от температуры. При температурах, много меньших температуры Дебая

$$\theta_D = \hbar\omega/k, \quad \omega = v_s/a \quad (4)$$

( $a$  — постоянная кристаллической решетки,  $v_s$  — скорость звука в материале), окончательно получаем:

$$d = \frac{1}{eE_e} \left( E_g - \hbar\omega - h\nu - \frac{\sigma T^2}{T + \theta} \right) \quad (5)$$

где  $\sigma$  и  $\theta$  — константы, зависящие от вида полупроводника или диэлектрика и изменяющиеся для исследованных кристаллов в пределах  $(4 - 9) \cdot 10^{-4}$  эВ/К и 100 – 300 К соответственно.

Для влажных или находившихся во влажной или агрессивной среде материалов и соединений, т.е. имеющих плохие электроизоляционные свойства, смещение максимума  $\text{tg } \delta$  по частоте существенно больше, чем для чистых, просушенных материалов и клеевых соединений (см. рис. 1, 2). Это подтверждают зависимости удельной электропроводности  $\gamma$  от частоты.

Диэлектрическая проницаемость слабо зависит от качества просушки. В результате при одновременном

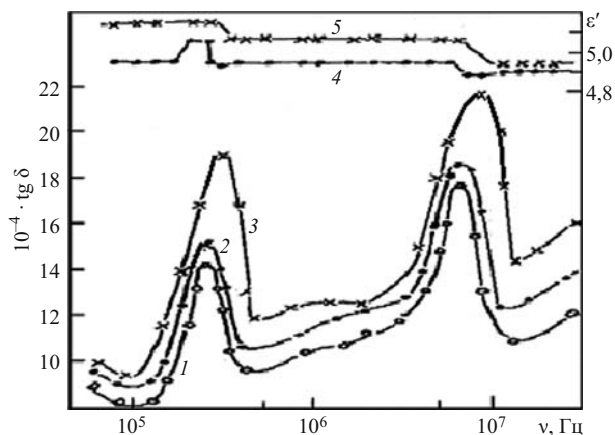


Рис. 1. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  (1–3) и  $\epsilon'$  (4, 5) гидросиликата магния: 1 — с серебряными электродами; 2, 4 — с просушенным клеевым соединением под действием ультразвука; 3, 5 — с влажным клеевым соединением под действием ультразвука

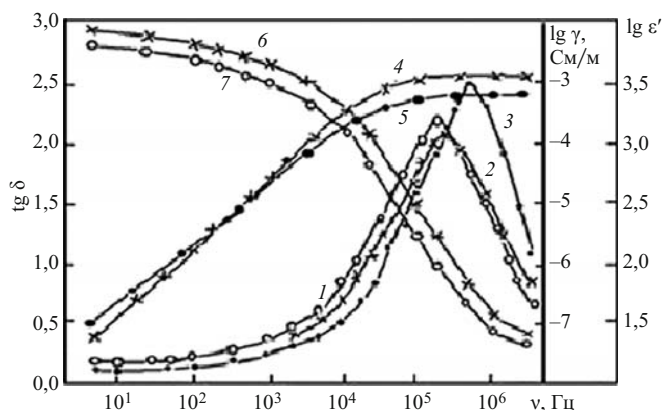


Рис. 2. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  (1–3),  $\gamma$  (4, 5) и  $\epsilon'$  (6, 7) монокристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$ : 1 — с серебряными электродами и просушенным клеевым соединением; 2, 5, 7 — с просушенным клеевым соединением под действием ультразвука; 3, 4, 6 — с влажным клеевым соединением под действием ультразвука

действию ультразвуковых колебаний, переменного электрического поля и температуры происходит поглощение квантов ультразвуковых колебаний с энергией  $\hbar\omega$  и, как показывает расчет, ширина потенциального барьера уменьшается и имеет место ее пульсация, а туннелирование протонов становится более вероятным.

Электроны в широкозонных кристаллах не могут перейти из валентной зоны в зону проводимости, для этого потребуется температура несколько тысяч градусов. Для силикатов в результате наклона энергетических зон  $E_g$  уменьшается с 4,31 до 4,12 эВ, для иодата лития — с 4,38 до 4,18 эВ [6]. При этом ширина потенциального барьера при пульсации изменяется в среднем на 2 – 3,5 %, в результате чего туннелирование протонов облегчается. А это приводит к уменьшению времени релаксации и увеличению подвижности дефектов. В результате под действием ультра-

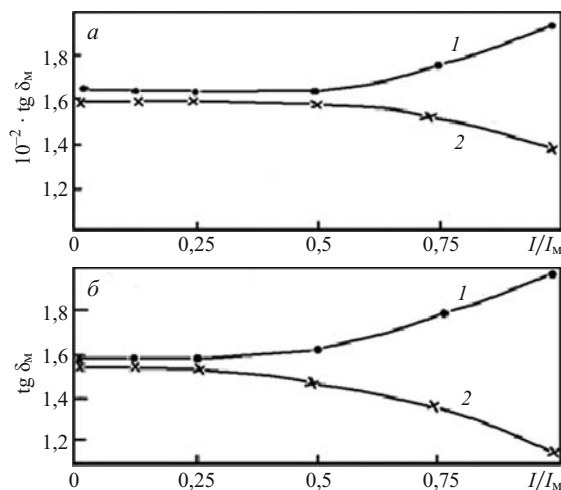


Рис. 3. Зависимость максимума  $\text{tg } \delta_m$  от относительной интенсивности ультразвука  $I/I_m$  для гидросиликата магния (а) и иодата лития (б): 1 — клеевые электроды или клеевое соединение влажные; 2 — клеевые электроды и соединение просушены

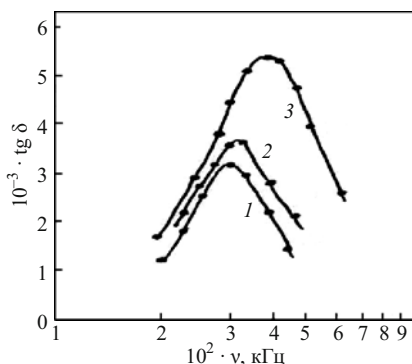


Рис. 4. Амплитудно-частотная характеристика  $\text{tg } \delta$  для прокладочного миканита: 1 — эталонный образец без ультразвука; 2 — эталонный образец под действием ультразвука; 3 — длительно работавший в агрессивной среде образец при наложении электрического поля и ультразвука

звук для сухих материалов и соединений наблюдается смещение максимума  $\text{tg } \delta$  в область высоких частот на 2–3 кГц, а для влажных образцов и клеевых соединений — значительный рост и смещение максимума  $\text{tg } \delta$  в область высоких частот (рис. 2, 3). При этом электропроводность  $\gamma$  увеличивается (например, для иодата лития в два раза).

При понижении температуры диэлектрика в ультразвуковом поле смещение максимума  $\text{tg } \delta$  в область высоких частот уменьшается, что можно связать со снижением подвижности протонов, ослаблением взаимодействия акустической волны с тепловыми колебаниями кристаллической решетки и уменьшением поглощения ультразвука.

Согласно ГОСТ 12175–90 при испытаниях электроизоляционных материалов применяют как высокое напряжение, так и длительное (14–28 суток) выдерживание в воде [7]. Это ведет к очень большим затра-

там времени и средств, а также возможному пробою изоляции.

В нашем случае определение состояния и качества кристаллических и электроизоляционных материалов и соединений осуществляется следующим способом. В контролируемом изделии возбуждают высокочастотные электрические и ультразвуковые колебания, измеряют тангенс угла диэлектрических потерь, снимают амплитудно-частотную характеристику тангенса угла диэлектрических потерь без воздействия ультразвука и при воздействии ультразвука, а о степени готовности и качестве кристаллического или слоистого клеевого материала или кабеля судят по величине и положению максимума тангенса угла диэлектрических потерь на шкале частот.

Используя такую диагностику, можно, с одной стороны, точно оценить состояние диэлектрического материала относительно известного эталонного, с другой — удешевить и ускорить процесс контроля и тем самым продлить срок службы кристаллических и электроизоляционных материалов.

Если материал эксплуатировался во влажной или агрессивной среде, то происходит насыщение его протонсодержащими парами. При измерении амплитудно-частотных характеристик такого материала под действием ультразвука максимум  $\text{tg } \delta$  увеличивается и смещается в область высоких частот на 50–70 кГц по сравнению с эталонным спектром, снятым для новой сухой и чистой изоляции, для которой смещение под действием ультразвука составляет не более 2–3 кГц. При смещении максимума  $\text{tg } \delta$  более чем на 30–35 кГц изоляцию необходимо заменить. Если смещение составляет не более 15–20 кГц, то срок службы изоляции можно продлить.

Часто используется изоляция на основе кристаллов с протонной проводимостью [2, 4], например, слюды, имеющей аналогичные характеристики (миканит коллекторный КФП-1, миканит формовочный высоковольтный ФМ2В, микафолый МФГ-Б, микалента ЛФЧ-ББ, стекломиканит ГФС-ТТ и др.) Покажем возможность применения предлагаемого метода на примере прокладочного миканита, широко используемого, например, в различных судовых электрических машинах.

Под действием ультразвуковых колебаний смещение максимума  $\text{tg } \delta$  для сухих образцов миканита составляет 3–4 кГц, а для образцов, длительно работавших во влажной среде и, следовательно, имеющих худшие электроизоляционные свойства, — 52 кГц. При этом удельная электропроводность материала увеличивается с  $1,5 \cdot 10^{-11}$  до  $6 \cdot 10^{-9}$  См/м, что свидетельствует о значительном ухудшении изоляционных свойств (рис. 4).

Как правило, срок эксплуатации электрической изоляции составляет согласно ГОСТ 12175–90 до 20 000 ч (около 2,5 лет). Предлагаемый экспресс-контроль величины и смещения  $\text{tg } \delta$  по частоте под дейст-

вию ультразвука позволяет, во-первых, вовремя и обоснованно заменить изоляцию или продлить срок ее службы, во-вторых, дает возможность значительно снизить затраты на обслуживание, например, судовых электрических машин и автоматики и значительно сократить время простоя судов на судоремонтных предприятиях, поскольку исследование спектра  $\text{tg } \delta$  занимает считанные часы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 2348045 РФ, МПК G01 R27/00. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов / Тимохин В. М.; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «Морская государственная академия имени Ф. Ф. Ушакова», заявл. 05.04.2007; опубл. 27.02.2009. Бюл. № 6.
2. Тимохин В. М. Особенности протонного транспорта в широкозонных кристаллах / Прикладная физика. 2012. № 1. С. 12 – 19.
3. Timokhin V. M. Tunnel Effect in Widezone Crystals with Proton Conductivity / Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6. N 3. P. 03048(1 – 3).
4. Тимохин В. М. Физика диэлектриков. Термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия кристаллических материалов. Протонный транспорт: учебное пособие для вузов. — М.: МИСиС, 2013. — 258 с.
5. Шалимова К. В. Физика полупроводников. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 316 с.
6. Тимохин В. М., Гармаш В. М., Теджетов В. А. Инфракрасные спектры широкозонных кристаллов с протонной проводимостью / Электронный журнал «Современные проблемы науки и образования». РАЕ. 2013. № 3.

7. ГОСТ 12175–90. Общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических кабелей. — М.: Министерство электротехнической промышленности и приборостроения СССР, 1990.

## REFERENCES

1. RF Pat. No. 2348045. MPK G 01 R27/00. Mnogofunktsional'noe ustroystvo dlya issledovaniya fiziko-tekhnikeskikh kharakteristik poluprovodnikov, dielektrikov i elektroizolyatsionnykh materialov [Multifunction device for the study of physical and technical characteristics of semiconductors, insulators and electrical insulating materials] / Timokhin V. M.; appl. FGOU VPO "Morskaya gosudarstvennaya akademiya imeni F. F. Ushakova"; appl. 05.04.2007; publ. 27.02.2009. Byul. N 6 [in Russian].
2. Timokhin V. M. Osobennosti protonnogo transporta v shirokozonnnykh kristallakh [Peculiarities of proton transport in wide-zone crystals] / Prikl. Fizika. 2012. N 1. P. 12 – 19 [in Russian].
3. Timokhin V. M. Tunnel Effect in Widezone Crystals with Proton Conductivity / Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6. N 3. P. 03048(1 – 3).
4. Timokhin V. M. Fizika dielektrikov. Termoaktivatsionnaya i dielektricheskaya spektroskopiya kristallicheskikh materialov. Protonnyi transport: uchebnoe posobie dlya vuzov [Thermally activated and dielectric spectroscopy of crystalline materials. Proton transport]. — Moscow: MISiS, 2013. — 258 p. [in Russian].
5. Shalimova K. V. Fizika poluprovodnikov [Physics of semiconductors]. — Moscow: Énergoatomizdat, 1985. — 316 p. [in Russian].
6. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrakrasnye spektry shirokozonnnykh kristallov s protonnoi provodimost'yu [The infrared spectra of wide-zone crystals with proton conductivity] / Elektr. Zh. "Sovr. Probl. Nauki Obrazov". RAE. 2013. N 3 [in Russian].
7. RF State Standard GOST 12175–90. Obshchie metody ispytaniy materialov izolyatsii i obolochek élektricheskikh kabelei [Common test methods for insulating and sheathing materials of electric cables]. — Moscow: Ministerstvo élektrotehnicheskoi promyshlennosti i priborostroeniya SSSR, 1990 [in Russian].

УДК 537.874.4

## ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ РЬТе НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ<sup>1</sup>

© А. И. Мамонтов<sup>2</sup>, А. П. Петраков<sup>2</sup>, С. П. Зимин<sup>3</sup>

*Статья поступила 5 декабря 2014 г.*

Описан механизм формирования кривых высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Определены угловые положения пиков, обусловленных отражением от монокроматора, образца и анализатора. Рассмотрено дифракционное рассеяние в обратном пространстве и сформулированы принципы его построения. Приведена схема двумерного распределения интенсивности вблизи узла обратной решетки кристалла. Описан механизм настройки трехосевой схемы дифракции. Объяснена разница между нулевым положением дифрактограммы, началом координат обратного пространства и узлом обратной решетки. Рассмотрена последовательность построения контуров равной интенсивности диффузного рассеяния, на основе которых получены данные по морфологии образцов. Определены размеры пор и их ориентация в теллуриде свинца, созданные электролитическим травлением. Оценены дефекты в образцах до и после травления.

**Ключевые слова:** многослойные структуры; рассеяние; сканирование; поры; обратное пространство; теллурид свинца.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-02-00381.

<sup>2</sup> Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, г. Сыктывкар, Россия; e-mail: petrakov@syktsu.ru

<sup>3</sup> Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, г. Ярославль, Россия; e-mail: zimmin@univ.uniya.ac.ru