

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Баламирзоев Назим Пиродимович
Должность: И.о. ректора
Дата подписания: 22.08.2023 05:57:31
Уникальный программный ключ:
2a04bb882d7edb7f479cb266eb4aaaedebeea849

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ТЕПЛОФИЗИКИ
И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Сборник научных трудов



Махачкала 2023

УДК
ББК
А-93

*Печатается по решению Ученого совета ФГБУ ВО «ДГТУ»
в г. Махачкале. Протокол №8 от 28 апреля 2022 г.*

Рецензенты:

Палчаев Д.К., – д.ф.-м.н., профессор ФГБОУ ВО «ДГУ»
Саркаров Т.Э., – д.т.н., профессор кафедры ТиОЭ ФГБОУ ВО
«ДГТУ»

Под редакцией **Ахмедова Г.Я.**

А-93 Научные исследования в области теплофизики и конденсированных сред. Сборник научных трудов – Махачкала: Издательство АЛЕФ, 2023. – 92 с.

ISBN 978-5-00212-254-7

В сборнике представлены избранные статьи, в которых изложены результаты научных исследований в области теплофизики и конденсированных сред, направленные на поиски новых технических и технологических решений при определении различных свойств материалов, изучении гидродинамики и тепломассопереноса в различных теплоносителях, теплофизических свойств твердых тел, при освоении геотермальных источников энергии. Обсуждаются направления перспективных исследований.

Рекомендуется для научных работников и студентов высших учебных заведений, занимающихся вопросами теплофизики, физики конденсированных сред, энергетики.

ISBN 978-5-00212-254-7

© ФГБОУ ВО «ДГТУ», 2023
© Издательство АЛЕФ, 2023

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМИСТОРОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОВОГО КОНТРОЛЯ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ

Арсланов Д.Э., Махмудов М.А.

*Дагестанский государственный технический университет;
Махачкала, Россия; 367015, пр. И.Шамиля, 70*

Термосопротивления являются приборами многоцелевого назначения. Исследования, направленные на поиск новых полупроводниковых материалов, обладающих высокой рабочей температурой и значительным температурным коэффициентом сопротивления, является задачей сегодняшнего дня.

Ключевые слова: *температурный коэффициент сопротивления, электропроводность, жидкие полупроводники.*

В последнее время необычайно возрос интерес к неупорядоченным системам, в частности, к расплавам полупроводников [1]. Прежде всего, необходимо отметить общенаучное значение исследований свойств расплавов для развития физики и физической химии жидкого состояния. В настоящее время поднимаются вопросы практического использования жидких полупроводников. В частности, намечается широкая область их практического применения при решении проблемы прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. При этом следует ориентироваться на сложные полупроводниковые сплавы между полупроводниковыми элементами и соединениями и, в первую очередь, на сложные растворы [1].

Халькогениды элементов IV и V групп периодической системы сохраняют полупроводниковые свойства выше температуры плавления и могут быть перспективными в качестве основы сплавов для материалов используемых при производстве термоэлементов [3].

Жидкие полупроводники используют при разрешении проблемы прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. При отсутствии конвекции атомная теплопроводность жидких полупроводников может быть значительно ниже, чем твердых. В то же время значения термо-ЭДС и электропроводности расплавов могут быть в жидкой фазе не ниже, чем в твердой. Пределы службы твердых полупро-

водников ограничиваются верхним температурным пределом возможности их применения, выше которого они теряют свои свойства.

При использовании жидких полупроводников имеется реальная возможность существенно поднять верхний температурный предел. Для жидких полупроводников характерно высокая стабильность параметров в условиях проникающего излучения, а также низкая чувствительность свойств к добавкам различного рода примесей. Все это, с учетом высокой температуры использования, а так же при оптимальной величине температурного коэффициента сопротивления делает жидкие полупроводники не только конкурентоспособными, но и в ряде случаев незаменимыми по сравнению с классическими активными веществами термо датчиков.

Теплозависимые сопротивления или термисторы уже давно получили широкое распространение в различных областях техники – в автоматике и телемеханике, радиотехнике, электротехнике, электроприборостроении и др. Термосопротивления являются приборами многоцелевого назначения [4]. С применением термосопротивления можно надежно и просто организовать дистанционное и централизованное измерение температур, тепловой контроль машин и механизмов, температурную компенсацию элементов электрической цепи, измерение вакуума, измерение скоростей движения потоков жидкостей и газов.

Очевидно, что указанные примеры с достаточной степенью полноты отражают популярность приборов этого типа в современной технике. Однако следует заметить, что к настоящему времени наметился разрыв между требованиями, предъявляемыми областями новой техники к термосопротивлению, и возможностями приборов выпускаемых промышленностью. В частности современную технику и практику научного эксперимента уже не устраивает ограниченный температурный диапазон применения современных приборов. Достаточно сказать, что максимальная температура применения термодатчиков ограничена 300°C. Это ограничение обусловлено, главным образом, нестабильностью термочувствительного материала при более высоких температурах. Поэтому исследования, направленные на поиск новых полупроводниковых материалов, обладающих высокой рабочей температурой и значительным температурным коэффициентом сопротивления, является задачей сегодняшнего дня. Тем более, что промышленность использует пока весьма узкий круг веществ, ограничиваясь исключительно окисными системами. С учетом сказанного, весьма привлекательными объектами для использования в качест-

ве рабочего тела термосопротивления являются жидкие полупроводниковые системы. Заметим, что для жидких полупроводников характерна высокая стабильность параметров в условиях проникающего излучения, а также низкая чувствительность свойств к добавкам различного рода примесей. Всё это с учетом высокой температуры использования, а также при оптимальной величине температурного коэффициента сопротивления делает жидкие полупроводники не только конкурентоспособными, но и в ряде случаев незаменимыми по сравнению с классическими активными веществами термодатчиков.

Укажем, что уже известны примеры использования жидких полупроводников в рассмотренных приборах. Так, авторы работы [3] предлагают использовать расплав сульфида таллия (Tl_2S) в качестве рабочего тела высокотемпературного термистора. Однако предложенный состав, к сожалению, не обладает достаточно высокими значениями температурного коэффициента сопротивления (всего 1,5%/град.) и при повышении температуры склонен к диссоциации, что, естественно, отражается на стабильности характеристик приборов.

В связи с указанным мы проанализировали ранее полученные экспериментальные результаты по электропроводности исследованных расплавов [1] с точки зрения величины их температурного коэффициента сопротивления и интервала температур возможного применения. Расчет температурного коэффициента сопротивления проводился в соответствии с выражением:

$$\alpha = \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T_2 - T_1} \right) \frac{1}{\sigma_1} 100\%,$$

где σ_1 и σ_2 – значения проводимостей соответственно при температурах T_1 и T_2 .

Результаты расчета представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

**Значения температурного коэффициента сопротивления
в жидкой фазе для системы $GeSe - Sb_2Se_3$.**

Состав	Температура ликвидуса, °C	α , %/град
$GeSe$	670	0,84
90мол.% $GeSe$ – 10мол.% Sb_2Se_3	625	1,00
80мол.% $GeSe$ – 20мол.% Sb_2Se_3	565	1,40

70мол.%GeSe – 30мол.%Sb ₂ Se ₃	505	1,91
60мол.%GeSe – 40мол.%Sb ₂ Se ₃	435	2,50
50мол.%GeSe – 50мол.%Sb ₂ Se ₃	465	6,14
40мол.%GeSe – 60мол.%Sb ₂ Se ₃	500	3,06
30мол.%GeSe – 70мол.%Sb ₂ Se ₃	525	1,78
20мол.%GeSe – 80мол.%Sb ₂ Se ₃	550	1,20
10мол.%GeSe – 90мол.%Sb ₂ Se ₃	585	0,75
Sb ₂ Se ₃	612	0,22

Таблица 2

**Значения температурного коэффициента сопротивления
в жидкой фазе для системы GeSe – Bi₂Se₃**

Состав	Температура ликвидуса, °С	α, %/град
Bi ₂ Se ₃	706	0,48
90мол.%Bi ₂ Se ₃ – 10мол.%GeSe	690	0,49
80мол.%Bi ₂ Se ₃ – 20мол.%GeSe	675	0,60
70мол.%Bi ₂ Se ₃ – 30мол.%GeSe	650	1,00
60мол.%Bi ₂ Se ₃ – 40мол.%GeSe	625	1,80
50мол.%Bi ₂ Se ₃ – 50мол.%GeSe	575	2,20
40мол.%Bi ₂ Se ₃ – 60мол.%GeSe	565	2,50
30мол.%Bi ₂ Se ₃ – 70мол.%GeSe	565	2,50
20мол.%Bi ₂ Se ₃ – 80мол.%GeSe	605	1,80
10мол.%Bi ₂ Se ₃ – 90мол.%GeSe	640	1,30
GeSe	670	0,84

Наибольшими значениями температурного коэффициента сопротивления обладают сплавы составов 50мол.%GeSe – 50мол.%Sb₂Se₃, 40мол.%GeSe – 60мол.%Sb₂Se₃, а в системе GeSe – Bi₂Se₃ - сплавы составов 60мол.%GeSe – 40мол.%Bi₂Se₃ и 70мол.%GeSe – 30мол.%Bi₂Se₃, что позволяет рекомендовать данные сплавы в качестве высокочувствительных и высокотемпературных термисторов [4].

Сплавы, рекомендуемые в качестве термочувствительного элемента датчика, отличаются от используемого термочувствительного элемента более широким температурным интервалом использования и большой термической стабильностью, а также значительно возросшими абсолютными величинами температурного коэффициента сопротивления, что обеспечивает повышенную чувствительность приборов на их основе.

Литература

1. Арсланов Д.Э., Махмудов М.А. Исследование электрофизических свойств расплавов полупроводников системы $A^{IV}B^{VI} - A_2^V B_3^{VI}$ Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции Состояние и перспективы развития термоэлектрического приборостроения Махачкала 2013г. 101-103с.
2. Арсланов Д.Э., Махмудов М.А. Расчет энергии активации расплавов в системе $GeSe - Sb_2Se_3$. Сборник тезисов докладов XXX итоговой научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ, часть 2 Гуманитарные науки. Махачкала 2009. 432-433с.
3. Глазов В.М., Айвазов А.А. и др. Авторское свидетельство ДСП № 435462, 1976.
4. Арсланов Д.Э., Махмудов М.А. Возможности использования жидких полупроводниковых систем $GeSe - Sb_2Se_3$ и $GeSe - Bi_2Se_3$ в качестве высокотемпературных термосопротивлений. Сборник тезисов докладов XXXVI итоговой научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ФГБОУ ВО «ДГТУ», Издательство КИТ, 2015, С 280-281.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ РАБОТЫ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ МАЛОМОЩНОГО ПЛАСТА.

М.Г. Алишаев¹, Д.Э.Арсланов², М.А.Махмудов²

¹ Института проблем геотермии ДНЦ РАН,
Махачкала, 367030, пр. И. Шамиля, 31а;

² Дагестанский государственный технический университет;
Махачкала, Россия; 367015, пр. И.Шамиля, 70.

Использование лабораторных и промыслово-геофизических данных повышает надёжность оценок эксплуатационных характеристик и энергетических параметров добычи геотермальных вод. Проведены расчёты долговечности работы для мало мощных глубинных термальных вод Тарумовского месторождения системы циркуляции отработанных вод для извлечения тепловой энергии накрывающих мало мощных пласт и подстилающих его горных пород. Применяется приближённый и общепризнанный аналитический метод решения задачи, предложенный Ловерье. Показано, что высокопроницаемый тонкий пласт может быть использован для извлечения тепловой энергии горных пород, просчитан и проиллюстрировано графиками снижение со временем добываемой тепловой энергии. Найдено, что даже тонкий пласт обеспечивает извлечение тепловой энергии на долгий срок, 50 лет и более.

Ключевые слова: *термальная вода, температура, пласт, порода, теплопроводность, проницаемость, температуропроводность, тепловая и электрическая энергия.*

Введение

Геотермальные ресурсы являются воспроизводимыми и относятся к возобновляемым источникам энергии. В то же время известно, что пластовое давление и дебиты с течением времени “сажаются”, если выйти за пределы их динамических ресурсов. Это послужило причиной разработки теории подземных циркуляционных систем, которые предусматривают обратную закачку в пластотработанных вод для поддержания пластового давления и дебитов скважин. Известно также, что в нефтедобыче широко используется закачка воды для компенсации отборов и предотвращения падения давления. Проблема

решается тем же путем и в геотермии, в технологию добычи горячей воды вводится процесс нагнетания в тот же пласт отработанных холодных вод [1-5], т. е. созданием геотермальных циркуляционных систем (ГЦС).

Нагнетание в пласт отработанной термальной воды приводит к постепенному снижению температуры вокруг забоя нагнетательной скважины. Область пониженных температур постепенно расширяется. Время начала снижения температуры в добычной скважине определяется расстоянием между парой скважин и дебитом на единицу мощности пласта, и в меньшей степени - значениями теплоёмкостей воды и пласта.

В случае мощных пластов (30 м и более) теплообменом с окружающими породами можно и пренебречь, рассматривать более простую схему для теплоизолированного с кровли и подошвы или бесконечного по мощности пласта. Теплопроводность сухих горных пород по сравнению с металлами очень мала, сухие породы плохо проводят тепло. Для мощных пластов и своей энергии достаточно для долговечной работы. Приток тепла с накрывающих и подстилающих горных пород существенно сказывается на процессе извлечения тепловой энергии лишь в случае пластов малой толщины. При малых мощностях теплообмен с окружающими породами считают согласно схеме Ловерье, учитывая теплопроводность горной породы лишь в одном, перпендикулярном пласту, направлении. Оценки снижения температуры добываемой воды маломощных пластов показывают, что срок их эксплуатации существенно удлиняется из-за теплообмена с окружающими породами [1]. Ниже будем рассматривать лишь процесс извлечения тепла для маломощного пласта. Наша цель – определение влияния теплофизических параметров накрывающих пород на долговечность извлечения их тепловой энергии.

На рис. 1 показана схема расположения интервалов притока разведочных на нефть скважин Тарумовки, пробуренных на глубину 5500 м. Ожидалось, что залежь фундамента располагается на глубине 6 км. Из них 3 стали аварийными.

Скважина №1 бурилась промывочной жидкостью плотности 1,45 т/м³. Аварийный выброс произошёл при глубине забоя 5429 м с переходом в открытое фонтанирование пароводяной смесью. Дебит оценивался в 7-10 тыс. м³/сутки, температура 140°C, минерализация воды 210-222 г/л, плотность 1,113 г/см³. По другую сторону ожидаемого разлома фундамента в 400 м к востоку от скв. №1 решением Госплана ДАССР была заложена новая параметрическая скв. №2 с целью изуче-

ния химического состава пластовых вод, свойств пород и режима водоносных горизонтов. Она была успешно пробурена, опробована и детально обследована по составу пород и пластовых вод Объединением Дагнефть [2]. Скважины №4 и №6 также оказались высокодебитными при малых толщинах продуктивных пластов, около 3-5 м с дебитами 1-7 тыс. м³/сутки. В результате исследований было принято, утвердить для Тарумовской глубинной залежи пластовые параметры: температура 194°C; давление 710 кгс/см²; сжимаемость воды $7 \cdot 10^{-5}$, сжимаемость пустот $4,9 \cdot 10^{-5}$ см²/кгс. На базе данных скв. №2,4,6 Рижский институт «Теплопроект» составил проект опытно-промышленной геотермальной электростанции мощностью 10 МВт совместно с химкомбинатом, но он не был утверждён из-за недостаточной научной обоснованности. Авторы считают проблему освоения Тарумовки интересной и предлагают простые тепловые расчёты, привязанные к маломощным пластам высокой проницаемости.

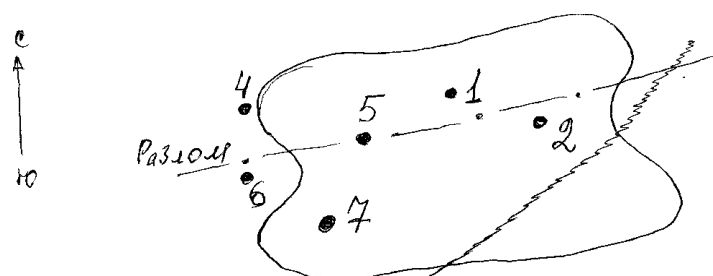


Рис.1. Расположение по площади глубоких скважин Тарумовской площади. Линии – это ориентировочное расположение разломов в фундаменте, около которых надеялись найти признаки наличия нефти в материнских породах залежи фундамента

Расчёты ограничим двумя случаями – галереей и дублетом, в обоих случаях пласт однородный, выдержанный по мощности, проницаемости и пористости. Исследуется зависимость прихода теплового фронта в добычную скважину и последующее постепенное снижение во времени температуры добываемой воды.

Галерея

Фильтрационное течение в галерее является поступательным, с одной и той же скоростью фильтрации u во всех точках пласта. Интервалы приёмистости нагнетательной и добычной скважины расположены горизонтально и на всю ширину галереи. Обозначим: длину галереи L , ширину её b , толщину пласта h , радиус скважины R_c . На рис. 2 изображена галерея и показаны обозначения.

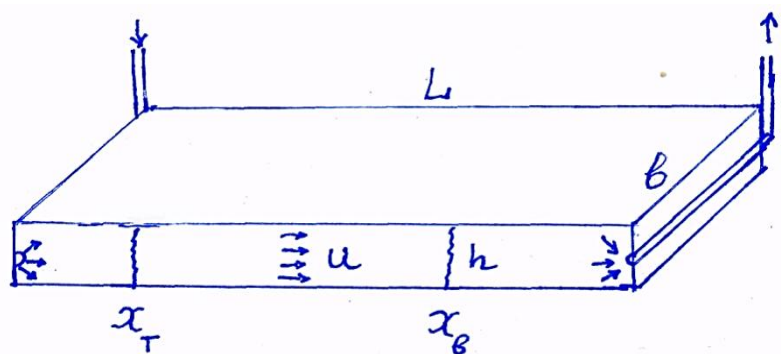


Рис. 2. Схематическое изображение галереи с горизонтальными стволами.

Пласт толщиной до 10 м считается маломощным, тонким. Для таких пластов существенным становится приток тепла с кровли и подошвы при нагнетании в пласт холодной воды. Поток тепла с накрывающих и подстилающих горных пород существенно влияет на температурный фронт нагнетаемой в пласт воды, прогревает воду за фронтом температурного возмущения, и может существенно продлить жизнь циркуляционной системы. Температуропроводность горных пород и время, прошедшее после прохождения по пласту холодного фронта, и определяет количество теплоты, поступающей с кровли и подошвы.

Движение изотерм

Хорошо известно [6,7] решение задачи извлечения тепла из полу бесконечного горного массива $z > 0$ с постоянной температурой породы T_n , омываемой при $z=0, t > 0$ холодной водой с температурой $T_6 < T_n$. Оно для температуры горной породы может быть представлено в безразмерной форме

$$\frac{T_n - T(z, t)}{T_n - T_6} = \operatorname{erfc}(\eta), \quad \eta = \frac{z}{2a\sqrt{t}}, \quad a^2 = \frac{\lambda}{c}. \quad (1)$$

Здесь a^2 и есть температуропроводность горной породы, имеющая для горных пород значения от 10 до 40 м²/год [1], c -объёмная теплоёмкость породы, λ - её теплопроводность. Из формулы (1) видно, что распространение изотерм в горной породе происходит пропорционально квадратному корню произведения температуропроводности на время. Например, для снижения температурной разности на половину предельного значения по таблицам $\operatorname{erfc}(\eta)=0,5$ находим значение аргумента $\eta=0,477$. Это значит, что изотерма половинного снижения перепада температур движется по закону $z = 0,954\sqrt{a^2 t}$. За год такая изотерма пройдёт от 3 до 6 м в зависимости от $a^2=10-40$

м²/год. А за 25 лет изотерма пройдёт 15-30 м. Накрывающая кровля отдаёт тепловую энергию со значительной мощности, несколько десятков метров, хотя мощность самого пласта несколько метров. Эта задача наглядно иллюстрирует влияние температуропроводности горных пород на процесс извлечения сосредоточенного в них тепла.

Формула Ловерье

Широкую известность для расчёта динамики температуры добываемой воды при её закачке с постоянной интенсивностью получила формула Ловерье для галереи [1,9], первоначально предложенная для задачи вытеснения холодной или горячей водой нефти из тонкого пласта. При выводе этой формулы пренебрегают кондуктивной теплопроводностью пласта в направлении движения по сравнению с конвективным переносом тепла, а по поперечному сечению пласта вводят усреднённую температуру. Более того, вводят и схему сосредоточенной ёмкости, при котором толщина пласта принимается равной нулю при сохранении ее теплоёмкости и расхода. В горной же породе распространение температуры учитывается лишь в поперечном направлении. Решается задача неизотермической фильтрации с растущей температурой пласта после подхода температурного фронта. Формула Ловерье определяет как температуру пласта (при $z=0$), так и температуру в любой точке кровли (при $z>0$), где температура первоначально считается равной пластовой. Она имеет вид [1,9]

$$\frac{T - T_{nl}}{T_e - T_{nl}} = \operatorname{erfc} \frac{z + 2\lambda x / c_e u h}{2a\sqrt{t - c_{nl}x / c_e u}}, \quad a^2 = \frac{\lambda}{c}. \quad (2)$$

В этой формуле: T_{nl} – начальная температура пласта и пород, T_e – температура воды на входе в галерею, λ и c – теплопроводность и объёмная теплоёмкость окружающих горных пород, c_e и c_{nl} – объёмные теплоёмкости воды и пласта, h – мощность пласта, u – скорость фильтрации. Температура остаётся равной первоначальной пластовой, если подкоренное выражение получается отрицательным или нулём. Фронт температурных возмущений движется от галереи согласно закону $x_T(t) = (c_v/c_{пл})ut$ и отстаёт от фронта закачиваемой воды $x_v(t) = ut/\phi$, где ϕ – подвижная часть пористости. Температурный фронт отстаёт от фронта вытеснения, их связь есть $x_T(t) = (\phi c_v/c_{пл})x_v(t)$.

Подсчитаем объём воды, который будет прокачан через пласт до прихода температурного фронта и начала снижения температуры на выходе из пласта. Этот объём будет больше подвижного порового объёма пласта mV_{nl} во столько же раз, во сколько скорость воды

больше скорости температурного фронта, в c_{nl}/mc_6 раз. Для обычных пластовых условий эти параметры меняются мало. Их характерные значения: $c_{nl}=2,7$ МДж/м³; $c_6=4,2$ МДж/м³; $\phi=0,1-0,15$. Кратность промывки до подхода температурного фронта составляет $2,7/(4,2 \cdot 0,15)=4,3$ раза. Это значит, что после извлечения порового запаса ещё можно извлечь из пласта примерно 4-6 кратных поровых объёма горячей воды при начальной пластовой температуре, после чего начнётся снижение температуры добываемой воды.

Долговечность режима

Примем в качестве характерного времени для работы циркуляционной системы время подхода температурного возмущения к галерее и обозначим это время через t_1 . Из (2) видно, что время подхода фронта температур к выходу из галереи определяется формулой

$$t_1 = \frac{c_{nl}L}{c_6u} = \frac{c_{nl}Lbh}{c_6Q} \quad (3)$$

где Q – суточный дебит на ширину галереи b и мощность пласта h при расстоянии между галереями L . Для Тарумовского месторождения можно принять ориентировочно, имея ввиду, что будут работать две пары скважин с общей добычей воды 5000 м³/сутки: $c_{nl}=2,7$; $c_6=4,2$ МДж/м³; $Q=2500$ м³/сутки, $l=1000$ м, $b=1000$ м, $h=3$ м. Время t_1 получается равным 771 сутки или 2,11 лет. Это значит, что 2 года с лишним температура в добываемой воде останется равной первоначальной температуре. Далее начнётся её медленное снижение.

Проследим за температурой добываемой продукции, пользуясь (2), которая для $z=0$ определяет пластовую температуру в зависимости от x при $x=l$ даст температуру T_0 на выходе из галереи. Вводя ещё обозначение (3) и производя ряд манипуляций, имеем для снижения температуры добываемой продукции на забое добычной скважины для снижения температуры

$$\Delta T = T_{nl} - T_0$$

$$\frac{\Delta T}{T_{nl} - T_0} = \operatorname{erfc} \frac{\lambda l}{ac_6 h u \sqrt{t - t_1}} = \operatorname{erfc} \frac{\lambda t_1}{ahc_{nl} \sqrt{t - t_1}} = \operatorname{erfc} \frac{c \sqrt{a^2 t_1}}{c_{nl} h \sqrt{t/t_1 - 1}} \quad (4)$$

Применительно к Тарумовскому месторождению подсчитаем, например, через сколько лет температуры воды на забое добычной галереи снизится до 110°C от первоначальной 190°C, т.е. снижение температуры составит $\Delta T = 80^\circ\text{C}$. Если закачиваемая вода на забое имеет 50°C, то левая часть в (4) составит $80/(190-50)=0,57$. Ему примерно соответствует значение аргумента 0,4. Задача свелась к тому, чтобы подобрать соответствующее значение $t/t_1=n$. Теплоёмкость

горных пород чуть меньше теплоёмкости насыщенного водой пласта и примем их отношение равным значению 0,9. Температуропроводность a^2 зависит от состава пород и колеблется в пределах 20-40 м²/год. Примем его 30 м²/год и $t_1=2,1$ года. Тогда $a^2 t_1=63$ м², а аргумент должен равняться 0,4. Это значит, что радикал равен 6, а число $n=37$. Время допустимого функционирования отбора тепла с кровли и подошвы пласта для циркуляционной системы составит $37 \cdot 2,1=77,7$ лет. Долгая работа при малой мощности пласта обеспечивается извлечением тепла из накрывающих пластов и подстилающих его горных пород.

На рис. 3 показано поведение температуры жидкости на забое добычной галереи во времени для вышеуказанных параметров: $c=0,9c_{nl}$; $h=3$ м; $t_1=2,11$ лет; $a^2=20, 30$ и 40 м²/год.

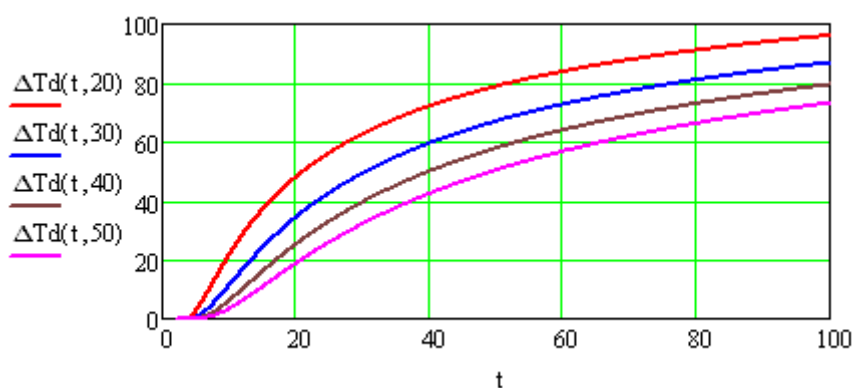


Рис. 3. Графики снижения температуры воды на забое добычной галереи по годам в условиях Тарумовского месторождения глубинных термальных вод.

В работах [1,8] предложен аналог формулы Ловерье для дублета и сдвоенного дублета при двумерной установившейся фильтрации в маломощном однородном пласте. Температурное поле пласта и горных пород определяется формулой [1]

$$\frac{T - T_{nl}}{T_g - T_{nl}} = \operatorname{erfc} \frac{z + 2\lambda \tau / c_g h}{2a \sqrt{t - c_{nl} \tau / c_g}}, \quad (5)$$

Здесь τ представляет собой время, в течение которого фильтрационная «частица» доходит от контура нагнетания до данной точки. Правая часть в (5) равна нулю до прихода температурного возмущения в рассматриваемую точку, т.е. при условии $t \leq c_{nl} \tau / c_g$. В ряде случаев течений время τ может быть заранее определено в декартовых или полярных координатах.

Перепад давления

Связь перепада давления на забоях нагнетательной и добывающей скважин находим с помощью сшивания решений, зачастую применяемого нефтяниками [9]. Течение принимаем осесимметричным вокруг скважин с радиусами контуров $h/2$ и плоскопараллельным течением на расстояние длиной $L - h$ между кругами. Тогда для перепада давления получится формула

$$p_n - p_o = \frac{\mu Q}{kb} \left(\frac{L-h}{h} + \frac{1}{\pi} \ln \frac{h}{2R_c} \right) \approx \frac{\mu QL}{kbh} \quad (6)$$

Для маломощных пластов, при $R_c \ll h \ll L$, формуле (6) существенным оказывается лишь первый член в скобках L/h . Например, при $h=3$ м и $R_c = 0,1$ м член с логарифмом равен $2,7/\pi=0,86$. В скобках будем иметь $L/h + 0,14$ и можно пренебречь вторым слагаемым ввиду малости. Обычная формула для перепада в галерее может быть использована, в силу малости толщины пласта депрессия и репрессия поперек пласта незначительно сказываются на перепаде давления. Для $Q=1250$ м³/сутки, $l=1000$ м, $b=500$ м, $h=3$ м, $\mu=0,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $k=0,5 \cdot 10^{-12}$ м² получим перепад давления между галереями 3,85 МПа, что вполне приемлемо.

Выводы

Для маломощных пластов извлечение тепловой энергии на длительный срок возможно за счёт притока тепла с вышележащих и нижележащих горизонтов. Применение горизонтальных стволов скважин позволит увеличить охват и упростить расчет эксплуатационных параметров.

Литература

1. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. Авт.: Гаджиев А.Г., Курбанов М.К., Суетнов В.В., Каспаров С.А., Гайдаров Г.М., Омаров М.О., Алишаев М.Г., Султанов Ю.И. М.: Недра, 1980. 208 с.
2. Предварительные результаты гидродинамических исследований глубоких геотермальных скважин Тарумовской площади. / Авт.: Саидов А.М., Джабраилов М.О., Рамазанов Ю.М., Курбанов М.К., Гайдаров Г.М., Китайгородский Н.С. В сб. научных трудов «Ресурсы термальных вод Дагестана и оптимизация схем их комплексного освоения» ИПГ Дагфилиала АН СССР, вып. 4. Махачкала, 1985. Стр. 5-19.
3. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.

4. *Ахмедов Г.Я.* Защита геотермальных систем от карбонатных отложений. М.: Научный мир, 2012. 330 с.

5. *Магомедов К.М.* Теоретические основы расчёта геотермальных циркуляционных систем. В сб. научных трудов «Геотермия». М.: Наука, 1991. Стр. 18-26.

6. *Алишаев М.Г.* Моделирование и расчёт в прикладной механике и добыче нефти. Спецкурс для магистров. Махачкала: АЛЕФ, 2015. 288 с.

7. Геотермальная энергия (ресурсы, использование, разработка). М.: Мир, 1975. 354 с.

8. *Алишаев М.Г.* Предельные мощности извлечения тепла сухих горячих горных пород. Известия РАН. Энергетика. № 4. М.: 2012. С. 71-85.

9. *Алишаев М.Г., Розенберг М.Д., Теслюк Е.В.* Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений. - М.: Недра, 1985. 273

УДК 628.162: 621.482

К ВОПРОСУ О ПЕРСПЕКТИВАХ УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНЫХ С ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДОЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И РЕЖИМАХ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

¹ *Ахмедов Г.Я.,* ² *Курбанисмаилова А.С.,*
³ *Эфендиев К.А.,* ³ *Ахмедова Л.М.*

¹ ФГБУН «Институт проблем геотермии» ДНЦ РАН, 367030
Республика Дагестан, Махачкала, пр. И. Шамиля, д. 39-а,
тел.: 8-928-219-38-77, e-mail: gapari@mail.ru

² ФГБУН «Институт геологии» ДНЦ РАН, 367010
Республика Дагестан, Махачкала, ул. Ярагского, 75,
тел.: 8-928-219-38-77,

³ ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический
университет»; Махачкала, Россия 367015, пр-т И. Шамиля, 70а;

В статье рассматриваются вопросы целесообразности утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов с невысоким газовым фактором, а также перспективные направления эксплуатации энергетических систем в режиме без солеотложения

Ключевые слова: геотермальная вода, карбонат кальция, декарбонизация, утилизация, сопутствующие горючие газы

За последние десятилетия в мире возрос интерес к альтернативным источникам возобновляемой в природе энергии: солнечной, геотермальной, ветровой и др. Надо отметить, что этот интерес вызван не только по ежегодному росту цен на традиционные виды топлива (нефть, уголь, газ) и прогнозными данными по истощению в обозримом будущем их запасов. Он вызван также необходимостью решения вопросов защиты окружающей среды от загрязнения и возможных техногенных катастроф. По этим причинам во многих странах мира ориентируются на рациональное сочетание традиционных источников энергии с возобновляемыми. При этом среди возобновляемых источников энергии глубинное тепло Земли занимает не последнее место. Достаточно назвать такие страны как Исландия, Филиппины, Новая Зеландия, Индонезия, США, Италия и др., где имеются колоссальные тепловые ресурсы, залегающие сравнительно в неглубоких пластах земной коры.

Из известных в мире типов месторождений глубинного тепла Земли (гидротермы, парогидротермы, термоаномальные и петрогеотермальные зоны) на сегодняшний день только гидротермы парогидротермы используются для получения электрической (150 °С и более) и тепловой (30 - 150°С) энергии. В России разведано более 60 гидротермальных месторождений с температурой воды от 40 до 250°С, залегающих на глубинах до 3000 м. Расчеты показывают, что прогнозные запасы этих месторождений составляют 21-22 млн. м³/сут., что соответствует сжиганию около 40 млн. т у.т. в год [1].

В зависимости от условий формирования, а также химического и газового состава геотермальные воды разделяют на: углекислые; сероводородные; азотные; сероводородно-углекислые; азотно-углекислые; метановые и азотно-метановые. Геотермальные воды Кавказа относят к метановым. В России метановые воды распространены также в нефтегазоносных артезианских бассейнах Русской и Сибирской платформ, Западно-Сибирской низменности, на Сахалине и в ряде других районов [2,3]. Их минерализация варьирует в пределах от единиц до 400 г/л. По составу они подразделяются на гидрокарбонатно – хлоридные, хлоридно – натриевые и гидрокарбонатно – натриевые. Геотермальные метановые воды встречаются также азотно-метановые и сероводородно-метановые. Химический состав этих вод представлен, в основном, ионами: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻,

SO_4^{2-} , с преимущественным содержанием ионов Na^+ и Cl^- . В газовом составе преобладает метан CH_4 , CO_2 , N_2 и H_2S . При использовании этих вод в оборудовании геотермальных систем наблюдаются отложения, в основном, малорастворимой соли CaCO_3 .

По степени изученности растворенных газов в водах геотермальных месторождений в нашей стране Предкавказье занимает особое место. Здесь в течение нескольких десятков лет проводились отборы проб воды в скважинах, пробуренных на поиски нефти и газа. Исследования, проводимые на разных скважинах в течение ряда лет, показали, что в составе вод кумского горизонта (глубина залегания 1300 – 1400 м с чередованием алевролитов, содержащих газ) преобладает метан (70-90%). Тяжелые углеводороды составляют, в среднем, 2,6-9,5 %. Углекислого газа содержится 3-6 %, азота 1-4 %. В зависимости от глубин газовые факторы составляют от 1 до 5 $\text{м}^3/\text{м}^3$. На больших глубинах (4000м и более) предполагается наличие газодняных смесей с высокими газовыми факторами [4]. Газовый фактор скважин Северного Кавказа, в среднем, составляет 1÷3 $\text{м}^3/\text{м}^3$. Ниже в таблице, для примера, представлены данные по химическому и газовому составу вод некоторых скважин месторождений Махачкала-Тернаир и Кизляр (Республика Дагестан) с горизонта чокрак (глубина залегания от 1900 до 3000м).

Таблица

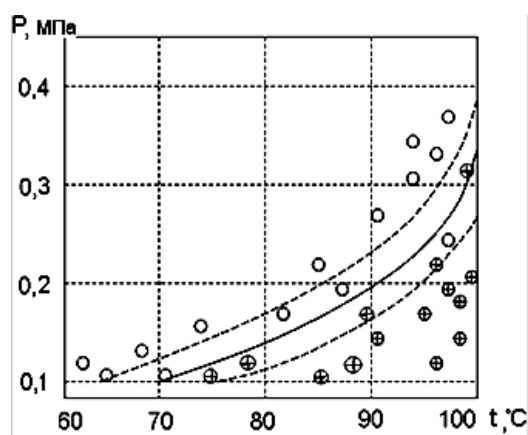
**Исходные значения величин, входящих в компонентный состав вод некоторых скважин месторождений
Кизляр и Махачкала - Тернаир**

Компонента	Скважина №						
	3Т	4Т	5Т	17Т	19Т	27Т	28Т
	Концентрация, мг/л						
Na^+	2260	5800	2540	2420	5240	8640	8820
Ca^{+2}	160	170	50	28	540	104	95
Mg^{+2}	40	47	11	17	127	82	40
Cl^-	3550	8870	3030	3010	9040	12800	12900
HCO_3^-	390	720	1070	1080	390	1450	1700
SO_4^{-2}	150	125	180	270	200	143	120
CO_3^{-2}	-	-	-	-	-	-	-
Минерализация	6580	15800	6950	6830	15540	23220	23650
Температура воды в устье, °С	103	101	103	100	100	100	100

Газосодержание, $\text{м}^3/\text{м}^3$	1,2	1,4	1,1	1	1	1	1,2
CO_2 , %	18	21	14	12	14	13	17
N_2+CH_4 , %	82	79	86	83	84	87	83

Попытки частичной утилизации попутных горючих газов из метановых вод при газовом факторе менее $2\div 3 \text{ м}^3/\text{м}^3$ на практике наталкиваются на проблемы неоправданных расходов их синтеза, сушки, сбора и т.д. По этой причине газ, освобожденный из воды скважин с газовым фактором менее $2\div 3 \text{ м}^3/\text{м}^3$, сжигается на факеле, который в случае большой концентрации углекислого газа, а также азота в общей смеси газов горит нестабильно. По скромным подсчетам (проведенным на основе газового анализа и дебита скважины) выход метана на приведенных выше скважинах составляет, в среднем, около $1000\div 2000 \text{ м}^3/\text{сут.}$

С другой стороны, попытки извлечения максимального количества попутных газов из геотермальных вод приводят к дополнительным затратам, связанным с предотвращением твердых отложений на поверхности эксплуатируемого оборудования. Причина - нарушение химического равновесия между растворенными в воде компонентами. В частности, уменьшение парциального давления CO_2 одновременно с уменьшением общего давления в системе приводит к нарушению карбонатно-кальциевого равновесия в растворе воды и осаждению твердой фазы CaCO_3 на поверхности оборудования[5]. Особенно остро ощущается эта проблема при использовании высокопотенциальных геотермальных вод (при температуре воды выше $120\div 150^\circ\text{C}$). Для предотвращения карбонатных отложений в оборудовании геотер-



**Рис. 1. Примерное сочетание
Равновесных значений давления
и температуры для вод
геотермальных месторождений
Кизляри Махачкала - Тернаир
с горизонта чокрак
(Республика Дагестан)**

мальных систем в этом случае приходится поддерживать высокое давление как, к примеру, на месторождениях Каясулав Ставропольском крае (2МПа), Тарумовская площадь в Республике Дагестан (10 МПа), что, в общем, снижает эффективность использования геотермальных скважин.

В то же время, практика показывает, что частичное решение этой задачи возможно

путем подбора режимов эксплуатации теплоэнергетического оборудования [6,7]. При этом эксплуатацию оборудования можно осуществлять в следующих вариантах:

- при уменьшении концентрации углекислого газа в воде в ходе снижения общего давления в системе;
- при принудительной декарбонизации воды в процессе подготовки к использованию;
- за счет использования новых технических и технологических решений.

При этом необходимо придерживаться равновесных параметров воды используемых скважин [7], а также учитывать растворимость газов в воде.

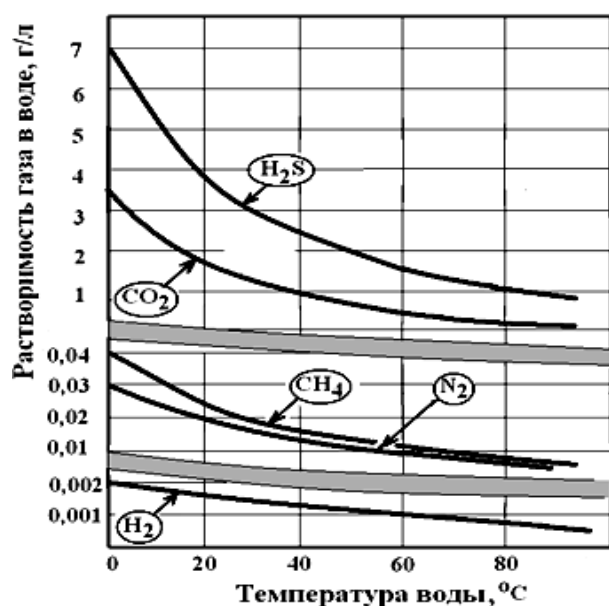


Рис.2. Растворимость некоторых газов с температурой при давлении 0,1 МПа

порядка выше по сравнению с ними. Данное свойство газов можно использовать для их разделения по мере уменьшения общего давления в оборудовании над раствором. Такой ход процесса позволяет разрабатывать геотермальные установки для частичной реализации варианта эксплуатации геотермальных систем с утилизацией попутных горючих газов. На рис.3 представлена схема энергетической установки по утилизации тепловой энергии геотермальных вод и попутных с ними горючих газов.

Путем снижения общего давления (не ниже уровня равновесной линии насыщения воды CaCO_3 согласно рис.1) в дегазаторе 2 и сепараторе 3 можно частично утилизировать H_2 и CH_4 . Контроль солевых отложений в оборудовании можно производить, как показала практи-

На рис.1 представлено примерное сочетание давления и температуры вод скважин месторождений Кизляр и Махачкала-Тернаир, при которых вода не растворяет и не выделяет твердый CaCO_3 . Для оценки возможности утилизации газов при снижении давления до 0,1 МПа на рис.2 дается также и растворимость некоторых газов в воде с температурой. Как видно из рис.2, наименьшую растворимость имеют H_2 , CH_4 и N_2 , в то время, как CO_2 и H_2S имеют растворимость на два

ка, по методикам, представленным в работах [8, 9]. В результате снижения давления до, примерно, 0,1 МПа на выходе из теплообменников 7 и 8 в емкости 9 можно утилизировать и оставшийся горючий газ при температуре воды 30 - 45 °С. Однако, сравнивая растворимость газа при разных температурах (рис.2) и учитывая закон Генри, можно сделать вывод, что полностью утилизировать попутные горючие газы в этих устройствах невозможно.

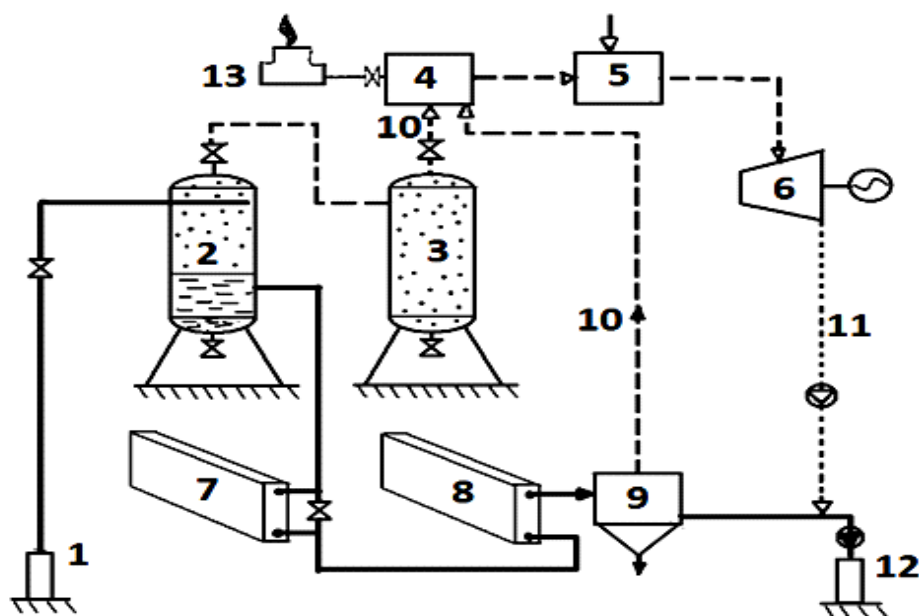


Рис.3. Геотермальная система по утилизации теплоты и попутных горючих газов среднетенциальных геотермальных вод:

1 и 12 - добычная и нагнетательная скважины; 2 - дегазатор;
3 - сепаратор; 4 - резервуар для сбора горючих газов;
5 и 6 - компрессор и газовая турбина; 7, 8 - теплообменники
отопления и горячей воды; 9 - емкость для отстоя отработанной
воды и дополнительного сбора горючего газа, 10 - подача горючего
газа в сборную емкость; 11 - подача CO₂ обратно в пласт;
13 - аварийный сброс на свечу

При вынужденной декарбонизации воды с использованием затравочных кристаллов [10, 11, 12, 13] имеется возможность более эффективно утилизировать горючие газы (рис.4). При температуре 100°С и давлении 0,1 МПа газы имеют наименьшую растворимость, что создает условия для максимального выхода их из воды. Из дегазатора 2 газы проходят через конденсатор 5 к потребителю 6, освободившись от паров воды. А геотермальная вода, после обработки затравочными кристаллами в дегазаторе 2, подается через отстойник 3 в теплообменник 10, во второй контур которого поступает предварительно по-

[illegible]

1 и 9 – добычная и нагнетательная скважины; 2 - дегазатор;
3- отстойник; 4, 7 – насосы; 5- конденсатор; 6 и 10 – потребители
газа и тепловой энергии геотермальной воды; 8 – линия подачи
CO₂ в скважину

Примерный расчет выхода метана из геотермальной воды горизонта чокрак на скважинахг. Кизляра и Махачкалы показывает, что в варианте эксплуатации энергетического оборудования по схеме на рис. 4 можно утилизировать метан в 1,3 раза больше, чем при других вариантах. Исходя из данных, полученных Пятигорским НИИ курортологии и физиотерапии, по анализу газового состава в последнем варианте на одной скважине при дебите геотермальной воды около 3000 м³/сут можно получить, ориентировочно, около 1500 м³ метана в сутки [7].

Наличие на территории России большого потенциала ресурсов гидротермальных месторождений с газовым фактором $1 \div 3 \text{ м}^3/\text{м}^3$ требует разработки новых технических и технологических решений для их эффективного использования. При решении вопросов использования теплового потенциала геотермальных вод вместе с утилизацией

попутных с ними горючих газов целесообразно, как показали исследования, учитывать особенности эксплуатации энергетического оборудования геотермальных систем в режиме без солеотложения. Это использование метода затравочных кристаллов, учет равновесных параметров растворов геотермальных вод, неразрушающий контроль твердых отложений на поверхности оборудования, основанный на определении электрического сопротивления раствора воды и отложений, очистка и закачка отработанных вод обратно в водоносный горизонт вместе с продуктами сгорания попутных газов.

Литература

1. Бранчугов В. К., Гаврилов Е. И., Гарипов В. З., Козловский Е. А., Краев А. Г., Литвиненко В. С. и др. Минерально-сырьевая база топливно-энергетического комплекса России. Состояние и прогноз. - М.: Институт геолого-экономических проблем, 2004.- 548 с.
2. Геотермальное теплоснабжение жилых и общественных зданий и сооружений. ВСН 56-87.Нормы проектирования. – М.: Стройиздат, 1989. – 50 с.
3. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем от карбонатных отложений. М.: Научный мир, 2012.- 330 с.
4. Б. П. Акулинчев, А. С.Панченко, М. Ф. Пугачева. Водорастворенные газы Предкавказья и проблемы их использования в народном хозяйстве //Ресурсы нетрадиционного газового сырья и проблемы его освоения. Ленинград, 1990 г. С. 138-144.
5. Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах//Альтернативная энергетика и экология.-2010.- № 11.- С. 81- 86.
6. Ахмедов Г. Я. Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения / //Промышленная энергетика.- 2010.- №4.- С.54-59.
7. Ахмедов Г.Я. К вопросу об эксплуатации энергетических систем в условиях декарбонизации геотермальных вод //Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2013. № 28. С. 63-69.
8. Ахмедов Г.Я. Измерение толщины солеотложения в геотермальных системах //Ползуновскийвестник.- 2011.- № 3/1.- С. 175 – 178.

9. Ахмедов Г. Я. О некоторых методах контроля солеотложения в геотермальной энергетике//Промышленная энергетика.- 2010.- № 6.- С. 58-62.

10. Ахмедов Г.Я.Повышение эффективности использования геотермальной воды для горячего водоснабжения//Водоснабжение и санитарная техника.-2010.- № 2.- С. 18-23.

11. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений //Энергосбережение и водоподготовка.- 2010.- № 6.- С. 18-21.

12. Ахмедов Г.Я. Стабилизационная обработка геотермальных вод //Водоснабжение и санитарная техника.-2010.- № 6.- С. 33-38.

13. Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я. Исследование метода предотвращения отложений солей в геотермальных системах путем рециркуляции затравочных частиц// Промышленная энергетика.- 1986.- №11.- С. 41-43.

УДК 628.162

РАБОТА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ В РЕЖИМЕ БЕЗ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ

Ахмедов Г.Я.

*Дагестанский государственный технический университет
Махачкала, Россия; 367015, пр. И.Шамиля, 70*

В статье рассматриваются вопросы эксплуатации геотермальных систем теплоснабжения и отопления в режиме без карбонатных отложений. Установлены режимы эксплуатации трубчатых теплообменников без солеотложения с учетом температуры стенок теплообмена, гидродинамики потока воды в теплообменниках, а также равновесных значений давления и температуры воды в них

Ключевые слова: *геотермальная вода, карбонат кальция, декарбонизация, утилизация, сопутствующие горючие газы*

Геотермальное теплоснабжение является достаточно хорошо освоенной технологией. Имеется опыт теплоснабжения малых городов, поселков, тепличных комплексов и т.п. с использованием геотермального тепла, прежде всего, на Камчатке, Курилах и Северном Кавказе. Как перспективные для внедрения геотермального теплоснабжения

рассматриваются Омская и Тюменская области, западная часть Новосибирской области и северная часть Томской области. На Северном Кавказе хорошо изучены геотермальные месторождения с температурой в резервуаре от 70 до 180 °С, которые находятся на глубине от 300 до 5 000 м. Здесь уже в течение длительного времени используется геотермальная вода для теплоснабжения и горячего водоснабжения. На Северном Кавказе около 500 тыс. чел. используют геотермальное водоснабжение. В Дагестане в год добывается более 6 млн. м³ геотермальной воды.

Основные проблемы геотермального теплоснабжения связаны с солеотложением и коррозионной стойкостью материалов и оборудования, работающих в условиях агрессивной среды. Наличие свободных агрессивных газов (H₂S, CO₂ и др.) вызывает интенсивную общую и язвенную коррозию низко- и высоколегированной стали. В этой связи представляет большой практический интерес внедрение двухконтурных систем теплоснабжения с использованием эффективного и коррозионно-стойкого современного теплообменного оборудования, изготавливаемого, в частности из титановых сплавов. Такие теплообменники и модульные установки геотермального теплоснабжения тепловой мощностью от 6 до 20 МВт разработаны и выпускаются, например, Калужским турбинным заводом. Однако, в настоящее время такие теплообменники пока не получили широкого распространения в связи с высокой стоимостью. Сравнение эффективности различных типов теплообменного оборудования для геотермальной энергетики дается в работе [1]. Согласно этим исследованиям использование тех или иных видов теплообменников зависит от условий их эксплуатации. На сегодняшний день в геотермальном тепловодоснабжении традиционно используют кожухотрубные теплообменники отечественного производства, например, теплообменники Энергомеханического завода «Промэнерго» г. Покрова Владимирской области. Такие теплообменники превосходят пластинчатые теплообменники, в том числе и зарубежного производства, по более высокому сроку службы, доступной цене, выдерживанию больших перепадов и резких скачков давлений и температур, хотя и уступают им в теплообменных и массогабаритных характеристиках.

Опыт эксплуатации геотермальных энергетических установок свидетельствует о том, что снижение надежности оборудования обусловлено, главным образом, разрушением конструкционных материалов под действием геотермального теплоносителя и образованием твердых отложений в элементах технологических схем, около поло-

вины всех повреждений вызвано коррозией и примерно пятая часть отложениями солей [2]. При нарушении карбонатно-кальциевого равновесия из раствора геотермальной воды выделяется твердая фаза карбоната кальция. Образование небольшого ($1 \div 4$ мм) слоя отложений на поверхности теплообмена резко ухудшают теплообменные процессы, снижая коэффициент теплопередачи.

Все стандартные кожухотрубные теплообменники для нужд отопления и горячего водоснабжения ориентированы на латунную трубку с наружным диаметром 16 мм и внутренним диаметром 14 мм. Латунь слабо корродирует в среде котловой и сетевой воды, а большой внутренний диаметр трубки увеличивает жесткость трубы и облегчает механическую очистку трубного пространства. В перспективе в более агрессивных средах (например, геотермальные воды с высоким содержанием солей и газов H_2S , CO_2 и др.) можно использовать нержавеющую сталь аустенитного класса 08...12X18H10T, которая за исключением особых случаев практически не корродирует и обладает низкой адгезией к взвешенным частицам и кристаллам накипи. По этой причине рынок производителей трубок для теплообменников на сегодняшний день ориентирован на замену латуни нержавеющей сталью. Стремление избавиться в конструкции теплообменника от коррозионных деталей также ориентирует производителей на выбор для трубных решеток, фланцев, перегородок, корпусов и патрубков аппарата сталь 12X18H10T и способ закрепления труб в трубных решетках – сваркой в среде аргона. Такой же способ, обеспечивающий высокую прочность и герметичность, используется и для других постоянных соединений теплообменных аппаратов [3-5]. В связи с этим, необходимо отметить, что, если в перспективе коррозию оборудования можно предотвратить подбором материала, то отложение солей идет практически на любой поверхности. Поэтому решение вопроса предотвращения отложения солей в геотермальных системах на сегодняшний день остается проблемой весьма актуальной.

Для оценки эффективности использования кожухотрубных теплообменников в геотермальном тепловодоснабжении при возможных процессах солеотложения и коррозии была собрана экспериментальная установка в виде теплообменника типа «труба в трубе», имитирующая трубку кожухотрубного теплообменника.

Трубопровод из нержавеющей стали длиной 1,85 м, внутренний диаметр которого 16 мм, а наружный - 20 мм, заключен в стальной трубопровод такой же длины с внутренним диаметром 27 мм. Теплообменник изолирован от наружного воздуха слоем губчатого мате-

риала. По внутреннему трубопроводу пропусклась геотермальная вода скважины 27Т (г. Махачкала) с начальной температурой 99 - 100°C, по наружной – холодная вода (8 – 9 °C) из городского магистрального водопровода. В ходе эксперимента перепад давления по длине данного теплообменника составлял $0,005 \div 0,012$ МПа. Это же давление было избыточным относительно атмосферного на входе теплообменника.

Одновременно, данная модель теплообменника является подобием внутрискважинных теплообменников типа «труба в трубе», в перспективе планирующихся устанавливать в верхних частях добычных или нагнетательных геотермальных скважин. Они проще в исполнении, надежны в эксплуатации, капитальные затраты, связанные с их обустройством, не превышают затрат по изготовлению кожухотрубных теплообменников [6-7]. Исследования, проведенные на данной экспериментальной модели, могут быть использованы для расчета и эксплуатации вышеуказанных теплообменников.

Исходя из экспериментальных и расчетных данных по теплообмену для данной модели теплообменника исследована зависимость коэффициента теплопередачи от гидродинамики потока теплоносителей и толщины отложений на теплообменной поверхности, а также определены условия эксплуатации его в режиме без солеотложений и при минимальной коррозии оборудования.

При отсутствии вторичного теплоносителя – водопроводной воды отложения карбоната кальция равномерно распределены вдоль всей внутренней поверхности внутренней трубы теплообменника. С теплообменом, то есть при наличии вторичного теплоносителя, проходящего противотоком через второй контур теплообменника, отложения распределяются неравномерно. В начале теплообменной поверхности, при высокой температуре геотермальной воды, отложения толще, далее толщина отложений уменьшается и в конце отложения отсутствуют. Такое распределение толщины отложений связано с различными параметрами первичного теплоносителя вдоль трубы.

Как известно, растворимость углекислого газа CO_2 в воде зависит от температуры воды и парциального давления в ней. А это, свою очередь, влияет на растворимость карбоната кальция CaCO_3 , который в растворе находится в виде хорошо растворимой соли бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. При концентрации CO_2 в растворе геотермальной воды выше равновесного значения идет процесс растворения твердой фазы CaCO_3 , а при значениях концентрации CO_2 ниже равновесного значения идет выделение из раствора твердой фазы CaCO_3 . При этом,

чем ниже концентрация CO_2 , тем выше пересыщение раствора по CaCO_3 и тем больше скорость выделения его из раствора в твердой фазе. В работе [8] приводятся результаты исследования раствора геотермальной воды скважины 27Т на склонность его к выделению или растворению твердой фазы CaCO_3 при различных параметрах общего давления P в оборудовании и температуры T раствора данной воды. На рис.1 показаны (сплошная линия) равновесные значения давления и температуры геотермальной воды скважины 27Т, при которых вода не выделяет и не растворяет карбонат кальция.

В точках, расположенных ниже равновесной линии отложения будут идти тем интенсивнее, чем дальше они будут от этой линии. Например, при значениях P и T , соответствующих нижней штриховой линии (см. рис.1), отложения будут идти со скоростью, примерно, 0,1 мм/сутки. Значения P и T , соответствующие верхней штриховой линии, - рекомендуемые при эксплуатации геотермального оборудования с целью исключения интенсивной коррозии его. Из рис.1 видно, что на линии **A** (при отсутствии теплообмена) условия кристаллизации по всей длине теплообменной поверхности примерно одинаковые, а на линии **B** (в присутствии вторичного теплоносителя) условия кристаллизации меняются с изменением температуры. Этим объясняется наличие равномерного слоя отложений на теплообменной поверхности при отсутствии вторичного теплоносителя и наличие отложений в начале тепло обменной поверхности и отсутствие их в конце в присутствии вторичного теплоносителя.

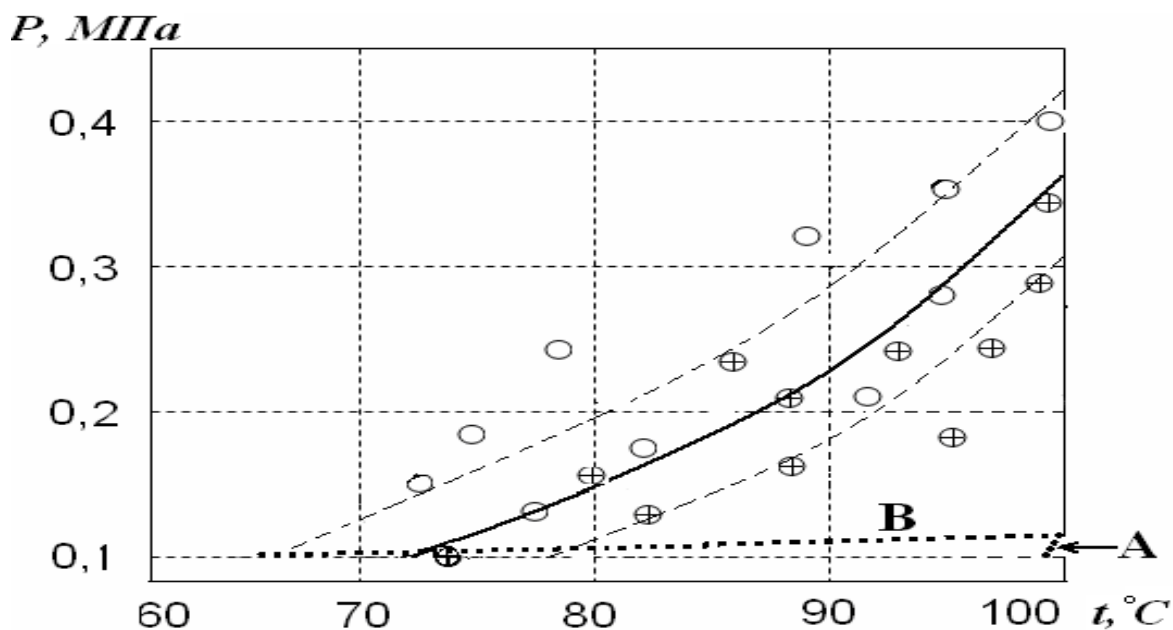


Рис.1. Равновесные значения давления и температуры

для воды скважины 27Т

На рис.2а дается распределение температуры геотермальной (верхняя часть рисунка) и водопродной(нижняя часть рисунка) воды подлине исследуемого теплообменника при движении теплоносителей противотоком. Из рисунка видно, что в отсутствие отложений (линия 1) температура геотермальной воды в конце теплообменной поверхности падает ниже 80 °С.

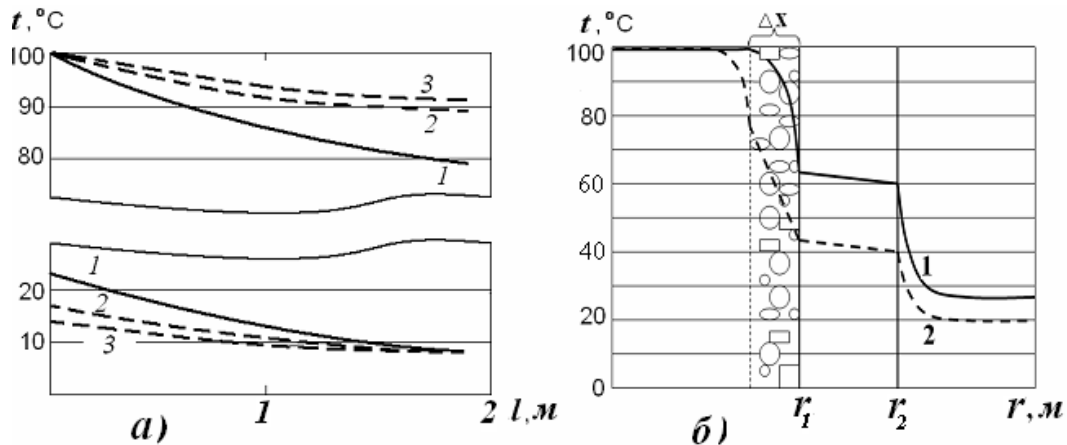


Рис. 2. Распределение температуры в теплообменнике:
а) - геотермальной и водопродной воды вдоль трубы;
б) - в окрестности стенки внутренней трубы в начале теплообменной поверхности

Однако, необходимо учесть, что температура теплообменной стенки, на которой осуществляется процесс кристаллизации, еще ниже и вычисляется (при условии $r_2/r_1 < 2$) по формуле [9]:

$$t_{ct} = t_{ж1} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{t_{ж1} - t_{ж2}}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_{отл}}{\lambda_{отл}} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (1)$$

где $t_{ж1}$ и $t_{ж2}$ - температура геотермальной и водопродной воды соответственно, $^\circ\text{C}$; r_1 и r_2 - внутренний и внешний радиус теплообменной поверхности, м; α_1 и α_2 - коэффициент теплоотдачи с внутренней и внешней поверхности теплообмена, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$; δ - толщина теплообменной стенки, м; λ - теплопроводность стенки, $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$; $\delta_{отл}$ - толщина отложений на теплообменной стенке, м; $\lambda_{отл}$ - теплопроводность отложений, $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$.

Коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2 для теплоносителей, движущихся в трубах, найдены из формулы $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$, где d - характерный

размер трубопровода. При этом, расчет числа Нуссельта Nu при движении теплоносителя внутри трубы для турбулентного режима ($Re > 10000$) производился по формуле [10]

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}, \quad (2)$$

а в кольцевом канале ($2300 < Re < 10000$)-

$$Nu = 0,029 Re^{0,8} Pr^{0,43} \quad (3)$$

Расчет показывает, что температура стенки со стороны геотермальной воды в отсутствие отложений составляет $65 \div 70$ °С в начале и $45 \div 50$ °С в конце теплообменной поверхности. Давление в воде в начале теплообменной поверхности, при этом, составляет 0,11 МПа. При этих параметрах воды скважины 27 Т, согласно графику равновесных значений давления и температуры, отложение солей не должно наблюдаться (см. рис.1). Но, тем не менее, отложение солей идет в первой половине теплообменной поверхности. Для наглядности картины образования отложений на рис.2б показано распределение температуры в окрестности стенки внутренней трубы, разделяющей геотермальную и водопроводную воду. Распределение дается для чистой стенки (линия 1) и стенки с отложениями карбоната кальция некоторой толщины Δx (линия 2). Как видно из рисунка в присутствии отложений температура поверхности слоя отложений выше, чем температура чистой стенки в начале теплообменной поверхности со стороны геотермальной воды. Механизм формирования отложений предполагается следующим. При нарушении карбонатно-кальциевого равновесия (при температуре воды $90 \div 100$ °С и давлении около 0,11 МПа) в толще геотермальной воды в начале теплообменной поверхности образуются частицы коллоидной взвеси. При этом, вероятность образования твердой фазы непосредственно на поверхности стенки с температурой ниже 70 °С (рис.2б, линия 1) меньше, т.к. в данном случае параметры P и T раствора геотермальной воды вблизи теплообменной поверхности находятся выше равновесной линии (см. рис.1). В то же время, частицы взвеси, попадая в ламинарный подслой около теплообменной стенки, цепляются за неровности на поверхности данной стенки и оседают на ней. Создается некоторый слой частиц (размером менее 1 мкм), омываемый раствором геотермальной воды с температурой, превышающей 70 °С, при которой раствор геотермальной воды уже пересыщен по карбонату кальция. В этом случае частицы слоя скрепляются посредством кристаллизации молекул карбоната кальция в мономерной форме и не смываются потоком воды. С ростом слоя отложений температура его поверхности растет и процесс кристалли-

зации интенсифицируется. Отсутствие отложений в конце теплообменной поверхности объясняется тем, что в этой части трубы температура геотермальной воды в потоке снижается до уровня равновесных значений и ниже. При этом, осевший в ламинарном подслое на теплообменной стенке и не скрепленный кристаллизацией карбоната кальция в мономерной форме слой частиц смывается потоком воды. При толщине отложений в 0,5 мм (линия 2, рис.2а, верхняя часть) и 1 мм (линия 3, рис.2а, верхняя часть) на теплообменной поверхности процесс кристаллизации интенсифицируется по всей длине, т.к. температура стенки в первом контуре повышается и, судя по графику равновесных параметров (рис.1), состояние раствора геотермальной воды в этом случае находится ниже равновесной линии.

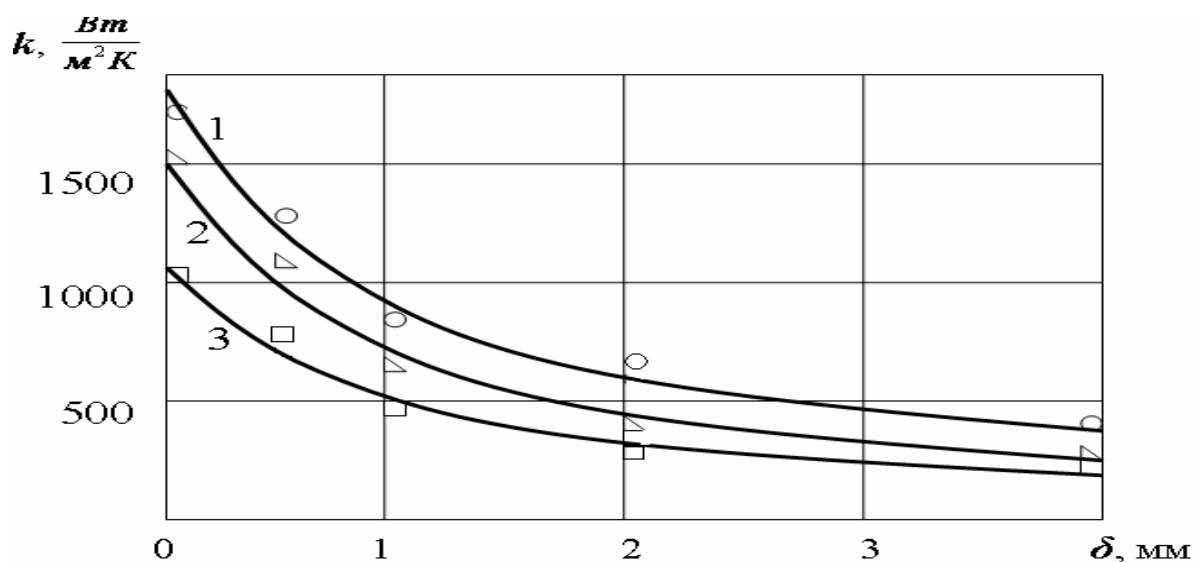


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопередачи k от толщины отложений при различных числах Re :

1 – $(6 \div 7) \times 10^4$ и $(4 \div 5) \times 10^3$; 2 – $(3 \div 4) \times 10^4$ и $(2 \div 3) \times 10^3$;
3 – $(2 \div 2,5) \times 10^4$ и $(1,5 \div 2,5) \times 10^3$ соответственно для первого и второго контура теплообменника

Таким образом, в ходе исследований было установлено, что по мере роста слоя отложений карбоната кальция скорость его кристаллизации на теплообменной поверхности увеличивается в виду ухудшения процесса теплообмена и увеличения температуры стенок теплообменной поверхности.

Коэффициент теплопередачи k получен исходя из уравнения теплового баланса в теплообменнике между геотермальной водой в пер-

вом контуре и водой из городского магистрального водопровода во втором контуре

$$Q^I = c G^I \Delta t^I, \text{ либо } Q^II = c G^II \Delta t^II \quad (4)$$

и уравнения для определения теплового потока через теплообменную поверхность,

$$Q = k F \Delta t_{cp}, \quad (5)$$

где Q^I - количество тепла, передаваемое в единицу времени геотермальной водой, Вт; Q^II - количество тепла, принимаемое в единицу времени холодной водой, Вт; c - удельная теплоемкость воды, Дж/кг·К; G^I - расход геотермальной воды, кг/с; G^II - расход холодной воды, кг/с; F - площадь теплообменной поверхности, м²; Δt^I - охлаждение геотермальной воды, °С; Δt^II - нагревание холодной воды, °С; Δt_{cp} - температурный напор, °С, определяемый как

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\delta} - \Delta t_{\text{м}}}{2,3 \lg \frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_{\text{м}}}} \quad (6)$$

здесь Δt_{δ} - максимальное значение перепада температур между геотермальной водой и водой из магистрального водопровода, а $\Delta t_{\text{м}}$ - минимальное значение.

На рис.3 показана зависимость коэффициента теплопередачи k от толщины отложений при различных числах Рейнольдса Re : 1 - $(6 \div 7) \times 10^4$ и $(4 \div 5) \times 10^3$; 2 - $(3 \div 4) \times 10^4$ и $(2 \div 3) \times 10^3$; 3- $(2 \div 2,5) \times 10^4$ и $(1,5 \div 2,5) \times 10^3$ соответственно для первого и второго контура теплообменника. Аналогичные значения числа Рейнольдса в разных режимах соответствуют и для кожухотрубного теплообменника, использующегося для отопления жилых домов на скважине 27Т (6 секций по 4м, количество латунных трубок 151 с внутренним диаметром 14 мм). Расход геотермальной воды по теплообменнику составлял 1000 м³/сут.

Как видно из рисунка, при толщине отложений в 1мм коэффициент теплопередачи k уменьшается вдвое, а при толщине отложений в 4 мм - в 5 ÷ 6 раз. При этом, в отсутствие отложений увеличение числа Рейнольдса в теплообменнике в 3 раза приводит к увеличению коэффициента теплопередачи на 700 Вт/м²·К, а при толщине отложений в 4 мм увеличение коэффициента k составляет менее 200 Вт/м²·К (сравните показания линий 1,2,3 при отсутствии отложений и их же показания при толщине отложений в 4 мм). В масштабах кожухотрубного тепло-

обменника при толщине отложений в 4 мм потери тепла составляют, например, для скважины 27 Т более $2 \div 3$ МВт тепловой мощности.

Гидравлическое сопротивление кожухотрубного теплообменника складывается из потерь на преодоление сопротивления на линейное трение и на преодоление местных сопротивлений

$$\Delta p = \Delta p_{тр} + \Delta p_{мс} = \left(\lambda \frac{l}{d} + \sum \xi \right) \frac{v^2 \rho}{2}, \quad (7)$$

где λ —коэффициент гидравлического трения; l и d — длина и диаметр трубы, м; ξ —коэффициент местного сопротивления; v — скорость воды в трубе, м/с; ρ —плотность воды, кг/м³.

Расчет показывает, что падение давления вдоль секций (от 2-х до 8) у кожухотрубного теплообменника составляет, в зависимости от скорости потока теплоносителя и количества секций, от 0,05 до 0,3 МПа. При этом, местные потери на одной точке не превышают 0,002 МПа, что составляет менее 1/20 части от общего перепада давления в теплообменнике. Тогда, в среднем, падение давления по длине теплообменника с небольшими погрешностями можно принять линейным. На графике равновесных параметров давления и температуры геотермальной воды теплообменник можно представить в виде прямой трубки с фиксированной длиной (см. рис.4). При этом, известная длина теплообменника может быть растянута на графике согласно падению давления и температуры в нем. В этом случае каждая точка теплообменника по его длине будет расположена в определенном месте относительно равновесных параметров P и T , что обеспечивает хорошую графическую наглядность режима работы теплообменника. Как было сказано выше, эксплуатация теплообменников в режиме без солеотложения связана с поддержанием в них равновесных значений давления и температуры геотермальной воды. Сравнивая равновесные параметры воды с линией теплообменника, можно выбрать режим работы теплообменника на любой скважине. Для примера на рис.4 показана работа кожухотрубного теплообменника, использующегося на скважине 27 Т для отопления, в 3-х режимах. Длина теплообменника соответствует длине 6 секций по 4м каждая и плюс соединительные патрубки и колена. В режиме 1 теплообменник работает в условиях агрессивной среды, то есть при наличии агрессивной углекислоты, вызывающей усиленную коррозию обычной стали и латуни. При этом отложения карбоната кальция отсутствуют. В режиме 2 условия работы теплообменника оптимальные: минимальная скорость коррозии и отсутствие отложений. В режиме 3 воз-

можны отложения карбоната кальция в начале теплообменной поверхности.

Таким образом, имея график равновесных параметров воды геотермальной скважины и график использования тепловой энергии воды для горячего водоснабжения и отопления, можно выбрать режим эксплуатации теплообменников, при которых исключается отложение твердой фазы карбоната кальция и, при этом, коррозия оборудования будет минимальной.

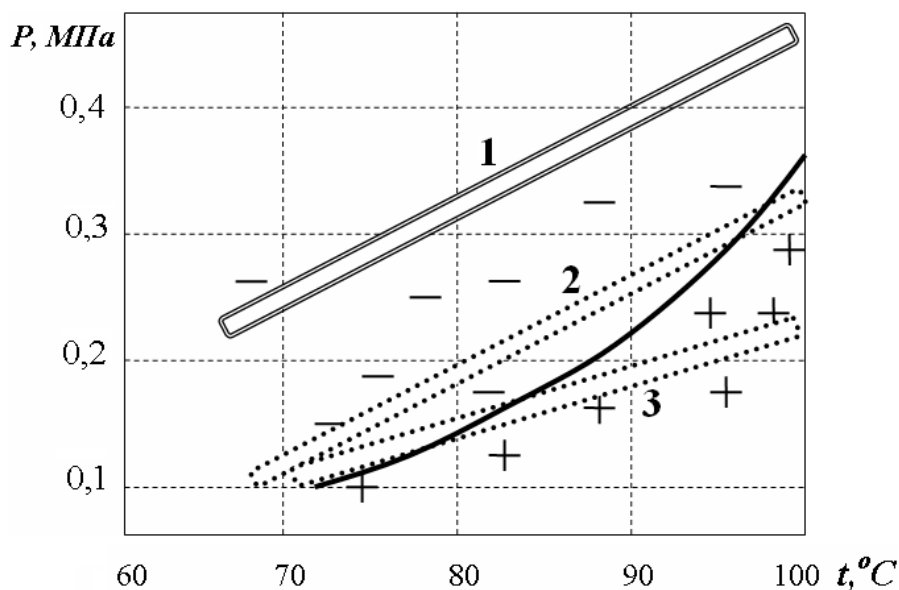


Рис. 4. Эксплуатация теплообменника на геотермальной скважине в различных режимах

Литература

1. Шве́ц М.Ю. Исследование эффективности использования различных типов теплообменного оборудования для геотермальной энергетики//Відновлювана енергетика. № 3. – 2007. – С. 12–15.
2. Семенов В.Н. Исследование поведения примесей многокомпонентного теплоносителя в тракте геотермальной электростанции // Теплоэнергетика. - №3.- 2006.- С. 17 – 22.
3. «Кожухотрубные теплообменные аппараты конца XX века», Барон В.Г., «Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», Одесса, 2000г., №2(5), стр. 34–36.
4. «Теплообменные аппараты типа ТТАИ и специфические особенности индивидуальных тепловых пунктов», Барон В.Г., «Новости теплоснабжения», М., 2000 г., октябрь, стр. 24–27.
5. «Тонкостенные теплообменные интенсифицированные аппараты — альтернатива пластинчатым теплообменникам», Барон В.Г.,

«Теплоэнергоэффективные технологии», Санкт-Петербург, 2003г., № 4, стр.52–55.

6. Алхасов А.Б. Способ одновременно-раздельной эксплуатации двух термоводоносных пластов / Патент RU 2 105 351 C1 РФ // Открытия. Изобретения. 1998. №5

7. Алхасов А.Б. Технологии освоения геотермальных ресурсов осадочных бассейнов// Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы: матер. Междунар. конф.- Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 2005.- С. 173 – 185.

8. Ахмедов Г.Я. Проблемы солеотложения при использовании геотермальных вод в целях горячего тепловодоснабжения // Промышленная энергетика. - № 9.- 2009.

9. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент (тепло-энергетика и теплотехника): Справочник /Е.В.Аметистов, В.А.Григорьев, Б.Т.Емцев и др.; под общей ред. В.А.Григорьева и В.М.Зорина.-М.: Энергоиздат, 1982.-512 с.

10. Теплотехнический справочник. Под общ. ред. В.Н.Юренева и П.Д.Лебедева. В 2-х т. Т.2.М., «Энергия», 1976.

УДК 628.162: 621.482

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Ахмедов Г.Я.

*Дагестанский государственный технический университет
Махачкала, Россия; 367015, пр. И.Шамиля, 70*

Использование средне– и высокопотенциальных геотермальных вод часто сопровождается нарушением карбонатно-кальциевого равновесия в них и образованием твердой фазы карбоната кальция на поверхности энергетического оборудования. В статье рассмотрены различные варианты геотермальных систем, позволяющие эксплуатировать энергетическое оборудование в режиме без солеотложения в условиях декарбонизации геотермальных вод и максимальной утилизации сопутствующих горючих газов.

Ключевые слова: геотермальная вода, карбонат кальция, декарбонизация, утилизация, сопутствующие горючие газы

При эксплуатации геотермальных энергетических систем, содержащих теплообменники, дегазаторы, расширители ГеоТЭС, отстойники, а также оборудование для транспортировки теплоты, в большинстве случаев, необходимо учитывать условия, возникающие в процессе декарбонизации геотермальных вод. Процесс декарбонизации, то есть удаление из воды свободного диоксида углерода CO_2 осуществляется одновременно с выходом геотермальной воды на поверхность Земли вследствие снижения общего давления над раствором воды. В то же время, снижение концентрации CO_2 в геотермальной воде действует как положительный фактор, приводящий к снижению коррозии наземного оборудования и увеличению дебита скважины, т.к. уменьшается общее давление в устье скважины. Одновременно происходит и выход горючих газов: водород H_2 , метан CH_4 , сероводород H_2S .

Однако снижение общего давления в оборудовании геотермальных систем может произойти и до уровня, при котором возможно нарушение карбонатно-кальциевого равновесия в растворе геотермальной воды, следствием которого является отложение твердой фазы карбоната кальция на поверхности данного энергетического оборудования. Особенно остро ощущается проблема нарушения карбонатно-кальциевого равновесия в растворе высокопотенциальных геотермальных вод (при температуре воды более 100°C). В данном случае приходится поддерживать высокое давление в системе для предотвращения нарушения карбонатно-кальциевого равновесия. К примеру, для месторождения Каясула 3 (Ставропольский край) при температуре 151°C и давлении ниже 2 МПа идут отложения твердой фазы карбоната кальция, на Тарумовской площади (Республика Дагестан) отложения твердой фазы карбоната кальция при температуре воды 175°C начинаются уже при давлении ниже 10 МПа. В связи с этим при расчете рабочих параметров оборудования энергетических систем необходимо учитывать эти особенности и согласовать возможность защиты оборудования энергетических систем от карбонатных отложений при декарбонизации геотермальной воды и одновременной утилизации горючих газов.

Эксплуатация оборудования геотермальных систем может происходить в двух вариантах:

- при неизбежном процессе декарбонизации геотермальных вод в ходе естественного снижения общего давления в системе;

- при принудительной декарбонизации геотермальной воды при ее подготовке к использованию.

В первом варианте, как наиболее часто имеющем место на практике, необходимо учитывать равновесные параметры давления P и температуры t используемой геотермальной воды, при которых она не растворяет и не выделяет твердую фазу карбоната кальция [1]. С точки зрения энергетической эффективности использования источников геотермальных вод немаловажную роль играет и утилизация содержащихся в них горючих газов. Газосодержание ГС определяется как сумма газового фактора ГФ (спонтанная часть) и газонасыщенности ГН (растворенная часть) геотермальной воды сопутствующими газами

$$ГС = ГФ / 22,4 + ГН \text{ (моль/л)} \quad (1)$$

Согласно закону Дальтона давление спонтанного газа состоит из суммы парциальных давлений P_i отдельных газов и давления насыщенных паров воды при данных условиях (давления P и температуры t воды)

$$P = \sum_{i=1}^n P_i + P_{H_2O} \quad (2)$$

Концентрация растворенного газа i – того компонента (газонасыщенность) определяем согласно закону Генри

$$ГН_i = K_i \cdot P_i, \quad (3)$$

где K_i и P_i - соответственно, константа Генри (моль/(л·Па)) и парциальное давление i – того компонента газа (Па).

Если мольную долю i – того

$$ГС_i = ГФ \alpha_i / 22,4 + K_i \cdot \alpha_i (P - P_{H_2O}) \quad (4)$$

Используя свойство неодинаковой растворимости различных газов в воде (см. рис.1) можно обеспечить разделение их по мере уменьшения общего давления над раствором. Снижение давления происходит при выходе раствора геотермальной воды на поверхность Земли по стволу скважины и перемещении его в наземном оборудовании геотермальных систем. Решение этой задачи требует нахождения зависимости парциального давления отдельного газа (соответственно, и растворимости его в воде по закону Генри) от общего давления в системе. При этом предполагается, что изменение парциальных давлений компонентов пропорционально изменению общего давления. Для геотермальных вод в связи с их минерализованностью при

решении данной задачи необходимо вносить соответствующие поправки согласно закону Сеченова (растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается).

Надо отметить, что если растворение газа в жидкости связано с процессами диссоциации молекул растворенного газа (CO_2 , H_2S), то закон Генри при расчетах можно использовать при невысоких давлениях. При высоких давлениях (более 0,3 – 0,5 МПа) закон Генри можно применять с учетом связи между отдельными компонентами в растворе воды и выражением их через общую концентрацию. Однако это уже сложным образом связано с давлением газа над раствором. То же самое относится и к неодинаковому изменению растворимости различных газов с ростом общего давления. Это различие определяется взаимным влиянием растворенных газов в воде. При низких давлениях взаимное влияние отдельных компонентов смеси газов невелико. В этом случае закон Генри можно применить для каждого газа в отдельности[2].

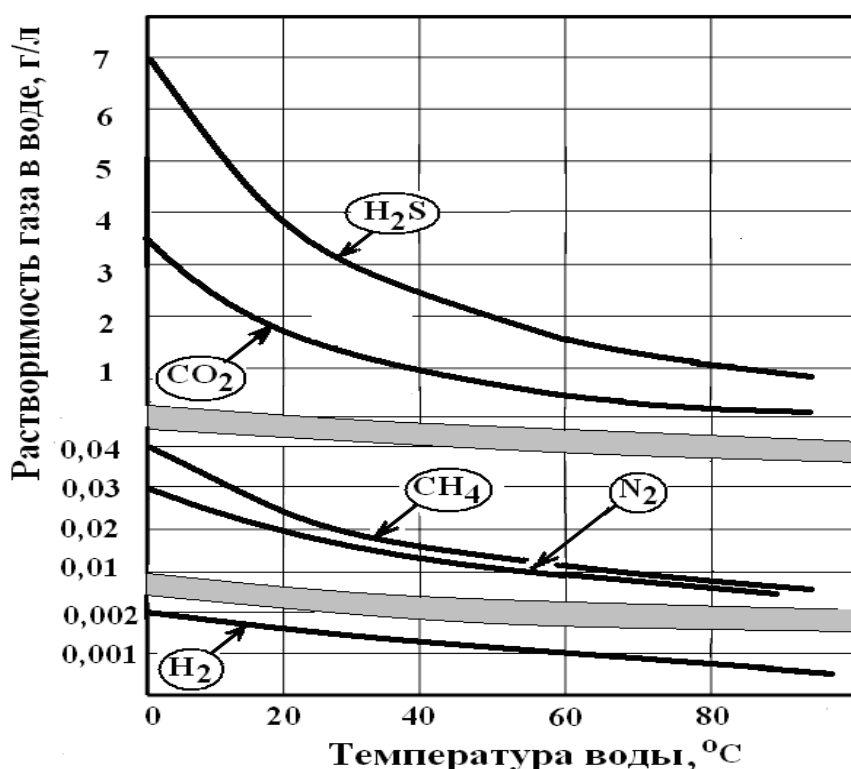


Рис.1. Растворимость некоторых газов в воде при давлении в 0,1 МПа

С учетом приведенных выше допущений при невысоких давлениях газов над раствором воды расчет зависимости парциального давления отдельного газа от общего давления в системе можно выполнить по следующей схеме.

Пусть имеем смесь газов из n компонентов. Все они занимают один и тот же объем V . Для i -го компонента количество молей в единице объема будет ν_i/V . Тогда общее количество молей смеси газов в 1 м^3 будет

$$\frac{\nu}{V} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \nu_i\right)}{V} \quad (5)$$

При контакте этой смеси с пластовой водой часть ее растворится согласно закону Генри

$$\frac{\Delta \nu_i}{V} = K_i \cdot P_i \quad (6)$$

где K_i – константа Генри для i -го компонента газа, моль/($\text{м}^3 \cdot \text{Па}$).

Уравнение Клапейрона-Менделеева для i -го компонента газа в газовой среде будет

$$P_i \cdot V = (\nu_i - K_i \cdot P_i \cdot V)RT \quad (7)$$

Из уравнения (7) получим выражение для объема, занимаемого i -компонентом газа в газовой смеси

$$V = \nu_i \cdot RT / (P_i + K_i \cdot P_i \cdot RT) \quad (8)$$

Приравнявая друг другу выражения (8) для разных компонентов газа, получим систему уравнений соответственно количеству компонентов газа

$$\nu_i \cdot RT / (P_i + K_i \cdot P_i \cdot RT) = \nu_{i+1} \cdot RT / (P_{i+1} + K_{i+1} \cdot P_{i+1} \cdot RT) \quad (9)$$

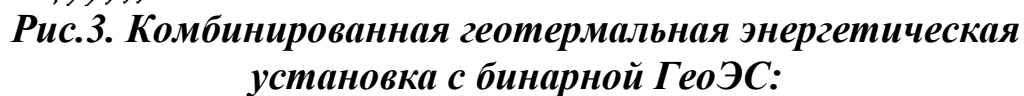
Решая систему этих уравнений с учетом закона Дальтона (2), можно определить зависимость парциальных давлений компонентов газовой смеси от общего давления для воды конкретной скважины. Такая зависимость дает возможность оценки стабильности геотермальной воды (зависимость равновесного значения парциального давления углекислого газа CO_2 от общего давления в системе при различных температурах). В то же время, эта зависимость дает оценку возможности утилизации горючих газов при тех или иных параметрах давления и температуры геотермальной воды. Зная мольную долю α_i газового компонента при определенной температуре воды, можно по уравнению (4) найти газосодержание его в данной воде при известном значении общего давления в системе.

На рис.2 представлена проектная схема энергетической системы по выработке электрической и тепловой энергии при использовании среднепотенциальных геотермальных вод (до $100 - 110^\circ \text{C}$). Путем

[illegible]

1, 12 - добычная и нагнетательная скважины; 2 - дегазатор;

В связи с необходимостью поддерживать высокое давление в дегазаторе 2 и сепараторе 3 во избежание нарушения карбонатно-кальциевого равновесия в растворе геотермальной воды полностью утилизировать попутные горючие газы в этих устройствах не удастся. По мере снижения давления до, примерно, 0,1 МПа на выходе из теплообменников 7 и 8 в емкости 9 можно утилизировать и оставшийся горючий газ. Сравнение растворимости газов при разных температурах (см. рис.1) и с учетом растворимости газов пропорционально давлению согласно закону Генри, можно сделать вывод о возможности дополнительного отбора горючих газов в емкости 9 при давлении 0,1 МПа и температуре воды примерно, 35 - 40 °С.



41

*3 – отстойник; 4 – компрессор; 5 – подвод газа из магистрального газопровода; 6 – теплообменник – расширитель изобутана;
7, 8 – турбина и электрогенератор; 9, 10 – конденсатор и градирня;
11 – теплообменник в системе циркуляции изобутана;
12 и 14 – теплообменники отопления и горячего водоснабжения;
13 – отопительная система; 15 – емкость для отстоя отработанной воды и съема оставшегося горючего газа*

В последнее время в геотермальной энергетике возрос интерес к выработке электрической энергии в комбинированной геотермальной энергетической установке с бинарной ГеоЭС. Такие установки с использованием низкокипящих теплоносителей эффективно работают на источниках среднепотенциальных геотермальных вод (до 100 – 110 °С) [5]. На рис.3 дается схема такой установки, работающей на изобутане, используемого в качестве теплоносителя бинарной ГЭС. Опасность отложений имеет место в дегазаторе 2, в отстойнике 3 и в теплообменниках 11 и 12. Декарбонизацию геотермальной воды в этих устройствах можно осуществить путем снижения общего давления в них до значения, соответствующего равновесному при данной температуре. Утилизацию горючих газов можно осуществить в два этапа: при температуре 100 – 105 °С и давлении не ниже равновесного значения и перед закачкой отработанной воды при снижении давления до 0,1 МПа в емкости 15. Для геотермальных скважин месторождений Кизляр (г. Кизляр) и Тернаир (г. Махачкала) при давлении над раствором геотермальных вод в 0,1 МПа равновесие наступает при температуре, примерно, 70 - 75 °С.

На рис. 4 представлена схема эффективного использования среднепотенциальных геотермальных вод для выработки электрической и тепловой энергии на примере геотермальной термораспределительной станции, планирующей внедрить на геотермальных скважинах г. Кизляра [6]. Для вод скважин г. Кизляра при температуре воды 104 °С равновесное давление около 0,4 МПа. Для исключения отложения карбоната кальция в оборудовании термораспределительной станции необходимо придерживаться этих параметров. С уменьшением температуры равновесное значение общего давления снижается. К примеру, при температуре воды 90 °С (перед теплообменником отопления, см. рис.4) равновесное давление снижается до 0,2 – 0,25 МПа. Опасность образования твердой фазы карбоната кальция возрастает при нагревании этой воды в котельной до температуры более 104 °С. В данном случае (115 °С воды, как показано на рис. 4) общее давление

в системе необходимо поднять до 0,6 - 0,7 МПа. Дополнительную утилизацию попутных горючих газов целесообразно осуществить при снижении общего давления в системе над раствором геотермальной воды до 0,1 МПа. С этой целью в схему энергетических устройств необходимо включить емкость по сбору горючих газов непосредственно после теплообменника горячего водоснабжения.

Второй вариант – это принудительная декарбонизация геотермальной воды с использованием затравочных кристаллов [7, 8, 9] для ее подготовки перед подачей к потребителю (рис.5). В данном случае имеется возможность произвести более глубокую декарбонизацию геотермальных вод и, одновременно, более эффективно утилизировать горючие газы (рис.1).

После стабилизационной обработки воду можно подавать насосом к потребителю. В этом случае мы теряем небольшую часть теплового потенциала воды и полностью ее потенциальную энергию за счет снятия избыточного давления (см. рис.5).

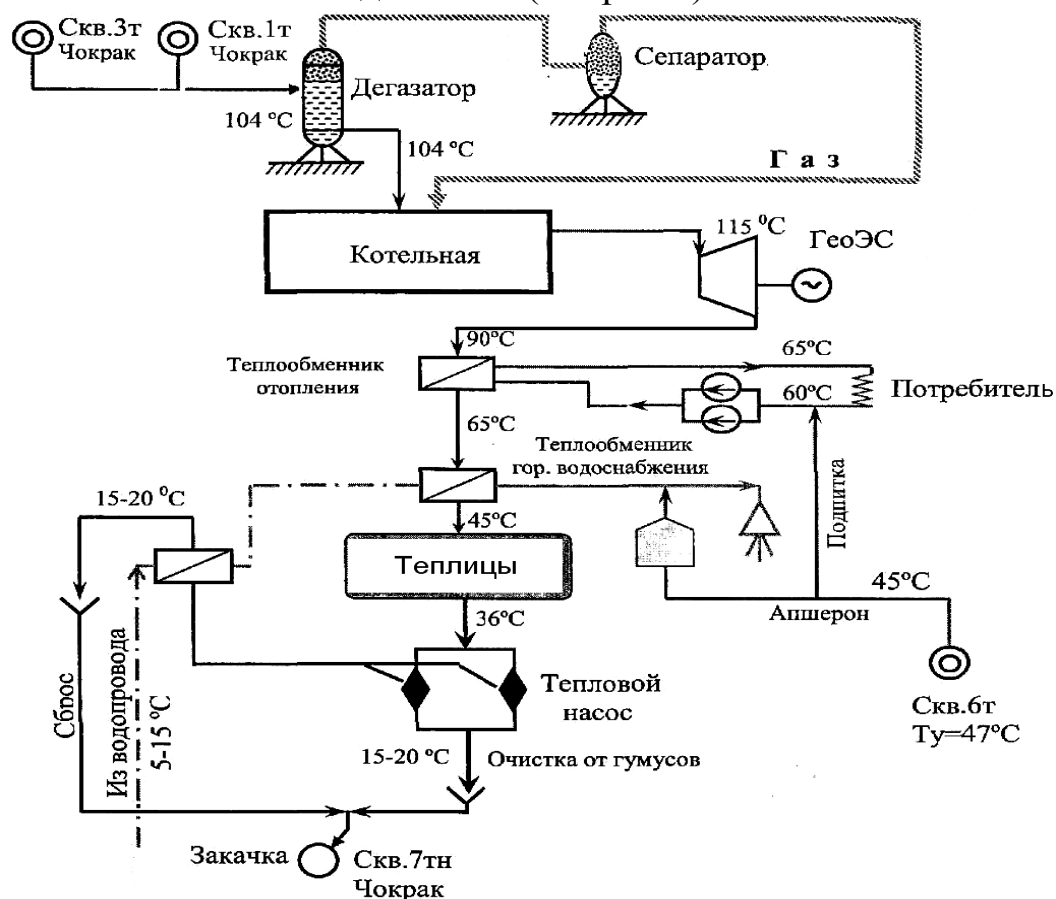


Рис.4. Проект геотермальной термораспределительной станции в г. Кизляре

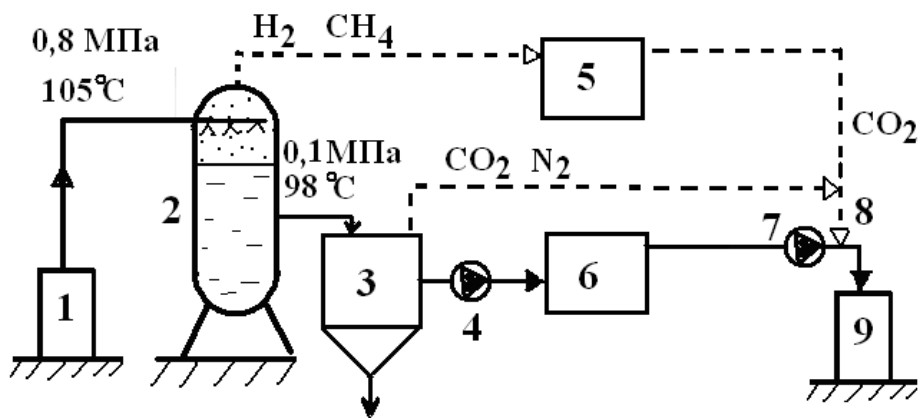


Рис.5. Схема энергоустановки с глубокой декарбонизацией геотермальной воды:

1 и 9 – добычная и нагнетательная скважины; 2 и 3- дегазатор и отстойник; 4 и 7 – насосы; 5 и 6 – потребители газа и тепла геотермальной воды; 8 – линия подачи CO₂ в скважину

Расчет выхода метана из геотермальной воды горизонта чокрак на скважинах г. Кизляра показывает, что во втором варианте эксплуатации энергетического оборудования с сохранением равновесных параметров воды (по рис. 2, 3 и 4) можно утилизировать метан в 1,3 раза больше, чем при первом. Исходя из данных, полученных Пятигорским НИИ курортологии и физиотерапии [6], по анализу газового состава во втором варианте на одной скважине при дебите геотермальной воды 2000 м³/сут можно получить, ориентировочно, около 1000 м³ метана в сутки.

Литература

1. Ахмедов Г.Я. Проблемы солеотложения при использовании геотермальных вод для горячего тепловодоснабжения//Промышленная энергетика. - 2009.- № 9.- С. 50-54.
2. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: Справочное пособие. - М.: Недра, 1991. – 167 с.
3. Пат. 91384 РФ, МПК F03G 7/00. Геотермальная установка /Ахмедов Г.Я. Оpubл. 10.02.2010. Бюл. № 4.- 2 с.
4. Пат. 2406944 РФ, МПК F24J 3/08. Геотермальное устройство /Ахмедов Г.Я. Оpubл. 20.12.2010. Бюл. № 35.- 4 с.
5. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: Проблемы, ресурсы, технологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 276 с.
6. Инвестиционные проекты (Использование тепла Земли). Предложения для сотрудничества.- Махачкала: ОАО ТЭК «Геотермнефтегаз», Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 2005. –Вып. 1.- 135 с.

7. Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я. Стабилизационная обработка геотермальной воды путем ввода затравочных частиц //Промышленная энергетика.- 1985.- №10.- С. 61-64.

8. Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я. Исследование метода предотвращения отложений солей в геотермальных системах путем рециркуляции затравочных частиц// Промышленная энергетика.- 1986.- №11.- С. 41-43.

9. А.с. 1327918, МКИ В О1 Д 21/24, 3/02. Устройство для очистки жидкости /Ахмедов Р.Б., Новиков Б.Е., Ахмедов Г.Я., Ромм Ф.А. Оpubл. 1987. Бюл.№ 29.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИБОРОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ, РАБОТАЮЩИХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Гусейнов М.К., Гусейнов А.М.

*Дагестанский государственный технический университет,
367020 Махачкала, Россия*

Методом ионно-плазменного магнетронного распыления поликристаллических мишеней SiC-AlN на подложках SiC и Al₂O₃ получены тонкие пленки твердого раствора (SiC)_{1-x}(AlN)_x. Методами рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии проведены исследования структуры, состава и морфологии пленок. Установлены факторы, определяющие состав и структуру пленок, а также условия формирования монокристаллических пленок (SiC)_{1-x}(AlN)_x на подложках SiC.

Ключевые слова: *Карбид кремния, твердые растворы карбида кремния с нитридом алюминия, монокристаллические пленки (SiC)_{1-x}(AlN)*

1. Введение

Карбид кремния (SiC) и нитрид алюминия (AlN) образуют неограниченные псевдобинарные твердые растворы (SiC)_{1-x}(AlN)_x с шириной запрещенной зоны от 2,8 до 5,8эВ в зависимости от состава. В диапазоне составов 0,6<x<1 твердые растворы имеют прямозонную структуру [1].

Твердые растворы (SiC)_{1-x}(AlN)_x также как SiC и AlN весьма устойчивы к высокотемпературным, радиационным, химическим и механическим воздействиям, поэтому перспективны для создания приборов твердотельной электроники, работающих в экстремальных условиях.

Для получения объемных кристаллов твердого раствора (SiC)_{1-x}(AlN)_x наиболее приемлемым является сублимационный "сэндвич" – метод (ССМ) [2]. Однако ССМ в силу свойственных ему высоких температур выращивания и скоростей роста, а также сложности контроля толщины не приемлем для получения тонких (наноразмерных) пленок (SiC)_{1-x}(AlN)_x и многослойных структур.

В настоящее время для формирования тонких пленок наноразмерных многослойных структур широкое распространение получили ионно-плазменные методы, особенно метод магнетронного распыления (МР), что связано с широкой управляемостью процессами формирования пленок путем изменения технологических режимов. При МР температура осаждения пленок также значительно ниже, чем при ССМ.

2. Экспериментальная часть.

Как известно, процессы магнетронного распыления мишеней и осаждения пленок являются многопараметрическим. Поэтому для оптимизации технологических режимов были проведены количественные оценки наиболее важных параметров процесса осаждения пленок. В частности, рассчитана зависимость расстояния до границы зоны термализации распыленных атомов мишени SiC-AlN от давления аргона и расстояние от катода до условного анода.

Результаты расчетов учтены при модернизации промышленной установки вакуумного напыления УВН для распыления мишеней магнетроном планарного типа на постоянном токе.

В качестве источника использовались поликристаллические мишени твердого раствора SiC-AlN с содержанием AlN от 10 до 50 масс.%, которые были получены прессованием смеси субмикронных порошков SiC и AlN при давлении 4МПа с последующим спеканием при 1700-1800°C в атмосфере азота в течение 60 мин. Мишени изготавливались в форме дисков диаметром 10см и толщиной 0,5см.

В качестве подложек применялись монокристаллические пластины 6Н-SiC и сапфира. Перед осаждением подложки SiC подвергались химическому травлению в расплаве KOH при температуре 750К в течение 10 минут и многократно промывались в дистиллированной воде.

Распыление проводилось при давлении рабочего газа Ar от 1Па до 12Па. Ток разряда составлял 100-300мА при напряжении 600-700В. Скорость осаждения составляла около 0,2 нм/с. Температура подложки изменялась от 800К до 1300К. Полученные пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ имели толщину до 2 мкм.

3. Результаты и обсуждение

Расчет расстояния до границы зоны термализации - расстояния от мишени, на которой распыленные атомы в потоке к подложке достигают термодинамического равновесия с рабочим газом, был проведен на основе модели парных соударений в приближении жестких сфер [3].

Согласно данной модели расстояние до границы зоны термализации может быть определена как

$$R_T = \left(\lg \frac{E_T}{E_0} \right) \cdot [\lg(1 - \beta)]^{-1} \cdot \frac{1}{Nq_s} \quad (1),$$

где E_0 - средняя кинетическая энергия распыленных атомов;
 $E_T = \frac{3}{2} kT$ - энергия теплового движения атомов рабочего газа;

$\beta = 2 \frac{m_a \cdot m_g}{(m_a + m_g)^2}$ - средняя относительная доля энергии, теряемая при

упругом соударении частиц с массами m_a и m_g ; $N = \frac{P}{kT}$ - концентрация частиц рабочего газа; $q_s = \pi(R_a + R_g)^2$ - полное микроскопическое сечение упругого рассеяния частиц с радиусами R_a и R_g .

Рассчитанные на основе данной модели зависимости расстояний до границы зоны термализации от давления A_T для атомов Si, C, Al, N, содержащихся в мишени, при значении кинетической энергии распыленных атомов 5 эВ приведены на рисунке 1.

Расстояние до границы зоны термализации также зависит от средней кинетической энергии распыленных атомов, однако эта зависимость слабая. К примеру, при изменении энергии распыленных атомов в 5 раз расстояние до границы зоны термализации изменяется менее чем 1,5 раза.

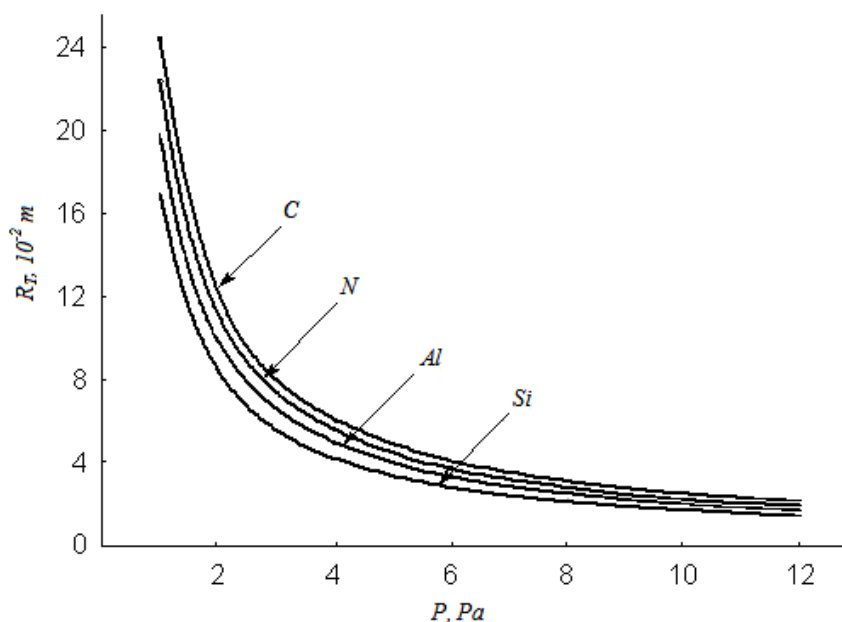


Рис. 1. Зависимость расстояния от мишени до границы зоны

термализации атомов Si, C, Al, N от давления аргона при средней кинетической энергии распыленных атомов 5эВ.

Анализ полученных зависимостей показывает, что при относительно высоком давлении рабочего газа при расположении подложки на расстоянии, превышающей расстояния до границы зоны термализации полученные пленки должны быть однородными и качественными. А при низких давлениях рабочего газа, ограниченных возможностью поддержания стабильного тлеющего разряда, термализация распыленных атомов происходит на расстояниях, значительно больших расстояния от мишени до подложки, что должно приводить к неоднородности пленки, увеличению дефектности, обусловленной значительным потоком нетермализованных атомов мишени, поступающих на подложку.

При наличии скрещенных электрических и магнитных полей электроны перемещаются в сторону анода по сложным траекториям в области магнитной ловушки, совершая многократные столкновения с атомами рабочего газа.

Совершив несколько ионизирующих столкновений, электрон теряет энергию и диффундирует к аноду. Область, в пределах которой электрон теряет энергию, является областью существования плазмы. Граница этой области в разряде магнетронной системы получила название условный анод.

Если положить, что при каждом столкновении в плазме электрон удаляется от катода на расстояние, примерно равное ларморовскому радиусу, то при разряде в аргоне расчет расстояния от катода до условного анода X_0 дает выражение [4].

$$X_0 = 8,4 \cdot 10^3 (\sum_{i=0}^{N-1} \sqrt{W_e - iW_0}) / B, \quad (2)$$

где W_e энергия, полученная электроном от электрического поля, Дж/ион; W_0 - суммарная энергия, затрачиваемая им на один акт ионизации, Дж/ион; $N = W_e / W_0$ - число ионизирующих столкновений электрона с атомами рабочего газа.

В первом приближении $W_e = eU_p$, где U_p - напряжение на разряде.

Расчет W_0 затруднителен, и обычно пользуются экспериментальными данными. Для аргона $W_0 = 4,8 \cdot 10^{-18}$ Дж/ион (30эВ/ион) [5].

Для учета неоднородности магнитного поля берут среднее значение индукции B в области плазмы, обычно равное 0,6-0,7 от ее максимального значения у распыляемой поверхности.

Реальный анод должен располагаться от катода на расстоянии, не меньшем X_0 , в противном случае он будет захватывать из магнитной ловушки электроны, способные ионизировать газ, и эффективность разряда будет уменьшаться.

Рассчитанные по формуле (2) расстояния от катода до условного анода при различных напряжениях на разряде, для магнетронной системы, использованной нами в работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1

$U_p, \text{В}$	500	600	700	800	900	1000
$X_0, \text{см}$	1,1	1,5	1,9	2,3	2,7	3,2

Скорость распыления мишеней SiC-AlN нелинейно зависит от мощности разрядного тока (рис.2). Подобная зависимость объясняется увеличением степени ионизации, а, следовательно, и концентрации ионов аргона, распыляющих мишень, с увеличением мощности разряда. Поскольку давление (концентрация нейтральных атомов) аргона в камере постоянна, по мере увеличения мощности разряда степень ионизации растет и приближается к единице.

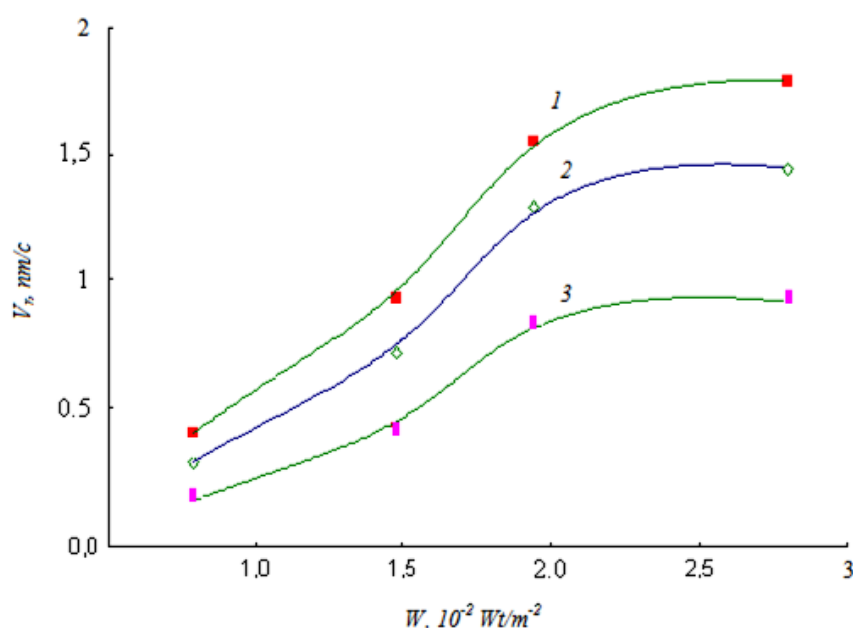


Рис. 2. Зависимость скорости магнетронного распыления мишеней SiC-AlN от мощности разрядного тока. Мишени: 1-10% AlN; 2- 30% AlN; 3-50% AlN.

При этом скорость распыления приближается к значению насыщения. Отметим, что ток является более важным параметром, определяющим скорость распыления, чем напряжение на электродах.

Скорость роста плёнок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, как и следовало ожидать, уменьшается с увеличением температуры подложки (рис.3). При этом снижение скорости роста становится гораздо заметнее при малых токах разряда. Такой характер температурной зависимости скорости роста может быть объяснен в рамках диффузионно-кинетической модели роста.

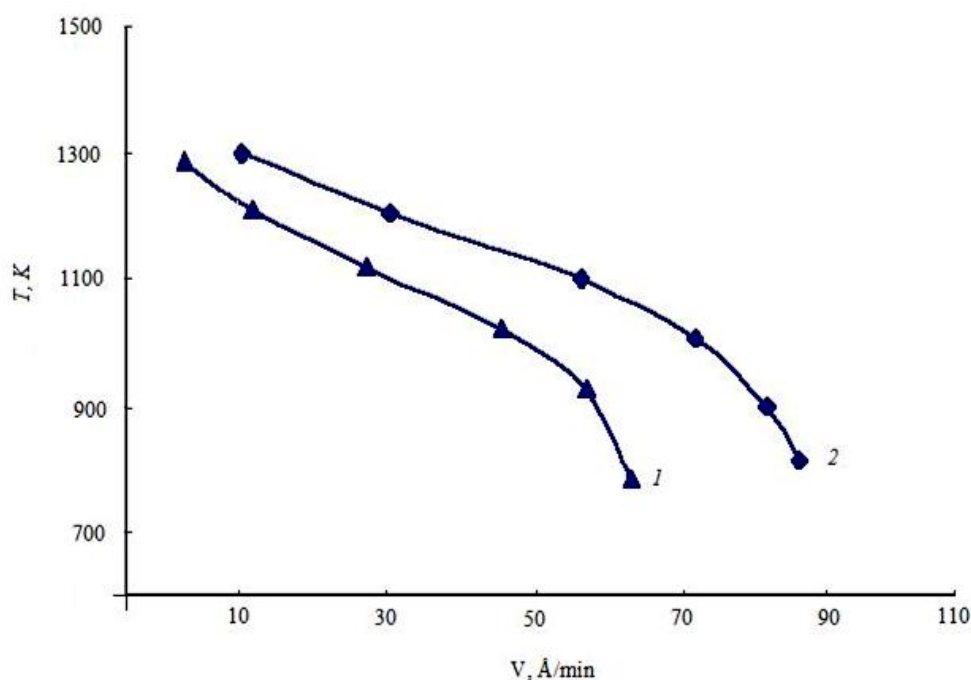


Рис.3. Зависимость скорости роста пленки твердого раствора $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ от температуры подложки:
1 – при токе разряда $I = 70 \text{ mA}$; 2 - $I = 100 \text{ mA}$.

Рентгенодифракционные исследования структуры пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, проведенные на дифрактометре Дрон-2 с использованием излучения CuK_α показали, что пленки, полученные при температуре подложки 800K, имеют аморфную структуру. С повышением температуры подложки формируется кристаллическая фаза. При температуре 1000K в пленках наблюдаются микрокристаллиты с размерами до 0,2 мкм различной формы. При более высоких температурах $T \sim 1300\text{K}$ происходит срастание монокристаллических блоков и формируются монокристаллические пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ со структурой 2H.

На рисунке 4 приведены рентгеновские дифрактограммы подложки 6H-SiC и пленки $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$, полученной при 1300K. Используемое отфильтрованное излучение CuK_α , как правило, при достаточной разрешающей способности спектрографа регистрируется как дублет $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, что и наблюдается на рисунке. Кроме максимума подложки, на дифрактограмме наблюдается выраженный максимум, связанный с твердым раствором. Из-за близости величин постоянных решеток SiC и $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$, максимумы дифракционных спектров в дифрактограмме отличаются незначительно. Отсутствие других рефлексов на дифрактограмме свидетельствует о монокристалличности полученных пленок. Угловое положение дифракционных рефлексов закономерно смещается в зависимости от состава. По дифрактограммам, полученным от пленок с различным содержанием AlN, измерены углы и соответствующие им межплоскостные расстояния. Установлено, что с увеличением содержания нитрида алюминия в пленках параметр c уменьшается по линейному закону.

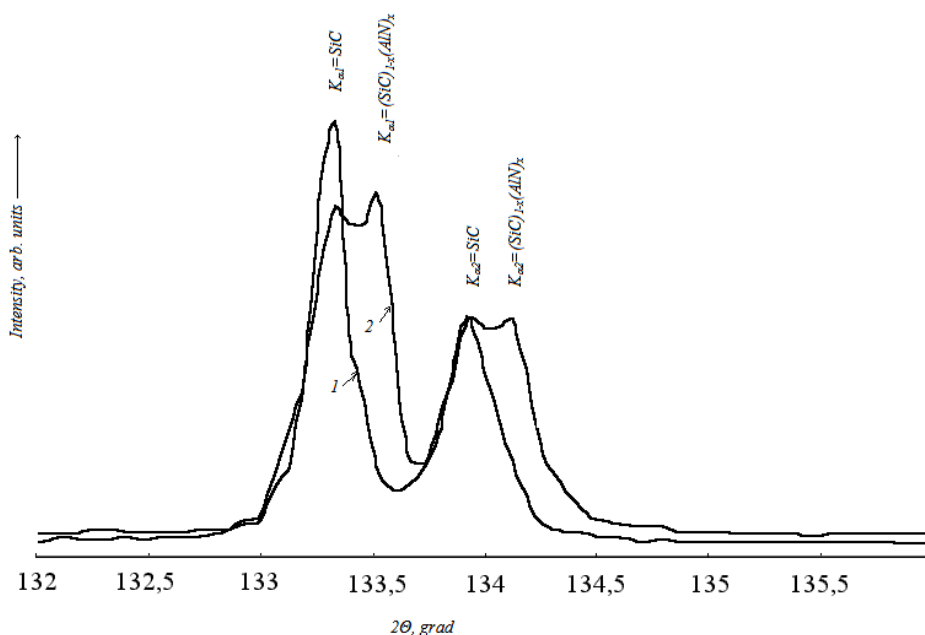


Рис. 4. Дифрактограммы подложки 6H-SiC(1) и твердого раствора $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ (2).

Анализ элементного состава и исследования морфологии поверхности, выращенных пленок были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO-1450», оборудованного микроанализатором состава «INCA». Анализ элементного состава полученных пленок показал, что распределение компонентов твердого рас-

твора Si, C, Al, N по поверхности и по объему однородное, а состав пленок близок составу мишени SiC-AlN.

Заключение.

Рассчитаны зависимости протяженности зоны термализации атомов мишени SiC-AlN при ионно-плазменном магнетронном распылении от давления рабочего газа. Определена зависимость скорости распыления мишеней SiC-AlN от мощности разрядного тока. Установлено, что скорость распыления поликристаллических мишеней SiC-AlN уменьшается с увеличением содержания AlN в них.

Показано, что скорость роста пленок в диапазоне изменения температуры от 800К до 1300К уменьшается в 5-6 раз с повышением температуры подложки.

Установлены факторы, определяющие состав и структуру пленок, а также условия формирования монокристаллических пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ на подложках SiC. Показано, что путем изменения параметров процесса распыления и осаждения, возможно, управлять структурой пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ от аморфной фазы до монокристаллической.

Литература

1. Ш.А. Нурмагомедов, Н.Д. Сорокин, Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. Изв. АН СССР. Неорг. Мат-лы. **22**(10), (1986).
2. Г.К. Сафаралиев, М.К. Курбанов, Н.В. Офицерова, Ю.М. Таиров. Изв. РАН. Неорг. матер. № 6. (1995).
3. В.Л. Ласка, А.П. Митрофанов, С.Ф. Карманенко. *Электронная техника. Сер. Электрорадиодетали и газоразрядные приборы*. 1985. В.1 (106) с.101
4. Я.И. Таруи. *Основы технологии СВЧ*. (М., Радио и связь, 1985) с.479.
5. А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. *Свойства неорганических соединений*. Справочник. (Л., Химия, 1983) с.392.

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ РУБИДИЯ НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

¹Хамидов М.М., ²Магомедов Н.Н.

¹Дагестанский государственный университет

²Дагестанский государственный технический университет,

Обнаружено, что в кристаллах сульфида кадмия, легированных примесями рубидия, наблюдаются фотохимические реакции, вследствие протекания которых происходят существенные изменения в дефектно-примесной подсистеме кристалла, следовательно и фотоэлектрических свойств. Приведены данные по интерпретации особенностей спектров примесной фотостимулированной проводимости.

Ключевые слова: сульфид кадмия, рубидий, легирование, спектр, фотоэлектрические свойства

Основные практически важные оптоэлектронные свойства широкозонных полупроводников связаны с наличием в них центров с различными энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Они образуются как собственными и примесными дефектами, так и их комплексами [1,2]. Однако, эти центры в халькогенидах кадмия и цинка не устойчивы к внешним воздействиям и в результате этого наблюдаются изменения как спектров поглощения, излучения так и электрофизических свойств полупроводников и приборов на их основе. Некоторые типы таких преобразований в кристаллах этих полупроводниковых соединений интерпретированы на основе предположений о фото-, термоассоциации и диссоциации примесно-дефектных комплексов [1]. Однако, они еще нуждаются в экспериментальном обосновании и объяснении.

В данной работе приведены результаты исследования влияния режима охлаждения на характер распределения центров прилипания (ЦП) в кристаллах CdS:Rb методом примесной фотопроводимости (ПФ).

Методика эксперимента. Кристаллы CdS имели темновую проводимость $G \cong 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Легирование кристаллов примесями Rb производилось в процессе активирующего отжига ($T=920 \text{ K}$, $t=20-60 \text{ мин}$) в инертной среде, образцов с предварительно нанесенным слоем металла. Отжиг приводил к переходу кристаллов в высокоомное ($G_T \cong 10^{-9} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и фоточувствительное ($G_{\text{ф}} / G_T \cong 10^5 - 10^7$) состояние.

Параметры ЦП электронов в кристаллах CdS:Rb определялись методами примесной, индуцированной примесной фотопроводимости (ПФ, ИПФ). Исходное состояние дефектной-примесной системы кристалла определялось измерениями на кристаллах охлажденных до температур ($T=90 \text{ K}$) в темноте (режим – I), а для выяснения влияния

условия эксперимента на характер их распределения, образцы в процессе охлаждения непрерывно или при определенной температуре в течение фиксированного времени облучались интегральным светом (режим - II), причем перед охлаждением они подвергались дезактивации – нагреву в темноте до 360 К.

Экспериментальные результаты. Спектр ПФ в кристаллах CdS:Rb, при температуре $T=90\text{K}$, после их охлаждения в режиме-1, представляет собой полосу с красной границей $0,9\text{эВ}$. (рис.1, кр.1). В зависимости от температуры начала освещения в процессе охлаждения, интенсивность, структура и параметры этой полосы, при низких температурах, испытывают изменения (рис.-1 кр.2-4).

Сечения захвата центров ответственных за спектр ПФ, вычисленные по данным кинетики спада примесного фототока, для различных энергетических участках спектральной полосы, в пределах погрешности, имели одинаковые значения $S=10^{-15}\text{ см}^2$.

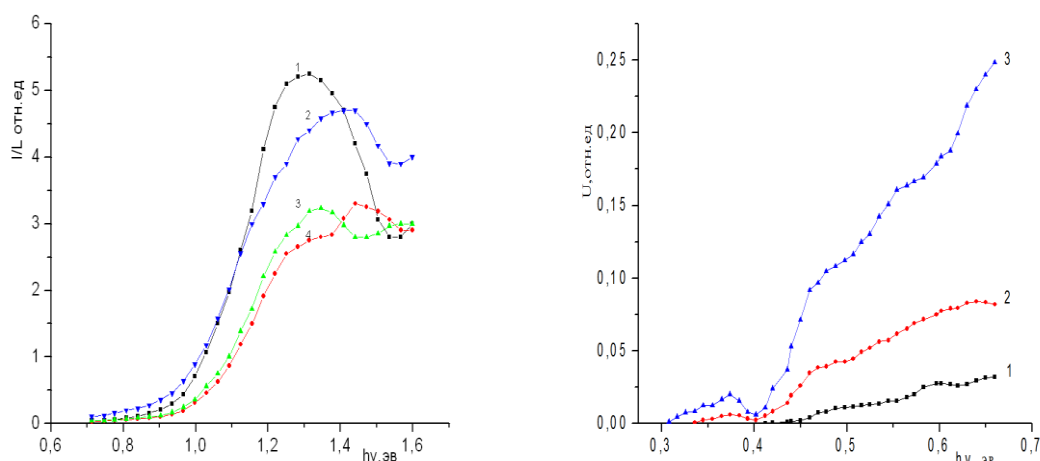


Рис.1. Спектры ПФ при $T=90\text{ K}$. :Рис 2, Спектры ИПФ после
1-охлаждение в темноте, охлаждения в режиме –
2: I_ϕ на свету 2– от 250 K, 3-от 273 K 1- 10^{-8} , 2- 10^{-7} и 3- 10^{-6} A .
и 4- от 320 K

При низкой температуре, в исследованных кристаллах CdS:Rb, охлажденных в режиме-2, наблюдается полоса индуцированная примесная фотопроводимость (ИПФ) (Рис.-2). Интенсивность этой полосы с ростом уровня дополнительной собственной подсветки, а следовательно и собственного фототока, резко возрастает при одновременном смещении низкоэнергетического края в сторону меньших энергий на величину $E=0,1\text{ эВ}$.

Обсуждение полученных результатов: Сравнения полученных кривых ТСП снятых при различных режимах предварительного охлаждения, анализ результатов таблицы-1 и наблюдаемые изменения полос ПФ и ИПФ от условия эксперимента, указывают на то, что в исследованных нами кристаллах в процессе охлаждения на свету (режиме-2), протекают фотохимические реакции (ФХР) характерные и для соединений $A^{II}B^{VI}$ легированных другими элементами первой группы [1,2,7]

ФХР в исследованных кристаллах CdS: Rb приводят также к изменению интенсивности, структуры и параметров спектров ПФ и ИПФ. Так в охлажденных в режиме-1 кристаллах наблюдается одна полоса ПФ с красной границей $h\nu_m = 0,9 \text{ эВ}$ тогда, как в кристаллах охлажденных в режиме-2 наблюдается и спектр ИПФ с красной границей $h\nu_m = 0,3 \text{ эВ}$.

Наблюдаемые изменения структуры и интенсивности полос ПФ и ИПФ (рис-1 и 2) в результате протекания ФХР, являются результатом разрушения одних и образования новых сложных центров прилипания ассоциативного типа. Наблюдаемые изменения параметров полос ПФ и ИПФ, в зависимости от условий эксперимента, являются этому дополнительным подтверждением.

Особенности наблюдаемых полос ПФ и ИПФ, непротиворечиво удаются интерпретировать, только в рамках модели, допускающей их связь с комплексами типа донорно-акцепторных пар (ДАП), статически распределенными по межатомным расстояниям компонентами. Действительно, в зависимости от расстояния между компонентами комплекса типа ДАП, в запрещенной зоне кристалла появляются система донорных и акцепторных энергетических подуровней, распределенных квазынепрерывно в некотором энергетическом интервале, величина которой зависит от характера распределения компонентов пар по межатомным расстояниям. Последовательное заполнение донорных подуровней с ростом уровня дополнительной собственной подсветки, приводит не только к увеличению интенсивности ИПФ вследствие заполнения системы, до этого пустых, донорных уровней начиная с глубоких, но и уменьшению энергии оптической ионизации, а следовательно и к смещению красной границы полосы в сторону меньших энергий.

Зависимость структуры и параметров полосы ПФ от температуры начала освещения кристалла при охлаждении (рис.-1), указывает на активационный характер процессов, протекающих при ФХР. В связи с чем обратимые фотостимулированные преобразования дефектно –

примесной системы в исследованных кристаллах наиболее эффективно проявляются в температурной области, где наиболее интенсивны процессы перезарядки центров прилипания, как электронов, так и дырок.

Выводы:

Приведенные выше результаты и их интерпретации показывают, что легирование кристаллов CdS примесями рубидия увеличивает их темновое сопротивление на 8-10 порядков, а фоточувствительность более чем на 5 порядков.

С ростом уровня собственной фотопроводимости, красная граница новой низкоэнергетической полосы ИПФ в кристаллах CdS:Rb, испытывает сдвиг в сторону меньших энергий.

Литература

1. Физика соединений A^2B^6 // (Под редакцией Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К.).- М.: "Наука".- 1986. - 320 С.
2. Aven M., Prener J.S. Physics and Chemistry of II-VI Compounds// Amsterdam.- 1967. (Перевод под ред. С.А. Медведева - Физика и химия соединений A^2B^6 . М.: "Мир".- 1970.
3. Антонов-Романовский В.В. О рекомбинационной флуоресценции. // Изв. АН СССР.сер. физ.- 1946.- т.10.- № 5-6.- С. 477-487.
4. Garlic G.F.T., Gibson A.F. The electron traps mechanism of luminescence in sulphide and selenide phosphors.// Proc. Phys. Soc.- 1948.- v.A60.- N342.- P. 574-590.
5. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. // Новосибирск: изд-во "Наука".- 1979.- С. 333
6. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М., Шахбанов Г.М. Особенности фото-, термостимулированных явлений в кристаллах CdS<K> //Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естеств. и точные науки, 2011. №3. С. 17-20
7. Шейнкман М.К. Увеличение фоточувствительности и интенсивности люминесценции при фототермической диссоциации донорно-акцепторных пар в CdS. // Письма ЖЭТФ.- 1972.- т.15.- № 11.- С. 673-676.
8. Майоров Т.Л., Ключев В.Г. Эффект фотопамати в пиролитических пленках легированных щелочными металлами. //Химия высоких энергий.-2008. Т.42. N 4/С/372-373.

ЦЕНТРЫ ПРИЛИПАНИЯ С ОТТАЛКИВАЮЩИМ БАРЬЕРОМ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CdS}:\text{Rb}$ и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}<\text{Rb}>$

Хамидов М.М.¹, Магомедов Н.Н.²

¹ Дагестанский государственный университет, hamidov06@mail.ru

² Дагестанский государственный технический университет, 367020 Махачкала, Россия

В кристаллах сульфида кадмия, легированных примесями рубидия, наблюдаются электронные центры прилипания свойствами, характерными для центров с отталкивающим барьером.

Ключевые слова: сульфид кадмия, рубидий, легирование, спектр, отталкивающий барьер

Важные для практического применения оптоэлектронные свойства широкозонных полупроводников обусловлены наличием в них центров с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Они образованы как собственными и примесными дефектами, так и их комплексами [1,2]. Эти центры в халькогенидах кадмия и цинка, в зависимости от природы, могут находиться в различных зарядовых состояниях. Кроме того, их структура и свойства существенным образом зависят от условий и режимов воздействия внешних факторов (свет, температуры) и в результате этого наблюдаются изменения как спектров поглощения и излучения, так и характер температурной зависимостей электрофизических свойств полупроводников и приборов на их основе[2].

В данной работе, приведены параметры центров прилипания электронов в кристаллах $\text{CdS}:\text{Rb}$ и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}<\text{Rb}>$, полученных на основе анализа кривых термостимулированной проводимости (ТСП), после различных режимов предварительного возбуждения образца, и объяснения их особенностей на основе модели центра с отталкивающим барьером.

Методика эксперимента. Кристаллы CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ исходно имели темновую проводимость $G \cong 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Легирование их примесями Rb производилась в процессе активирующего отжига ($T=920 \text{ К}$, $t= 20\text{-}60 \text{ мин}$) в инертной среде, образцов с предварительно нанесенным слоем металла. Отжиг приводил к переходу кристаллов в высокоомное ($G_T \cong 10^{-9} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и фоточувствительное ($G_\phi / G_T \cong 10^5 - 10^7$) состояние.

Параметры ЦП электронов в этих кристаллах определялись методами [3], основанными на анализе спектров термостимулированной проводимости полученных при двух режимах охлаждения. Кривые ТСП снимались измерениями на кристаллах охлажденных до температур ($T=90$ К) в темноте (режим – I), а для выяснения влияния условия эксперимента на их характер образцы в процессе охлаждения облучались интегральным светом (режим - II), причем перед охлаждением они подвергались дезактивации – нагреву в темноте до 360 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования параметров центров прилипания (ЦП) методом термостимулированной проводимости, представленные в таблице-1 показывают, что низкотемпературные полосы с максимумами при $T_m = 130$ и 180 К в кристаллах $CdS\langle Rb \rangle$, несмотря на их температурный сдвиг на 50 К, имеют энергии активации $E_t = 0,24 \pm 0,01$ эВ., а две высокотемпературные полосы ТСП с максимумами при $T_m = 300$ и 345 К и температурном сдвиге 47 К - $E_t = 0,67 \pm 0,01$ эВ. Аналогичные полосы ТСП, в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$, имеют низкотемпературные максимумы при $T_m = 149$ и 200 К со сдвигом на 51 К, а высокотемпературные при $T_m = 245$ и 292 К. со сдвигом на 47 К. Эти сдвиги между аналогичными полосами ТСП, с учетом незначительных разбросов, как следствие наложения других близко расположенных полос и применения процедуры термоочистки, как мы видим, имеют одинаковые значения. Сдвиг между низкотемпературными с $T_m = 130$ и 180 К и высокотемпературными с $T_m = 300$ и 345 К полосами ТСП в кристаллах $CdS\langle Rb \rangle$ равна 168 ± 2 К, а аналогичный сдвиг в кристаллах в $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$ - 94 ± 2 К (табл.1).

Таблица

CdS<Rb> после охл. в темноте				CdS<Rb>после охл. на свету				
E _t эВ	S _t ,см	T _m ,К	ΔT _{m1} , К	E _t эВ	S _t ,см	T _m ,К	ΔT _{m1} К	ΔT _{m2} ,К
0,24	8·10 ⁻²⁴	130	41	0,23	10 ⁻²⁴	130	50	168 ±2
0,23	2·10 ⁻²⁶	181		0,24	4·10 ⁻²⁷	180		
				0.68	3·10 ⁻²¹	300	47	
				0.7	5·10 ⁻²¹	347		
				CdS _x Se _{1-x} <Rb> послеохл. на свету				
				0,25	3·10 ⁻¹⁹	149	51	94 ±2
				0,25	3.2·10 ⁻¹⁶	200		
				0,67	7,5·10 ⁻¹⁴	245	47	
				0,67	1,3·10 ⁻¹⁴	292		

В кристаллах $\text{CdS}\langle\text{Rb}\rangle$, подвергнутых возбуждению, после их предварительного охлаждения в темноте, наблюдается слабая по интенсивности, низкотемпературная ТСП. Отсутствие в этих условиях высокотемпературной составляющей, скорее всего, следствие действия температурного гашения. После аналогичных условий возбуждения, ТСП в кристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$ не наблюдается. Однако величина ТСП в исследованных кристаллах обоих типов, после их возбуждения непрерывным освещением в течении всего процесса охлаждения, возрастает на несколько порядков. Этот эффект, ранее интерпретировали как следствие фотохимических реакций (ФХР), которые действительно имеют место в исследованных кристаллах [4-6]. Однако, ФХР приводят как к простой концентрационной перекачке, так и разрушению одних центров с образованием за счет них новых, но с другими энергетическими, кинетическими и структурными характеристиками.

Кроме того, для этих центров характерны следующие особенности; 1) термоопустошение центра представляет собой мономолекулярный процесс, без повторного захвата; 2) энергия активации центра (0,24 и 0,67 эВ) определены из кривых ТСП (энергия 0,24эВ рассчитана из низкотемпературных измерений, а 0,67 эВ - из высокотемпературных измерений); 3) данные центры не заполняются возбуждением образца при низких температурах; 4) сечение захвата этих центров меняется с ростом температуры, что наиболее четко выражено для кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$; 5) интенсивности указанных полос ТСП в зависимости от условий эксперимента, изменяются синхронно.

Все эти особенности центра, как мы предполагаем, могут быть интерпретированы, как и в работе [1], в рамках модели, допускающей их связь с одним центром с отталкивающим барьером, полная глубина залегания которой составляет 0,67эВ. Тогда высота барьера определяется как разность $\Delta E = E_{\text{п}} - E_{\text{т}} = 0,43\text{эВ}$, где $E_{\text{п}}$ - полная энергетическая глубина центра с учетом высоты барьера, $E_{\text{т}}$ - глубина центра относительно дна зоны проводимости.

Одинаковые значения температурных сдвигов полос ТСП, не зависимо от условий эксперимента, является еще одним подтверждением того, что эти полосы и соответствующие им энергетические значения являются следствием термоопустошения одного и того же центра.

Неоднородность легирования и наличие макроскопических дефектов кристаллов является причиной образования в них областей с различными потенциалами, а следовательно, возникновения эффекта расширения в зону сечения захвата электрона ловушкой [7]. Как видно из таблицы, по этой причине, центры прилипания одной и той же

природы, а следовательно и одинаковой энергетической глубины, но локализованные в областях с различными потенциалами, термически опустошаются в различных температурных областях, приводя при этом к появлению полос ТСП со значениями температур максимумов сдвинутыми на одинаковую величину.

Заключение. Таким образом, представленные результаты по исследованию кристаллов $\text{CdS}:\text{Rb}$ и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}<\text{Rb}>$ методом ТСП, непротиворечиво объяснены в рамках их связи с одними и теми же центрами с отталкивающим барьером, а наблюдаемые температурные смещения полос ТСП, за которые ответственны центры одной и той же природы и энергетической глубины их локализацией в областях с макронеоднородностями кристалла.

Литература:

1. Aven M., Prener J.S. Physics and Chemistry of II-VI Compounds// Amsterdam. - 1967. (Перевод под ред. С.А. Медведева - Физика и химия соединений A^2B^6 . М.: "Мир". - 1970.)
2. Физика соединений A^2B^6 // (Под ред. Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К.). - М.: "Наука". - 1986. - 320 С.
3. Garlic G.F.T., Gibson A.F. The electron traps mechanism of luminescence in sylvite and selenide phosphors.// Proc. Phys. Soc.- 1948.- v.A60.- N342.- P. 574-590.
4. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М., Шахбанов Г.М. Особенности фото-, термостимулированных явлений в кристаллах $\text{CdS}<\text{K}>$ // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естеств. и точные науки, 2011. №3. С. 17-20
5. Хамидов М.М., Рабаданов М.Х., Магомедбеков У.Г., Али Рафик М.К. Особенности примесной фото- и термостимулированной проводимости в кристаллах сульфоселенида кадмия, легированных рубидием. //Вестник ДГУ, 2013, в.6 с.68-73.
6. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М. Фотостимулированные преобразования в кристаллах селенида цинка, легированных серебром //Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Ест. науки. 2010. № 5 (159). С. 52-54
7. Зобов Е.М., Ризаханов М.А., Хамидов М.М., Магомедов Н.М. Эффект расширения в зону сечения захвата электрона ловушкой в порошках промышленных люминофоров К-83, К-96. // Тезисы международной конф. «Оптика полупроводников». - Ульяновск.- 2000.- С. 84

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИТА ВИСМУТА ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Р.Г. Митаров

*Дагестанский государственный технический университет,
367020 Махачкала, Россия*

С.Н. Каллаев

Институт физики ДНЦ РАН

Исследована температурная зависимость теплоемкости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (Re- La, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho; $x=0-0.40$) в интервале 130-800К. При замещении ионов висмута ионами редкоземельных элементов появляется дополнительная компонента теплоемкости, которая обусловлена проявлением эффекта Шоттки для 3-х уровневых состояний и структурой 4f- электронов парамагнитных редкоземельных элементов. Установлена зависимость температуры антиферромагнитного фазового перехода от состава.

Ключевые слова: *теплоемкость, мультиферроики, редкоземельные элементы, эффект Шоттки, фазовые переходы.*

Введение

Для стремительно развивающейся в последнее десятилетие микро- и нанoeлектроники чрезвычайную актуальность приобретает проблема создания новых материалов, обладающих уникальными физическими свойствами. Это стимулирует новые исследования по синтезу и изучению их физических свойств с целью обнаружения новых или улучшения имеющихся свойств для их практического применения. К таким материалам относятся мультиферроики, в которых имеет место и электрическое и магнитное упорядочение. Кроме того, при наложении внешних электрического и магнитного полей в мультиферроиках наблюдается изменение намагниченности и электрической поляризации соответственно. Повышенный интерес к мультиферроикам связан также с тем, что они относятся к перспективным материалам для микроэлектроники и их можно использовать для создания устройств записи/считывания информации, сенсоров магнитного поля, устройств спинтроники и т.д. К таким перспективным материалам относится BiFeO_3 , в котором имеет место антиферромагнитный фазовый переход при 643К и сегнетоэлектрический фазовый переход при

1083K [1]. При температуре ниже температуры антиферромагнитного перехода T_N в феррите висмута не обнаружены свойства ферромагнетика, но обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой. Для появления в феррите висмута магнитоэлектрического эффекта необходимо разрушить эту структуру. Один из способов достижения этой цели – это допирование BiFeO_3 редкоземельными металлами. Анализ результатов проведенных исследований по этой проблеме показывает, что не всегда удается однозначно интерпретировать полученные результаты, не выявлены закономерности структурных фазовых переходов, а также температурные интервалы, в которых возникают различные фазы и их зависимость от концентрации легированных РЗЭ. Кроме того, несмотря на большой объем накопленного материала по физическим свойствам мультиферроиков, еще не создана теория, которая объяснила бы их свойства. Поэтому сохраняет свою актуальность дальнейшее экспериментальное исследование этих материалов и определение тех параметров, которые необходимы для создания теории частично упорядоченных систем к которым относятся и мультиферроики.

Образцы и методика измерения

Керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (Re- La, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho; $x = 0-0.40$) получены в научно-исследовательском институте Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону) по керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием в воздушной среде [2]. Рентгеноструктурный анализ проведен методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3, который установил, что фазовый состав твердых растворов на основе феррита висмута зависит от концентрации редкоземельных элементов. Так для растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ в интервале концентраций в пределах $0 < x < 0,10$ имеет место одна фаза (ромбоэдрическая R3c), а при концентрации $0,10 < x < 0,20$ – три фазы (ромбоэдрическая, и две орторомбические P_1 и P_2), в интервале $0,20 < x < 0,30$ ромбическая фаза отсутствует и остаются две остальные фазы. Экспериментальная и относительная плотность синтезированных твердых растворов (89-94)% свидетельствует о достаточно хорошем качестве полученных керамических образцов.

Измерение теплоемкости проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования Института физики Даг.НЦ РАН (дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix[®] фирмы NETZSCH). Образец для измерения теплоемкости – эта пластина диаметром четыре и толщиной один мм соответственно. Скорость изме-

нения температуры составляла 5K/мин. Погрешность измерения теплоемкости меньше трех процентов.

Результаты и их обсуждение

В работе представлены результаты исследования теплоемкости мультиферроиков на основе феррита висмута, легированных редкоземельными элементами. Экспериментальные зависимости теплоемкости исследованных твердых растворов феррита висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (Re- La, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho; $x=0-0.40$) от температуры и состава в интервале 130-800K приведены в работах [2,3,4,5,6,7]. На рис.1 приведена зависимость теплоемкости от температуры мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (Re- La, Gd, Eu, Ho). Для всех исследованных составов в области антиферромагнитного фазового перехода наблюдается λ аномалия, кроме того при легировании феррита висмута редкоземельными элементами, увеличивается их теплоемкость, что свидетельствует о появлении дополнительной компоненты теплоемкости. Абсолютная величина дополнительной теплоемкости зависит от температуры и легированного РЗ элемента.

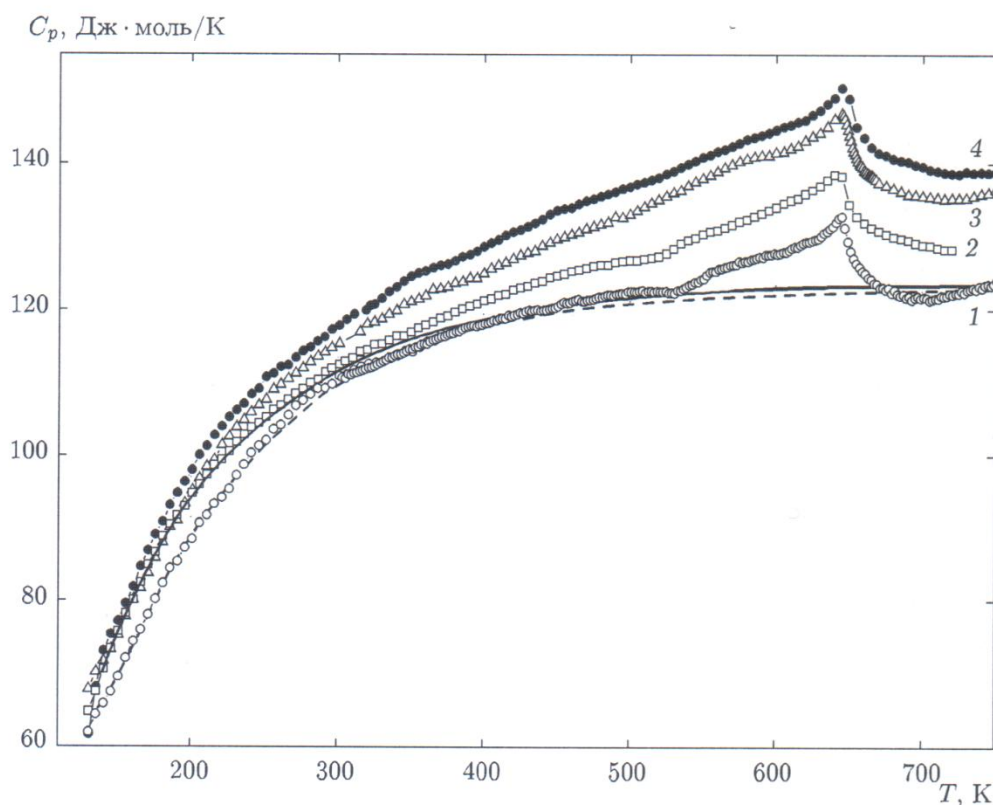


Рис.1. Зависимость теплоемкости от температуры BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3), $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (4)

Для расчета теплоемкости кристаллической решетки нами применена модель Дебая, а для выделения ангармонической компоненты теплоемкости использованы литературные данные коэффициента теплового расширения α [8] и изотермическая сжимаемость K_T [9]. Расчеты показывают, что ангармоническая компонента теплоемкости составляет менее двух процентов от общей теплоемкости исследованных составов, поэтому можно допускать что $C_p \approx C_v$. На рис.1 штриховая линия – теплоемкость кристаллической решетки BiFeO_3 , сплошная линия - $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ (Re-PЗЭ). При легировании феррита висмута редкоземельными элементами общая теплоемкость мультиферроиков растет и это указывает на появлении новой компоненты. Ее можно выделить как разность между общей экспериментальной теплоемкостью и рассчитанной по Дебаю теплоемкостью (ΔC). На рис.2 и 3 представлены температурная зависимость аномальной теплоемкости составов BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3), $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (4) и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. Анализ температурной зависимости этой теплоемкости дают основание интерпретировать ее как теплоемкость Шоттки для 3-х уровневых состояний, возникающих при легировании BiFeO_3 редкоземельными элементами. Появление такой системы авторы [10] связывают с изменением параметров решетки при легировании (вследствие смещения ионов железа и висмута), а также с изменением угла между кислородными октаэдрами. Формула для расчета теплоемкости Шоттки для трехуровневых состояний имеет вид [11]:

$$C_{sh} = R \frac{\frac{g_1}{g_0} \left(\frac{E_1}{k_0 T} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{g_2}{g_0} \left(\frac{E_2}{k_0 T} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right)}{\left[1 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right) \right]^2}, \quad (2)$$

где $D_1 = g_1/g_0$, $D_2 = g_2/g_0$ – отношение кратностей вырождения энергетических уровней E_1 и E_2 .

Сравнение теплоемкости ΔC , рассчитанной по экспериментальным данным, с вычисленной по формуле (1) дает возможность вычислить модельные параметры D_1, D_2, E_1, E_2 . На рис.2,3 сплошной линией обозначены рассчитанные по формуле (1) теплоемкость Шоттки в зависимости от температуры, а в таблице 1 приведены модельные параметры для феррита висмута легированного РЗЭ.

В мультиферроиках легированных парамагнитными РЗЭ дополнительная компонента теплоемкости больше чем в составах, легированных РЗ элементом, не содержащем 4f- электроны (лантан) (рис.2 и 3). Это обусловлено появлением Шоттковской компоненты теплоемкости C_f , возникающей при термическом возбуждении 4f- электронов РЗЭ. Теплоемкость C_f можно представить в виде суммы:

$$C_f = C_{\text{fш}} + C_{\text{fm}} , \quad (3)$$

где $C_{\text{fш}}$ и C_{fm} – теплоемкость, обусловленная штарковской структурой и мультиплетной структурой термов РЗ ионов соответственно.

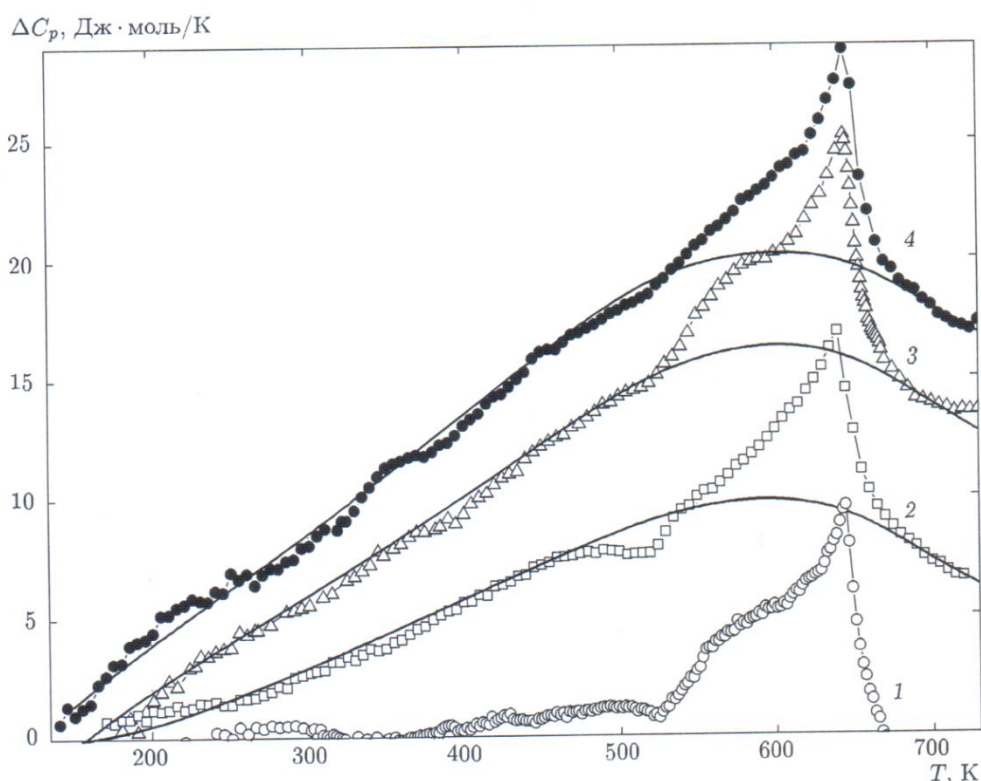


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости Шоттки BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3), $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (4); точки – из эксперимента; сплошные линии – результат аппроксимации формулой (1) [5].

Компоненту $C_{\text{fш}}$ можно наблюдать при температурах порядка 100К, а компоненту C_{fm} при более высоких температурах [12]. Поэтому наблюдаемое увеличение теплоемкости феррита висмута, при легировании парамагнитными РЗ элементами (Sm, Eu) можно связать с переходами 4f- электронов РЗ ионов на более высокие уровни мультиплета. Расстояние между мультиплетными уровнями ионов самария Sm^{3+} ($^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$ – 0, 1100, 2300, 3600 см^{-1}) и

европия Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_3$, ${}^7\text{F}_4$, ${}^7\text{F}_5$ — 0, 400, 1000, 1900, 2900, 3900 см^{-1}) [13,14] сравнимо с энергией фононов уже при средних температурах и переходы между этими уровнями ионов самария и европия приводит к увеличению общей теплоемкости $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{FeO}_3$ по сравнению с $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. Кроме того, избыточная теплоемкость $\Delta C_{\text{p}} \text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{FeO}_3$ больше $\Delta C_{\text{p}} \text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ (рис.2) и это связано с тем, что мультиплетные уровни ионов европия Eu^{3+} расположены близко от основного, чем у ионов самария Sm^{3+} .

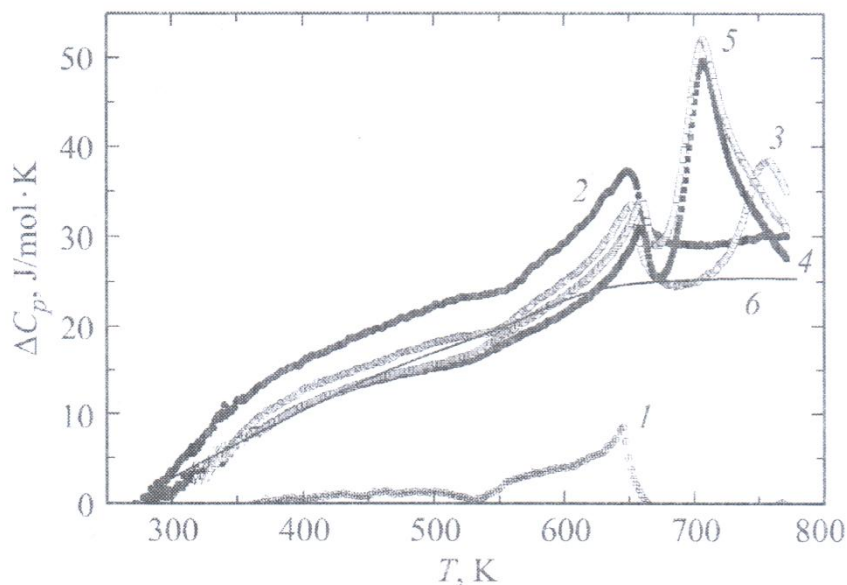


Рис.3. Температурная зависимость теплоемкости Шоттки $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. $x=0$ (1), $x=0,05$ (2), $x=0,10$ (3), $0,15$ (4), $0,20$ (5); 6 – результат аппроксимации выражением (1) [2].

Легирование феррита висмута РЗЭ приводит не только к появлению дополнительной компоненты теплоемкости, но и смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N при изменении состава [4-6]. На рис.4 приведены фазовые диаграммы (зависимость T_N от состава x) для некоторых мультиферроиков на основе Bi-FeO_3 . Анализ фазовых диаграмм показывает, что смещение температуры T_N с изменением концентрации РЗЭ у разных составов разное. Так в $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ для составов в интервале $0 < x < 0,15$ T_N смещается в область высоких температур, а при $x > 0,20$ эта температура смещается в область низких температур [2]. А в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с увеличением x от 0 до 0,10 T_N растет, а при $x > 0,10$ эта температура смещается в область низких температур (рис.4в) [6]. Для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ зависимость T_N от x приведена на рис. (4а) [7]. С ростом концентрации европия ($0 < x < 0,10$) температура Нееля смещается в об-

ласть высоких температур, для составов $0,10 < x < 0,15$ T_N смещается в область низких температур, а при $x > 0,15$ – в область высоких температур.

Таблица 1.

Модельные параметры мультиферроиков

	D_1	E_1	D_2	E_2
$\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$	13.694	0.195eV	0.744	0.014eV
$\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$	30.093	0.280eV	1.850	0.092eV
$\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$	60.742	0.284eV	2.691	0.081eV
$\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	49,235	0.281eV	2,415	0,087eV
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$	131.66	0.245 eV	8.91	0.098 eV
$\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$	27,57	0,254 eV	1,56	0,047 eV

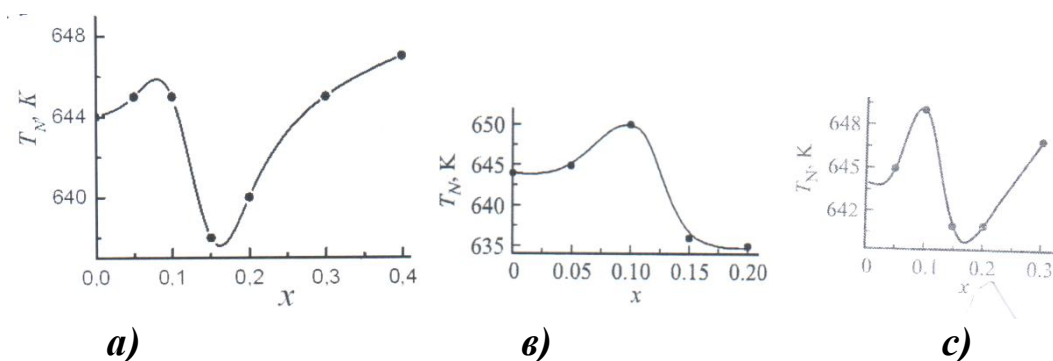


Рис.4. Зависимость температуры Нееля T_N от состава:

а) $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$; в) $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$; с) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$.

Выводы

1. Впервые определена теплоемкость мультиферроиков на основе BiFeO_3 допированных редкоземельными элементами в широком интервале температур (130-800K).

2. Обнаружена и выделена дополнительная компонента теплоемкости, появляющаяся при легировании РЗ элементами феррита висмута, которую можно интерпретировать как аномалию Шоттки в теплоемкости для 3-х уровневых состояний, возникающих при изменении параметров кристаллической решетки из-за смещения ионов висмута и железа в BiFeO_3 .

3. Легирование феррита висмута парамагнитными РЗ элементами приводит к увеличению теплоемкости этих мультиферроиков за счет термического возбуждения 4f-электронов РЗ ионов.

4. Экспериментально установлено, что замещение ионов висмута в BiFeO_3 ионами РЗ элементов приводит к смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода, которое обусловлено

структурными фазовыми переходами в исследованных мультиферроиках.

Литература

1. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. // УФН. 2012. - Е.182. №6. - С.593-620.
2. С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, Б.Р. Билалов, А.Я. Курбатаев, С.В. Хасбулатов, Л.А. Резниченко. Теплоемкость мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. // ФТТ, 2017. - т.59, в.7, с. 1448-1451.
3. Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, К.Г. Абдулвахидов. Теплоемкость мультиферроика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. // ФТТ, 2015. - т.57, в.4, с.710-711.
4. С.Н. Каллаев, С.А. Садыков, З.М. Омаров. Диэлектрические свойства и теплоемкость мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. // ФТТ, 2016. - т.58, в.4, с.664-666.
5. С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. Теплоемкость мультиферроиков на основе BiFeO_3 . // ЖЭТФ, 2014. - т.145, в.2, с.320-324.
6. С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, Б.Р. Билалов, Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко, С.А. Садыков. Теплоемкость и диэлектрические свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. // ФТТ, 2014. - т.56, в.7, с.1360-1363.
7. S.N. Kallaev, A.G. Bakmaev, S.M. Omarov, R.G. Mitarov, A.R. Bilalov, L.A. Reznichenko. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. - Vol.695, N.2, p.3044-3047.
8. А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств BiFeO_3 и $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. // ФТТ, 2009. - т.51, в.6, с.1123-1126.
9. T. Tohei, A. Kuvabara, T. Yamamoto, F. Oba, I. Tanaka. General Rule for Displacive Phase Transitions in Perovskite Compounds Revisited by First Principles Calculations. // Phys. Rev. Lett. 2015, 94, 035502.
10. Arnold D.C., Knight K.S., Morrison F.D., Lightfoot Ph. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : crystal structure of the orthorhombic beta phase // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102. – P. 027602.
11. Р.Г. Митаров. Влияние парамагнитных уровней ионов празеодима на тепловые свойства Pr_3S_4 . // Теплофизика высоких температур. 2008. - Т.46, №6, с.951-953.
12. R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, V.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Schottky effect in the Pr_3Te_4 - Pr_2Te_3 system. // Phys. Stat. Sol (a). 1975. V.30. - P.457-467.
13. В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304с.

14. G.H.Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publ., N. Y., (1968). 457 P.
УДК 537.226

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ PLZT С НАНОПОЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ. ЭФФЕКТ ШОТТКИ В PLZT

¹Митаров Р.Г., ²Каллаев С.Н.

²Дагестанский государственный университет

¹Дагестанский государственный технический университет

Исследованы теплоемкость, коэффициент теплового расширения и деформация соединения PLZT- 9/65/35 в области температур 150-800К. Обнаружены размытые аномалии на температурных зависимостях теплоемкости и теплового расширения в широких интервалах температур 250-650К и 330-550К, соответственно. Установлено, что аномальное поведение теплоемкости в области температур 250-650К обусловлено проявлением двухуровневых состояний (аномалия Шоттки).

Ключевые слова: сегнеторелаксоры, теплоемкость, тепловое расширение, фазовые переходы, эффект Шоттки.

Введение

Сегнетокерамические материалы на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) со структурой типа перовскита, благодаря своим превосходным физическим свойствам и возможности их варьирования при изменении химического состава, находит широкое применение в различных устройствах и приборах современной техники. Изменять свойства PZT можно как варьировав соотношение Ti/Zr, так и введением акцепторных (Mg, Mn и др.) и донорных (La, Bi и др.) добавок, а также используя комплексное легирование. В последнее время особый интерес проявляется сегнетокерамическим соединениям, в которых легирование ниже определенной температуры приводит к нарушению дальнего порядка, а упорядоченные области (с ближним порядком) согласно структурным данным имеют размеры порядка $10-10^2$ нм [1,2]. Соединения с таким малым корреляционным радиусом флуктуаций поляризации проявляют релаксорное поведение и называются сегнеторелаксорами. В релаксорных сегнетоэлектриках реализуется размытый сегнетоэлектриче-

ский фазовый переход, в области которого диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер, а диэлектрическая проницаемость и температура ее максимума зависят от частоты измерительного поля. Характерной особенностью этих материалов является и то, что в области размытого фазового перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура). При этом между близко расположенными полярными областями образуется сильно деформированная прослойка параэлектрической фазы, которая препятствует слиянию нанополярных областей и образованию сегнетоэлектрических доменов [3].

Известно, что для сегнеторелаксоров можно выделить три характерные температуры: T_d – температура появления наноразмерных полярных областей (температура Бернса), T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости T_c – температура перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние (соответствует температуре деполяризации при нагреве поляризованного образца), причем $T_d > T_m > T_c$. Механизм фазового перехода в таких неоднородных многокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно изученным.

Соединение PLZT - $(Pb_xLa_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ относится к семейству кислородных оптических керамических соединений и является типичным представителем материалов с релаксаторным поведением [4]. Различные составы такой керамики PLZT обычно описываются соотношениями La:Zr:Ti как $x/y/z$, где x, y, z - концентрации элементов La, Zr и Ti соответственно, ат. %. Оптическая прозрачность и активность, а также наличие размытых фазовых переходов в широком температурном интервале с малыми коэрцитивными полями, наличие индуцированных электрическим полем и механическими напряжениями фазовых переходов сделали лантановую керамику на основе твердых растворов PZT одним из основных материалов для электрооптики. Согласно [4] в релаксорной керамике PLZT при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области), т.е. в отсутствие внешнего поля статическая доменная структура не образуется. Спонтанная поляризация наблюдается при температурах ниже T_c (~330K) только в поляризованных образцах при наложении электрического поля с напряженностью, большей некоторой критической величины.

Оптическая керамика PLZT достаточно широко исследовалась в последние десятилетия с помощью различных методов, но, тем не ме-

нее, осталось немало нерешенных проблем, связанных с природой фазовых переходов в твердых растворах PZT, модифицированных La, и с особенностями поведения физических и структурных свойств в широкой области температур. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие исследования релаксорных сегнетоэлектриков. В частности, исследования теплофизических свойств (которые в отличие от диэлектрических структурных и спектральных свойств мало изучены), и особенно теплоемкости, в широком интервале температур позволяет получить важную информацию о природе физических явлений в релаксорных сегнетоэлектриках.

Следует отметить, что исследование теплоемкости и теплового расширения сегнеторелаксоров проводилось ранее в ряде работ [5-12]. Наиболее обоснованные выводы о характере поведения теплоемкости в широкой области температур, включая область размытого фазового перехода, были сделаны только в последние годы в работах [8,9], посвященные исследованию сегнеторелаксоров $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). В работе [9] для монокристаллического SBN, легированного примесями лантана, получено хорошее согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости и расчетной кривой для двухуровневой модели, однако численные оценки, проведенные автором, имеют качественный характер из-за малости величины аномальной теплоемкости.

В данной работе представлены результаты комплексных исследований термодинамических свойств (теплоемкости, теплового расширения, диэлектрической проницаемости) и фазовых состояний неполяризованной сегнеторелаксорной керамики PLZT 9/65/35 в широком интервале температур (120-800K) и анализ их поведения в области размытого фазового перехода.

Образец и методы измерений

Образец для исследований представлял собой горячепрессованную прозрачную керамику циконата-титаната свинца, легированного лантаном (9% ат.La) - $(\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ и был приготовлен в Институте физики твердого тела Латвийского университета. Все исследования проведены на одном и том же образце.

Измерение теплоемкости в интервале температур 120-800K проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 5мм и толщиной 1мм. Скорость изменения температуры образца составляла $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостный dilatометр. Образец PLZT для измерения коэффициента теплового расширения представлял собой параллелепипед размерами 10x2x4 мм. Погрешность измерения коэффициента теплового расширения составляет 2-3%. Управление процессом измерения и обработки экспериментальных данных осуществлялась программой для автоматизации теплофизических исследований.

Топографическое изображение поверхности керамики и нанополлярную структуру зерна керамики получали на атомно-силовом микроскопе АСМ «Integro» с использованием метода пьезоотклика, который позволяет проводить исследования доменной структуры сегнетоэлектриков.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводилось стандартным методом с помощью измерительных мостов LCR-17 фирмы «Intek» и E7-12 на частотах от 1,0 КГц до 1,0 МГц.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены трехмерное и двумерное изображение поверхности PLZT, полученные методом АСМ при комнатной температуре. Как следует из анализа топографического изображения поверхности (см. рис.1а) монокристаллические зерна в керамике не разрешаются, что связано с хорошей полировкой поверхности (величина шероховатости не превышает 15 нм). На рис.1б в увеличенном масштабе приведено распределение потенциала пьезоэлектрического отклика одной из областей керамики. «Лабиринтный» узор из светлых и темных областей в отдельном монокристаллическом зерне указывает на существование полярных нанообластей на поверхности керамики с границами, разделяющими области с различным направлением вектора поляризации.

В отсутствие внешнего поля, как видно на рис.1, при комнатной температуре ($T < T_m$) в зернах керамики образуется лабиринтная нанодоменная структура, т.е. реализуется ближний порядок поляризации. Размеры этих областей от 10 до 200 нм. Особенность материалов PLZT заключается в том, что для образования ромбоэдрической сегнетоэлектрической структуры (дальнего порядка поляризации) необходимы внешние электрические поля [6].

Для определения температуры T_m для данного образца керамики проведены диэлектрические исследования, которые представлены на рис.2. Как видно из рисунка в керамике PLZT -9 при температуре $T_m \approx 330\text{K}$ наблюдается максимум диэлектрической проницаемости ϵ , ко-

торый имеет характерный для релаксоров частотно-зависимый характер. Причем, максимум диэлектрической проницаемости с увеличением частоты смещается в область высоких температур и уменьшается по величине. Заметная зависимость ϵ от частоты выше температур $T \gg T_m$, по-видимому, обусловлена проводимостью образца при высоких температурах.

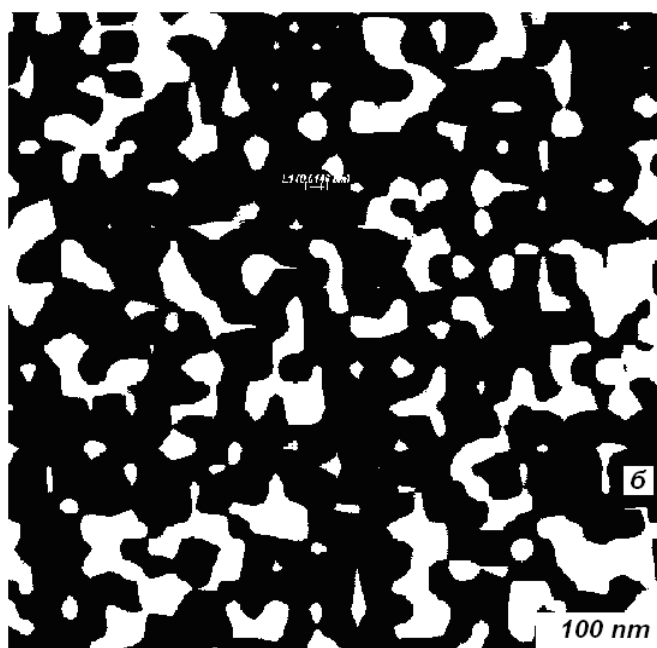
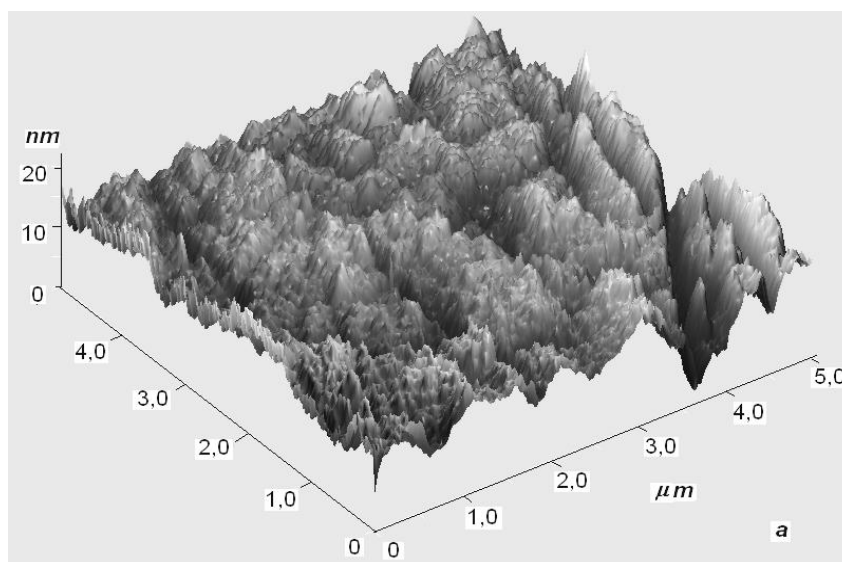


Рис.1. Топографическое изображение поверхности (а) и лабиринтная нанодоменная структура зерна (б) керамики PLZT

Результаты исследования теплоемкости C_p релаксорной керамики PLZT в интервале температур 150-800К, включая область размытого фазового перехода, представлены на рис.3.

На кривой температурной зависимости теплоемкости не наблюдаются ярко выраженные аномалии, характерные для традиционных фазовых переходов. Однако в области температур 250-650K на зависимости $C_p(T)$ наблюдается широко размытая особенность теплоемкости (куполообразная аномалия с максимумом в окрестности $T \approx 450K$).

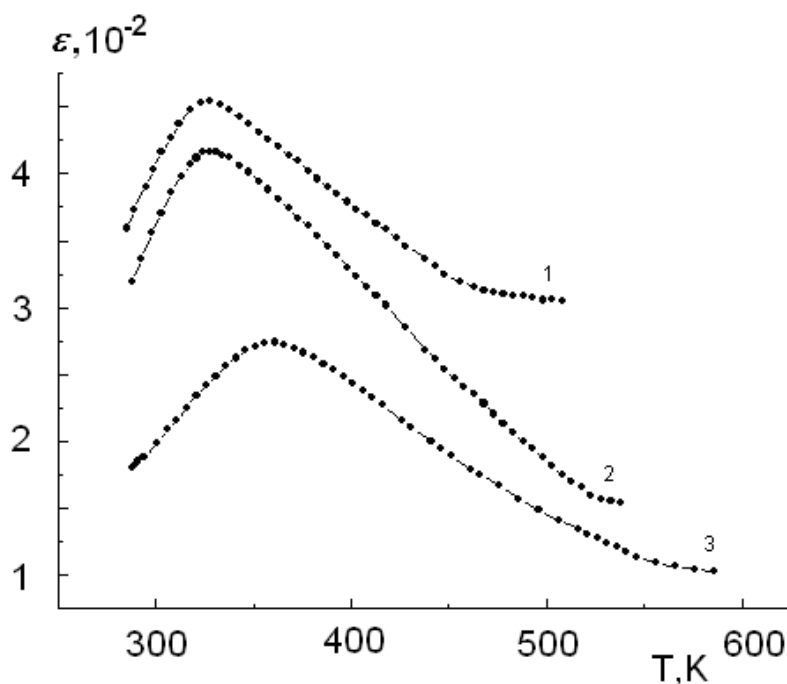


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики PLZT на различных частотах (1-1,0 кГц, 2-10 кГц, 3-1,0 МГц).

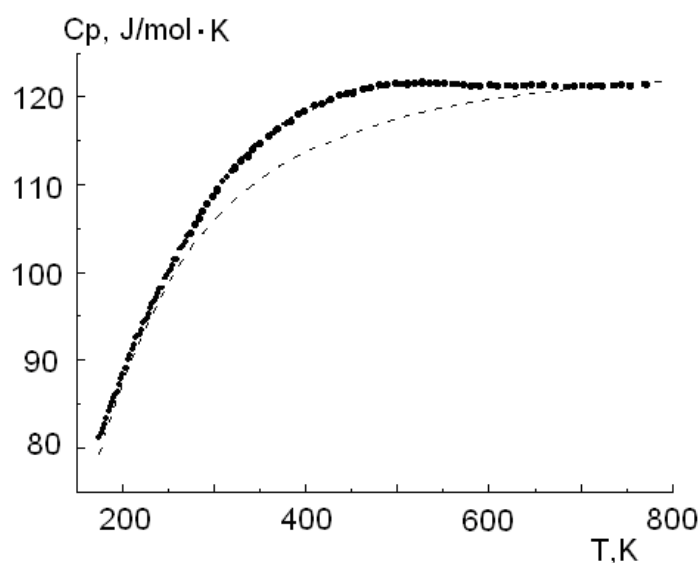


Рис.3. Температурная зависимость теплоемкости PLZT: точки - эксперимент, штриховая линия - результат

аппроксимации фононной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна на основе выражения (1).

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную теплоемкость. Для этого необходимо иметь данные по сжимаемости и коэффициенту теплового расширения. Данные по сжимаемости PLZT в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фононную теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения (рис.6) и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики $\text{PrZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ [13], родственного PLZT. Это значение модуля объемной сжимаемости составляет $2,3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. На основании указанных данных ангармонический вклад в фононную теплоемкость PLZT при 700K составил примерно 1 Дж/мольК, т.е. менее одного процента общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения PLZT. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фононной теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание. Коэффициент теплового расширения PLZT в интервале 150-750 К меняется от $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ до $9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (рис.6).

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фононную теплоемкость соединений суммой функций Дебая и Эйнштейна

$$C_p^0 \sim [D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T)], \quad (1)$$

где Θ_D и Θ_E - характеристические дебаевская и эйнштейновская температуры. Результаты анализа наших данных дают величины $\Theta_D \approx 445\text{K}$ и $\Theta_E \approx 435\text{K}$. Результаты обработки решеточной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна показаны на рис.3 штриховой линией. На рис.3 видно, что в интервале температур 250–650K наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фононной теплоемкости, которое свидетельствует об избыточной теплоемкости. В интервале 120 - 200K теплоемкость с понижением температуры уменьшается почти линейно (рис.3). Такая зависимость теплоемкости от температуры характерна для большого числа кристаллов [6] и это обусловлено особенностями реальных функций распределения частот при низких температурах.

Аномальная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной теплоемкостью $\Delta C = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис.4.

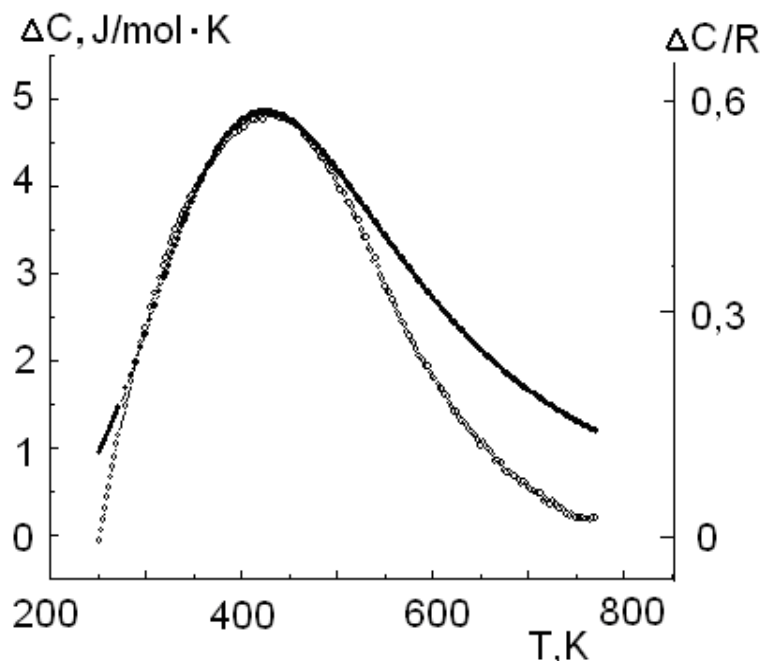


Рис.4. Аномальная составляющая теплоемкости PLZT: точки – из эксперимента, сплошная линия – результат аппроксимации выражением (2).

Характер выделенной таким образом аномалии теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для двухуровневых состояний, разделенных энергетическим барьером ΔE . Это могут быть как нанодомены, разделенные барьером ΔE , так и атомы одного типа или группа атомов, имеющие две структурно-эквивалентные позиции [9]. Выражение для теплоемкости Шоттки для двухуровневой модели имеет вид [14,15]:

$$\Delta C_p/R = D \cdot (\Delta E/kT)^2 \cdot \exp(-\Delta E/kT) / [1 + D \cdot \exp(-\Delta E/kT)]^2, \quad (2)$$

где D - отношение кратностей вырождения уровней, R - универсальная газовая постоянная.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2) и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC , получены модельные параметры $D \approx 0,019$ и $\Delta E \approx 0,17 \text{ eV}$. Согласие эксперимента с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достигнуто путем деления теплоемкости Шоттки на R (рис.4). Это свидетельствует о том, что количество атомов переходя-

щих на вышележащий энергетический уровень (или меняющие свои позиции) составляет примерно 0,12 моля одного из элементов (или группы элементов), входящих в состав PLZT. Этими атомами могут быть атомы лантана.

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как $\Delta S(T) = \int \Delta C/T \, dT$, показано на рис 5.

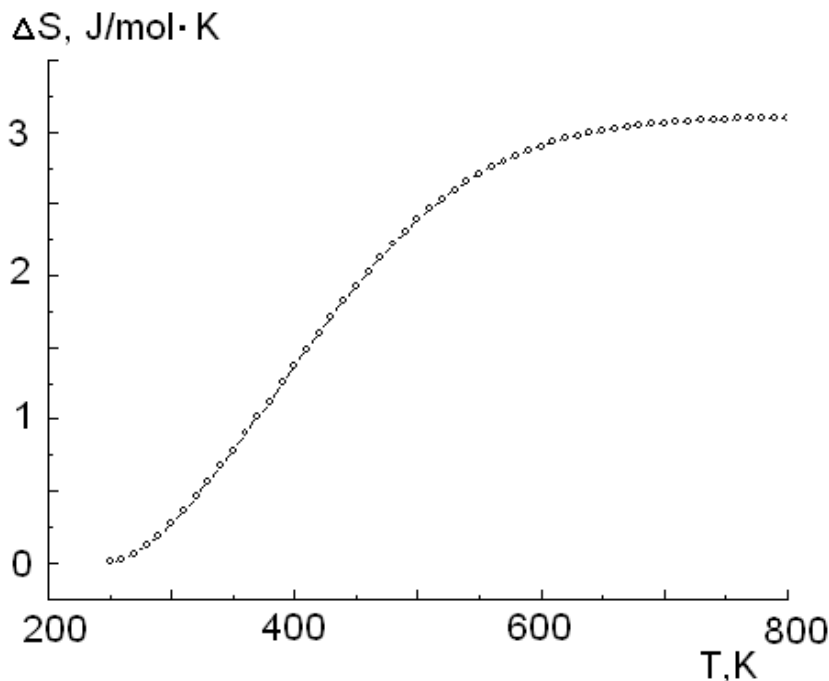


Рис.5. Температурная зависимость аномальной энтропии керамики PLZT

Результаты исследования температурной зависимости деформации и коэффициента теплового расширения α керамики PLZT-9 приведены на рис 6 (а, б). Как видно из рисунка 6 на температурных зависимостях α и деформации при температурах 330 и 560К наблюдаются слабовыраженные аномалии. Причем, аномалия $\alpha(T)$ при 330К совпадает с T_m на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см.рис2). Для аппроксимации удлинения $\Delta L/L(T)$ при высоких температурах обычно используется уравнение, описывающее линейную зависимость

$$\Delta L/L(T) = a + bT. \quad (3)$$

В температурной области размытого фазового перехода $T_d > T > T_m$ (330-550K), где идет процесс образования наноразмерных полярных областей, коэффициент линейного расширения убывает с температурой быстрее (рис. 6). Такое аномальное поведение α , согласно теории теплового расширения Грюнайзена, может быть обусловлено диполь-

дипольным взаимодействием полярных областей, которые возникают и развиваются в этой области. Эти дальнедействующие силы притяжения приводят к понижению частот некоторых колебаний акустических ветвей фононного спектра вблизи границы зоны Бриллюэна [16]

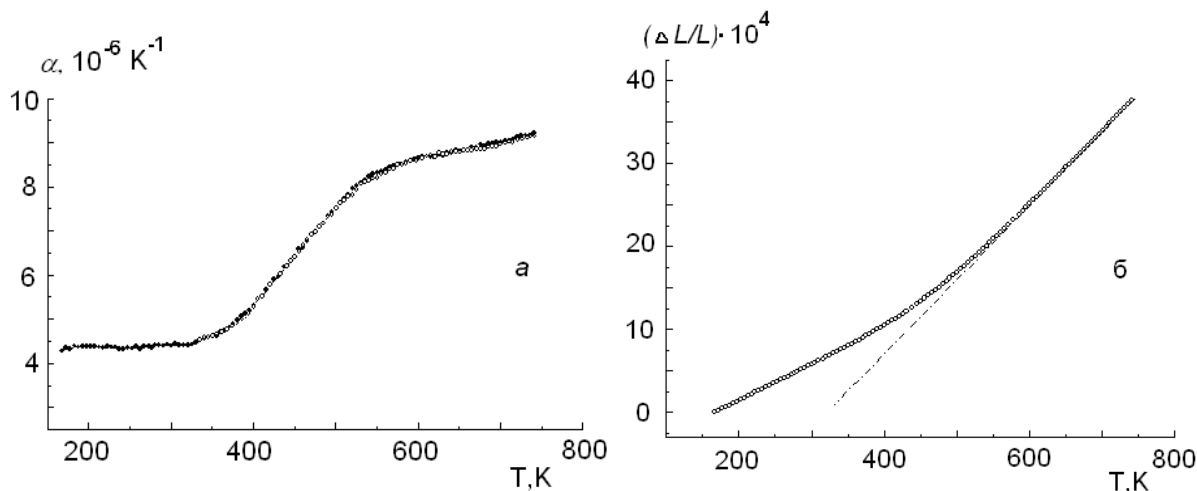


Рис.6. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения (а) и деформации (б) PLZT: точки- экспериментальные данные, пунктир - аппроксимация неаномального вклада на основе уравнения (3).

Рассмотрим результаты приведенных исследований с учетом особенностей структуры керамики PLZT. Необычные свойства параэлектрической фазы сегнеторелаксоров при температурах $T \gg T_m$ наблюдались разными методами. Так, в керамике PLZT в [17] обнаружен эффект генерации второй гармоники, характерный для нецентросимметричных структур, значительно выше температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m . В работах [18,19] обнаружено, что в PLZT 8/65/35 температурная зависимость показателя преломления отклоняется от линейной в области температур соответствующей температуре сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c \approx 630-640\text{K}$ для «чистого» PLZT 0/65/35. Поэтому предполагалось, что такое необычное поведение в материалах PLZT (как и в других кислородно-октаэдрических структурах) может быть обусловлено возникновением случайным образом ориентированных локальных поляризованных областей, которые начинают появляться в неполярной кристаллической структуре в участках с недостатком лантана. Эту температуру, при которой происходит образование наноразмерных полярных областей, обычно называют температурой Бернса T_d .

Позже в работе [20] при исследовании PLZT 8,7/65/35 методом рентгеновского рассеяния высокого разрешения было обнаружено, что при $T_d = 640\text{K}$ в областях с дефицитом лантана начинают возникать нанообласти с неоднородной локальной поляризацией, которые при понижении температуры увеличиваются и при $T = 560\text{K}$ приводят заметному ромбоэдрическому искажению решетки. Т.е. при T_d происходит фазовый переход, который приводит к ромбоэдрическому искажению решетки в локальных наноразмерных областях и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопическая поляризация не возникает.

В нашем случае аномальное поведение теплоемкости PLZT 9/65/35, которое начинает экспериментально наблюдаться в области 650K соответствует температуре Бернса T_d , определенное на основании структурных исследований близкой по составу керамики PLZT 8,7/65/35 [20]. Размытость аномалии теплоемкости, возможно, обусловлена тем, что температуры фазового перехода в отдельных наноразмерных областях различаются.

Как видно на рис.5 величина изменения энтропии PLZT в области размытого фазового перехода (как и для PMN [8]) составляет $\Delta S \approx 0.4R$. Этот факт указывает на то, что заметную роль в формирование нанополярных областей играют процессы типа порядок-беспорядок, связанные с упорядочением ионов свинца и лантана ниже температуры Бернса.

Следует отметить, что температура максимума диэлектрической проницаемости PLZT не совпадает с температурой максимума аномальной теплоемкости. Возможно, эта температура T_m соответствует фазовому переходу при понижении температуры из состояния с полным беспорядком локальных диполей в состояние с частичным их упорядочением в масштабе нанодоменов.

Согласно рентгеновскому эксперименту [20] при $T \sim 560\text{K}$ с понижением температуры начинается заметный рост нанобластей с ромбоэдрическим искажением решетки по всему объему образца PLZT. Электростатическое взаимодействие таких полярных областей создает в окружающей параэлектрической среде сложную картину механических напряжений [3]. Поэтому в области этой температуры можно ожидать аномального поведения тепловой деформации в PLZT, что и наблюдалось нами экспериментально (отклонение деформации от регулярного поведения) в области $\sim 560\text{K}$ (см рис.6).

Следует отметить, что ранее [21,22] считалось, что температура аномального вклада в деформацию соответствует температуре Бернса

T_d . Однако, наши калориметрические исследования и их сравнительный анализ со структурными данными [20] свидетельствуют о том, что области с локальной поляризацией в PLZT начинают возникать при более высоких температурах, т.е. температура Бернса T_d заметно выше температуры отклонения деформации от регулярного поведения.

Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов работы и литературных данных можно предположить следующее. В керамике PLZT 9/65/35 при понижении температуры в областях с недостаточным содержанием лантана при температуре Бернса $T_d \approx 650\text{K}$ происходит фазовый переход с образованием в неполярной кубической фазе нанодоменов с локальной поляризацией (ромбоэдрической структуры), которые распределены случайным образом и макроскопическая поляризация в образце не возникает вплоть до комнатных температур. Аномальное поведение теплоемкости в области температур 250-650K и теплового расширения в области 330-560K обусловлено ростом, изменениями и взаимодействиями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей.

Характер температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части сегнеторелаксора PLZT позволяет однозначно заключить отсутствие термодинамического фазового перехода в области температуры максимума диэлектрической проницаемости, а также отсутствие спонтанного фазового перехода из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние. В области размытого фазового перехода отсутствует температурный гистерезис, характерный для фазовых переходов 1-го рода в сегнетокерамических материалах.

Литература

1. Smolenskii G. A. and Agranovskaya A. I. Dielectric Polarization and Losses of Some Complex Compounds // Soviet Physics Technical Physics. V. 3. No. 3. 1958. pp. 1380-1389.
2. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics. // Ferroelectrics 76. 241 (1987)
3. Isupov V. A. New approach to phase transition in relaxor ferroelectrics // Phys. Stat. Sol. (b). 1999. Vol. 213. P. 211–216.
4. Haertling, G. H., & Land, C. E. Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications // Journal of the American Ceramic Society. 1971. V. 54. No. 1. P. 1-10.
5. Гвасалия С. Н., Лушников С. Г., Мория Йошике, Кавайи Хитоши, Атаке Туру Фракционный вклад в теплоемкость релаксорного сегнетоэлектрика PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ при низких температурах. // Кристаллография 2001. V. 46. № 110. P. 1110-1114.
6. Струков Б. А., Минаева К. А., Скороморохова Т. Л. и др. Тепловые свойства антисегнетоэлектрической керамики // ФТТ. 1966. Т. 8. С. 972–976.

7. Fouskova A., Kohl V., Krainik N.N. and Milnikova I.E. Specific Heat of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // *Ferroelectrics*. 1981. Vol. 34. P. 119–121.
- 8.7. Горев Н.В., Флеров И.Н., Бондарев В.С., Сью Ф. Исследования теплоемкости релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в широком интервале температур // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 123. С. 599–606.
9. Якушкин Е.Д. Теплоемкость сегнетоэлектрика-релаксора SBN. // *ФТТ*. 2004. Т. 46, В. 2. С. 325–328.
10. Mueller V., Jager L., Beige H. et. al. Thermal expansion in the Burns-phase of barium titanate stannate // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 129. P. 757–763.
11. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics // *Thermochimica Acta*. Vol. 2004. 419. P. 135–141.
12. Горев Н.В., Флеров И.Н., Sciau Ph., Guillemet-Fritsch S. Исследование теплового расширения твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ // *ФТТ*. 2009. Т. 51. С. 746–753.
13. Ronguette J., Haines J., Bornand V. et.al. Transition to a cubic phase with symmetry-breaking disorder in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ at high pressure. // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. P. 214–220.
14. В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука. Л. (1973), с. 304.
15. R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, V.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Schottky effect in the Pr_3Te_4 - Pr_2Te_3 system. // *Phys. Stat. Sol (a)*. 1975. V. 30. P. 457–467.
16. С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука. М. (1974), с. 292.
17. Betzler K., Bäuerle D. Second-harmonic generation in “Cubic” PLZT ceramics. // *Appl. Phys. A* 18:271 (1979).
18. Burns G., Dacol F. H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. P. 2527–2530.
19. Burns G. and Dacol F. H. Soft phonons in a ferroelectric polarization glass system. // *Solid State Commun.* 1986. V. 58, P. 567–571.
20. Darlington C.N. On the changes in structure of PLZT(8.7/65/35) between 80 and 750 K // *Physica status solidi (a)*. 1989. V. 113. №1. P. 63–69.
21. Bhalla S., Guo R., Cross L. E., Burns G., Dacol F. H. and R. R. Neurgaonkar, Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Polarization effects. // *Phys. Rev. B*. 1987. 36(4), P. 2030–2035.

22. Wongsanmai S., Yimnirun R., Ananta S., Guo R., Bhall A. Thermal expansion measurements in the relaxor ferroelectric PIN–PT system. // Mater. Lett. 2008.V. 62. P.352–356.

УДК 537.521

ОСОБЕННОСТИ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА В SF_6 В РЕЖИМЕ НЕДОНАПРЯЖЕНИЯ

Эфендиев К.А.

*Дагестанский государственный технический университет»
Махачкала*

Приведены результаты экспериментального исследования искрового разряда, возникающего в однородном электрическом поле, когда напряжение на газовом промежутке меньше напряжения статического пробоя. Установлена зависимость напряжения пробоя от внешнего ионизирующего облучения и длины газового промежутка. Установлены закономерности формирования искровых каналов в SF_6 .

Ключевые слова: *искровой разряд, напряжение, время, давление, отрицательный стример, положительный стример, искровой канал, механизм пробоя.*

Введение

До настоящего времени не создана теория искрового пробоя с охватом как начальной, так и конечной стадии пробоя. Теория стримеров, разработанная в работах Мика и Крегса относится к начальной стадии пробоя [1]. В начальной стадии искрового пробоя лавина электронов переходит в стримеры, которые распространяются к аноду и катоду и образуют стримерный канал. Петер [3] экспериментально показал, что, когда стримерный канал замыкает катод и анод, на промежутке держится почти полное напряжение импульса.

В конечной стадии искрового пробоя происходит формирование искрового канала с малым сопротивлением и ярким свечением. Конечная стадия зависит не только от природы газа, но и от природы катода, что в теории стримеров не учитывается. Для создания более общей теории пробоя необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных с охватом как начальной, так и конечной стадии пробоя.

Мы исследовали явление искрового пробоя элегаза (SF_6) с учетом широкого применения этого газа в технике [3,4].

Исследование искрового пробоя элегаза производилось в режиме недонапряжения (когда напряжение на промежутке U меньше напряжения статического пробоя U_0), при наличии облучения испытуемого промежутка светом от искры в том же газе в однородном электрическом поле (электроды имели форму электродов Роговского).

Давление газа менялось в пределах от 53 до 462 тор, а расстояние между электродами от 1 мм до 10 мм.

Изменение напряжения на испытуемом промежутке фиксировалось с помощью осциллографа, а оптическая картина развития пробоя с помощью электронно оптического преобразователя.

Напряжение пробоя в режиме недонапряжения измерялось электростатическим киловольтметром с относительной точностью $\pm 1,5\%$.

Относительная точность измерения времени по осциллограммам менялась от 5 до 10%. Схематический вид осциллограмм пробоя недонапряженных промежутков дан на рис.1. Колебания A сигнализируют о начале импульсного облучения промежутка ионизирующим излучением, что кладет начало пробоем недонапряженного промежутка.

Результаты исследования и обсуждение

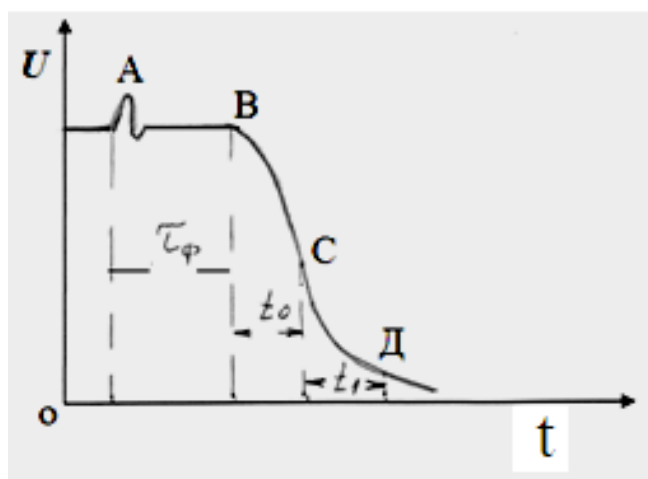
В таблице 1 приведены максимальные недонапряжения в зависимости от отношения напряженности поля E к давлению p для различных длин газовых промежутков и давлений.

Таблица 1

Длина газового промежутка d , см	Давление газа P , тор	Отношение $\frac{E}{P}, \frac{в}{см \cdot тор}$	Недонапряжение $\frac{U_0 - U_m}{U_0} \times 100\%$	Минимальное напряжение пробоя U_m , кВ
0,1	462	98,4	2,90	4,42
0,2	462	106,0	3,70	9,4
0,3	462	108,9	1,32	14,9
0,5	53	147,0	7,70	3,6
1	53	136,8	4,12	4,12

В таблице 2 для тех же давлений и длин газовых промежутков даны времена формирования τ_ϕ и время спада напряжения на про-

межутке t_0 от напряжения пробоя U до напряжения горения дуги U_c (рис.1) в зависимости от недонапряжения и отношения E / p .



**Рис.1. Схематический вид осциллограммы пробоя
недонапряженного промежутка.**

Таблица 2.

Длина газового проме- жутка d , см.	Давле- ние га- за P , тор	Недонапря- жение $\frac{U_0 - U_m}{U_0} \times 100\%$	Время форми- рования про- боя $\tau_{\phi}, \text{нс}$	Время спада на- пряжения на про- межутке $t_0, \text{нс}$	Отноше- ние $\frac{E}{P}$, $\frac{\text{в}}{\text{см} \cdot \text{тор}}$
0,1	462	1,10	154	53	97,3
0,2	462	1,02	393	86	104,9
0,2	462	2,04	260	59	104
0,2	462	3,06	230	100	102,8
0,3	462	0	192	75	109
0,3	462	0,66	420	86	108,2
0,3	462	1,32	480	99	107,5
1,0	53	0,70	530	80	135,8

Рост отношения E/p приводит к увеличению энергии, накапливаемой электроном на длине свободного пробега, что должно привести к увеличению коэффициента ионизации электронами α (первый коэффициент Таунсенда). Рост коэффициента α приводит к увеличению недонапряжения газового промежутка. Элегаз является электроотрицательным газом. Электроны в электронных лавинах, присоединяясь к молекулам элегаза образуют отрицательные ионы, которые не способствуют развитию пробоя. Этот процесс уменьшает возможное недонапряжение. Таким образом, имеются два процесса один из которых увеличивает возможное недонапряжение, а другой процесс

уменьшает его. С ростом длины промежутка процесс захвата электронов молекулами элегаза выходит на первое место в смысле влияния на уменьшение величины недонапряжения по сравнению с ростом энергии электронов на длине свободного пробега. Указанная закономерность согласуется с формулой [2]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\alpha - a} \{ \alpha \cdot e^{(\alpha-a)d} - a \}$$

где I - ток, I_0 - начальный ток, α - коэффициент ионизации электронами, a - число электронов, захваченных на пути в 1 см в направлении поля. С ростом длины промежутка роль члена e^{ad} , замедляющего процесс пробоя, возрастает по сравнению с $e^{\alpha d}$, что и приводит к уменьшению величины недонапряжения с ростом длины промежутка. Это представляет интерес для техники изоляции в условиях наличия внешних излучений изоляционного промежутка.

Согласно данным таблицы 2 видно, что время формирования τ_ϕ и время спада t_0 напряжения от напряжения пробоя U до напряжения перехода искры в дугу U_c несколько увеличиваются с ростом длины газового промежутка, когда давление газа и недонапряжение являются постоянными. По нашему мнению, рост τ_ϕ и t_0 связан с ростом d с одной стороны с увеличением расстояния, которое проходит лавинами и стримерами, а с другой стороны образованием отрицательных ионов путем захвата электронов молекулами элегаза.

Нами исследовался спад напряжения на газовом промежутке от напряжения пробоя U до напряжения горения U_c с помощью осциллографа, с одновременной фиксацией оптической картины развития разряда в пространстве и во времени с помощью электроннооптического преобразователя (ЭОП). При этом временная развертка осциллографа и электронно оптического преобразователя производится одним и тем же импульсом напряжения. Этот факт позволяет нам совмещать во времени осциллограмму и эопограмму. Экспериментальные исследования различных авторов и наши исследования показали, что момент начала спада напряжения на газовом промежутке совпадает с моментом появления первого видимого свечения в нем и моментом резкого роста силы тока, с точностью $\sim 10^{-8}$ сек.

На рис.2 приведена характерная осциллограмма изменения напряжения во время пробоя промежутка и эопограмма изменения оптической картины пробоя.

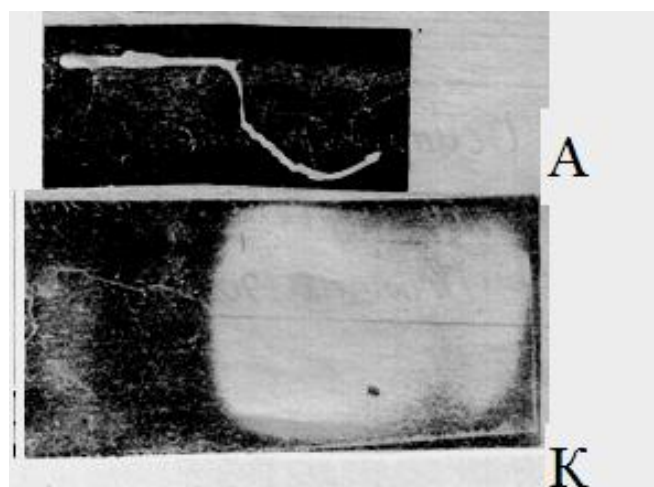


Рис.2. Осциллограмма изменения напряжения на газовом промежутке и соответствующая эопограмма для одного и того же разряда. ($d=1$ мм; $U = 7,20 \cdot 10^3$ В; $p=53$ тор; $U_0 = 7,25 \cdot 10^3$ В; $t_0 = 90$ нс).

На рис.3 дана схематическая картина совмещенных во времени осциллограммы и эопограммы.

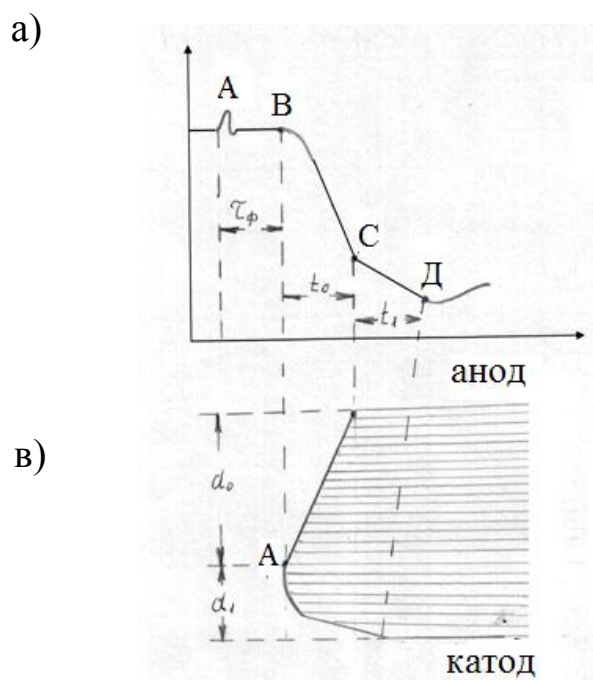


Рис.3. Схематический вид совмещенных во времени осциллограммы (а) и эопограммы (в).

Анализ полученных эопограмм показывает, что при пробое недо-напряженных газовых промежутков и при наличии внешнего ионизирующего облучения (светом от искрового разряда), первое видимое свечение возникает в катодной половине газового промежутка (рис.3 точка А). Первое видимое свечение с большой скоростью распространяется по направлению к аноду, однако, с приближением к аноду скорость движения свечения уменьшается.

Свечение распространяющееся к аноду мы называем отрицательным стримером. Из области первого видимого свечения свечение распространяется не только к аноду, но и к катоду. При этом отрицательный стример за время t_0 (рис.3) доходит почти до анода. Свечение, которое распространяется из области первого видимого свечения по направлению к катоду, мы называем положительным стримером. Положительный стример за время t_0 проходит небольшое расстояние. Дальнейшее распространение положительного стримера до катода происходит за время t_1 (рис.3), проходящее от момента перехода искры в искродуговую стадию (точка С, рис.3) до момента образования сильно светящегося искрового канала (точка D, рис.3), замыкающего газовый промежуток.

В таблице 3 приведены: средние расстояния, пройденные отрицательным d_0 и положительным d_1 стримерами и средние времена t_0 и t_1 , в течение которых соответствующие стримеры проходят расстояния d_0 и d_1 ; скорость отрицательного стримера $v_0 = \frac{d_0}{t_0}$ и положительного стримера $v_1 = \frac{d_1}{t_1}$ при разных длинах промежутка, давлениях газа, напряжениях пробоя и отношениях $\frac{E}{p}$.

Таблица 3

d_0 , мм.	d_1 , мм.	t_0 , нс	t_1 , нс	$v_0 \times 10^6 \frac{см}{с}$	$v_1 \times 10^5 \frac{см}{с}$	На- пряже- ние пробоя U , кВ	Отноше- ние $\frac{E}{p}$, $\frac{в}{см \cdot тор}$
$d=2 \text{ мм}; p=462 \text{ тор}; U_0 = 9,8 \cdot 10^3 \text{ В}$							
1,7	0,35	100	146	1,65	2,40	9,50	102,8
1,6	0,39	46,6	113	4,1	3,8	9,60	103,9
1,7	0,34	56,6	176	3,0	2,3	9,70	104,9

$d=3 \text{ мм}; p=462 \text{ тор}; U_0 = 7,2 \cdot 10^3 \text{ В}$							
1,8	0,93	91	310	1,76	4,1	14,9	107,5
1,8	1,1	90	307	1,89	3,7	15	108,2
2,0	0,93	70	285	2,4	3,9	15,1	108,9
$d=10 \text{ мм}; p=53 \text{ тор}; U_0 = 7,2 \cdot 10^3 \text{ В}$							
6,1	3,9	85	337	7,2	1,25	7,2	135,8

Из данных таблицы 3 видно, что скорость отрицательного стримера v_0 примерно на порядок больше скорости положительного стримера v_1 . Скорость отрицательного стримера увеличивается с ростом отношения $\frac{E}{p}$. Разница в скоростях отрицательного и положительного стримеров объясняется тем, что скорость отрицательного стримера определяется процессами в газе, в частности, энергией, которую электроны приобретают на длине свободного пробега, а скорость положительного стримера определяется не только процессами в газе, но и на катоде. При этом на завершающей стадии развития положительного стримера, напряженность поля сильно снижается из-за перераспределения напряжения в цепи с ростом силы тока в формирующемся канале искры.

В условиях наших опытов, когда газовый промежуток находится в режиме недонапряжения, а катод и пробиваемый газ подвергаются действию ионизирующего излучения искры в том же газе, пробой может произойти по смешанным механизмам пробоя, предложенным в работах [3,5,6,7].

По смешанным теориям пробой начинается раскачиванием электронных лавин как в теории Таунсенда, а завершается как по стримерной теории в суммарном поле $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_n$, где $\vec{E}_0$ - внешнее приложенное поле, $\vec{E}_n$ - поле положительных пространственных зарядов.

При этом развитие стримеров можно объяснить плазменным механизмом, по которому развитие стримера носит скачкообразный характер.

Выводы

1. Под действием внешнего ионизирующего излучения светом искры снижается напряжение пробоя.
2. Снижение напряжения пробоя под действием внешнего ионизирующего облучения в элегазе уменьшается с ростом длины газового промежутка, что возможно объяснить захватом электронов лавины

молекулами элегаза. Этот эффект можно использовать в изоляционной технике.

3. Скорость отрицательного стримера на порядок больше скорости положительного стримера.

Литература

1. Мик Д., Крегс Д. Электрический пробой в газах. М.: «Мир», 1960. 600 с.
2. Энгель А.Э. Ионизованные газы. М.: Физматгиз, 1959. 323 с.
3. Ретер Г. Электронные лавины и пробой в газах. М.: «Мир», 1968. 390 с.
4. Гохберг Б.М., Зандберг Э. А. Электрические свойства элегаза. // ДАН СССР. 1946. № 55. С. 511 – 514.
5. Нестерихин Ю.Е., Камельков В.С., Мейлихов Е.З. Импульсный пробой малых промежутков в наносекундной области времен // ЖТФ. XXIV 1964. Т. 4. С. 40-52.
6. Омаров О.А., Рухадзе А.А., Шнеерсон Г.А. О плазменном механизме пробоя газов высокого давления в сильном постоянном электрическом поле // ЖТФ. 1979. т. 19. С. 1997.
7. Омаров О.А., Бройтман А.П., Решетняк С.А., Рухадзе А.А. О начальной стадии формирования стримерного пробоя газов // КСФ. т.6. 1984. С. 50-54.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Арсланов Д.Э., Махмудов М.А.</i> Возможности использования термисторов в качестве теплового контроля машин и механизмов	3
<i>Алишаев М.Г., Арсланов Д.Э., Махмудов М.А.</i> Долговечность работы геотермальной циркуляционной системы для маломощного пласта ...	8
<i>Ахмедов Г.Я., Курбанисмаилова А.С., Эфендиев К.А., Ахмедова Л.М.</i> К вопросу о перспективах утилизации попутных с геотермальной водой горючих газов и режимах эксплуатации энергетического оборудования	16
<i>Ахмедов Г.Я.</i> Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения	24
<i>Ахмедов Г.Я.</i> К вопросу об эксплуатации энергетических систем в условиях декарбонизации геотермальных вод	35
<i>Гусейнов М.К., Гусейнов А.М.</i> Технология получения материалов для создания приборов твердотельной электроники, работающих в экстремальных условиях.....	45
<i>Хамидов М.М., Магомедов Н.Н.</i> Влияние примесей рубидия на свойства кристаллов сульфида кадмия	52
<i>Хамидов М.М., Магомедов Н.Н.</i> Центры прилипания с отталкивающим барьером в кристаллах CdS:Rb и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$..	57
<i>Митаров Р.Г.</i> Теплоемкость феррита висмута легированного редкоземельными элементами	61
<i>Митаров Р.Г., Каллаев С.Н.</i> Теплофизические свойства сегнетокерамики PLZT с нанополярной структурой. Эффект шоттки в PLZT.....	69
<i>Эфендиев К.А.</i> Особенности искрового разряда в SF_6 в недонапряжения	82

Научное издание

**НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОФИЗИКИ
И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Сборник научных трудов

Подготовка оригинал-макета *Сулейманова М.А.*

Подписано в печать 31.03.2023 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Гарнитура «Таймс». Бумага офсетная. Печать ризографная.
Усл. п. л. 5.35. Уч.-изд. л. 3.9. Тираж 100 экз. Заказ №23-25-47.



Отпечатано в типографии АЛЕФ
367002, РД, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 64
Тел.: +7 (8722) 935-690, 599-690, +7 (988) 2000-164
www.alefgraf.ru, e-mail: alefgraf@mail.ru