

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ

УДК 539.63+537.226

РАБОТЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТЕРМОЭЛЕМЕНТА ПРИ РЕГИСТРАЦИИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АМПУЛЕ СОХРАНЕНИЯ

С. С. Набатов, А. В. Кульбачевский, А. В. Лебедев

Институт химической физики в Черноголовке РАН,
142432 Черноголовка

На основе численного моделирования проведен анализ работы полупроводникового термоэлемента из моносulfида олова, используемого для регистрации экзотермических процессов в ударно-волновых экспериментах по сохранению образцов. Задачу решали в одномерной постановке, рассматривая многослойную схему, которая отражала расположение образца и термоэлемента внутри реальной плоской ампулы. В результате численного счета получены зависимости термо-ЭДС от времени для различных скоростей тепловыделения в исследуемом веществе.

Высокоскоростные методы изучения свойств конденсированных веществ при ударном сжатии и ударно-волновые эксперименты по сохранению образцов для последующего анализа составляют основу динамического направления в области физики и химии высоких давлений [1]. Однако во многих случаях нет достаточных оснований утверждать, что состояние сохраненного в специальной ампуле вещества однозначно связано с изменениями физических параметров, зарегистрированных в ударно-волновом импульсе. Необходимы методы, позволяющие непрерывно следить за поведением образца внутри ампулы, начиная с момента входа ударной волны в вещество и далее на протяжении длительного промежутка времени в разгруженном состоянии. Следует также иметь в виду, что и сам процесс ударно-волнового воздействия в ампуле может существенно отличаться от нагружения в чисто динамическом эксперименте. Поэтому простое сопоставление результатов, полученных двумя способами, не вполне корректно. Особенно это касается изучения закономерностей протекания химических превращений в гетерогенных средах, инициируемых ударно-волновым воздействием.

Согласно [2] эту проблему следует решать комплексно: на базе динамических методов, традиционных способов сохранения и нового методического подхода, основанного на непрерывной диагностике состояния вещества внутри ампулы электрическими методами. Одним из таких методов является метод регистрации экзотермических процессов, основанный на явлении термо-ЭДС в полупроводниках [3]. Однако в указанной публикации сформулированы лишь принципы функционирования полупроводникового термоэлемента, которых явно недостаточно для получения количественной информации об исследуемых превращениях. В настоящей работе рассмотрен общий подход к постановке задач численного анализа предложенного метода и приведены результаты решений для случая, когда в качестве материала чувствительного элемента используется моносulfид олова (SnS).

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧИ

Схема экспериментов по регистрации экзотермических процессов в ампуле сохранения с использованием полупроводникового термоэлемента приведена на рис. 1. Исследуемое вещество 4 вместе с чувствительным элементом 5 размещены внутри плоской ампулы для электрических измерений между передней стенкой корпуса 1 и массивным внутренним электродом 2. Электрод изолирован от корпуса с помощью втулки из литографского камня 3. Ударно-волновое нагружение экспериментальной сборки осуществлялось алюминиевым ударником, разогнанным взрывным способом до скорости свыше 1 км/с (направление воздействия обозначено стрелками). После сброса динамического давления внутри ампулы существует некоторое распределение температуры T , изменяющееся со временем, которое и является причиной возникновения ЭДС ΔE в измерительной цепи¹. Считая, что основной вклад в ЭДС связан с присутствием полупроводникового элемента, для идеально-плоского варианта имеем

$$\Delta E = \int_{T_{s1}}^{T_{s2}} S(T) dT, \quad (1)$$

где S — коэффициент термо-ЭДС полупроводникового вещества; T_{s1} — температура на границе термоэлемент — внутренний электрод; T_{s2} — температура на границе образец — термоэлемент. Знак регистрируемого сигнала определяется знаком S и знаком разности температур на гранях термоэлемента. Так, для приведенной схемы (заземленный электрод — корпус ампулы) $\Delta E > 0$, если $S(T) > 0$ и $T_{s2} > T_{s1}$. При отсутствии экзотермического процесса в образце значение ЭДС будет падать до нуля вследствие охлаждения исследуемого вещества и термоэлемента. В случае тепловыделения, например за счет химической реакции, произойдет некоторый рост ЭДС с последующим уменьшением до нуля.

Для того чтобы зарегистрировать напряжение между электродами U , близкое по величине к ΔE , необходимо соблюдение условия $R_e \gg R_i$, где R_e — входное сопротивление измерительного прибора, а R_i — внутреннее сопротивление экспериментального устройства. Поскольку в ударно-волновых экспериментах обычно $R_e = 50$ или 75 Ом, нетрудно сделать соответствующие оценки относительно того, при каких уровнях электропроводности исследуемого вещества и полупроводникового материала измеряется непосредственно величина ΔE . В принципе, образец можно исключить из электрической цепи, расположив между ним и термоэлементом дополнительный электрод из фольги с малой тепловой инерционностью.

На рис. 2 приведена осциллограмма, демонстрирующая возможности метода. В эксперименте фиксировалась реакция синтеза (экзотермический процесс) сверхпроводящей керамики состава $\text{Cu}_a\text{Ti}_b\text{Yt}_c\text{O}_d$. Термоэлемент был изготовлен из моносulfида олова, полупроводникового соединения с коэффициентом термо-ЭДС в нормальных условиях $+550$ мкВ/К. В соответствии с обозначениями на рис. 1 геометрические параметры экспериментальной сборки следующие: $l_1 = 7$ мм; $l_2 = l_3 = 1$ мм; $l_4 = 16$ мм. Амплитуда ударной волны, генерируемой в стальной стенке ампулы ударником толщиной 5 мм, составляла 16 ГПа. Исходный образец обладал хорошей электропроводностью за счет наличия в спрессованной смеси свободной меди, а сопротивление термоэлемента в течение всего времени записи сигнала не превышало $0,1R_e$. Для регистрации зависимости U от времени

¹ В работе анализируются только процессы, протекающие в разгруженном состоянии.

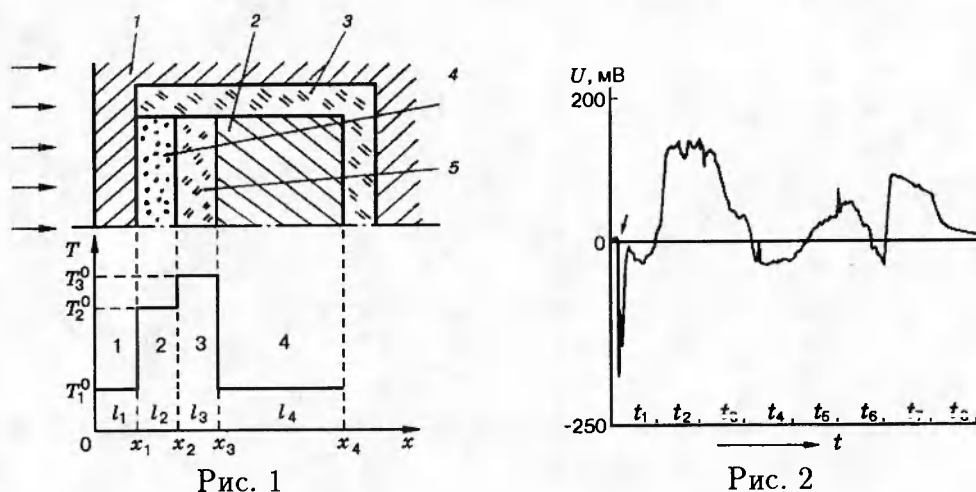


Рис. 1. Схема экспериментов и начальное распределение температуры в разгруженной ампуле

Рис. 2. Осциллограмма термоэлектрического сигнала: длительности разверток: $t_1 = 16$ мкс, $t_2 = 128$ мкс, $t_3 = 1,024$ мс, $t_4 = 16,38$ мс, $t_5 = 131,1$ мс, $t_6 = 1,05$ с, $t_7 = 16,8$ с, $t_8 = 134,2$ с; стрелкой обозначен момент входа ударной волны в полупроводниковый термоэлемент

t использовали автоматизированный комплекс на базе аналого-цифрового преобразователя Ф4226, который позволяет дискретно изменять скорость развертки, уменьшая ее со временем [4]. Как видно из осциллограммы, при ударно-волновом нагружении ячейки генерируются отрицательные импульсы, которые являются откликом полупроводникового вещества на воздействие ударной волны (УВ) [5]. Дальнейший ход записи можно объяснить следующим образом. В разгруженном состоянии формируется сигнал положительной полярности, связанный с остаточным разогревом ячейки в отсутствие тепловыделения в образце за счет реакции. То, что этот импульс должен быть положительным, вытекает из выполнения следующих условий (см. пояснение к формуле (1)): $T_{s2} > T_{s1}$ (исследуемая смесь и SnS разогреваются сильнее по сравнению с материалом ампулы) и $S > 0$. Далее, примерно через 17 мс после входа УВ в образец следует второй положительный сигнал, вызванный ростом T_{s2} за счет протекания экзотермической реакции. Однако подъем напряжения на некоторое время сменяется спадом (вероятно, вследствие того, что в процессе синтеза образуются промежуточные продукты с низкой электропроводностью). Это приводит к тому, что R_i становится много больше R_e . При формировании конечного продукта происходит восстановление высокой проводимости при соответствующем росте U . Далее следует окончательное уменьшение сигнала за счет охлаждения ячейки.

Очевидно, что для детальной расшифровки такого рода осциллограмм результаты экспериментов необходимо дополнить математическим моделированием регистрируемых электрофизических процессов. В общей постановке даже для плоского варианта это довольно сложная задача, связанная с решением нестационарных уравнений теплопроводности с переменными параметрами, подбором кинетических зависимостей, описывающих химическое взаимодействие, учетом изменения электрических свойств исследуемого образца и т. д. В настоящей работе рассматривается частный случай задачи, связанный с числен-

ным анализом работы полупроводникового термоэлемента, изготовленного из моносulfида олова. При этом реакционной системой, в которой моделируется экзотермический процесс, является смесь олова и серы в стехиометрическом соотношении, соответствующем синтезу SnS.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Как видно из уравнения (1), для расчета ЭДС необходимо знать вид функции $S(T)$ и зависимости граничных температур T_{s1} и T_{s2} от времени. Для нахождения $T_{s1}(t)$ и $T_{s2}(t)$ аналогично [6] решали нестационарное уравнение теплопроводности применительно к одномерной многослойной системе, приведенной на рис. 1:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где $a = \lambda/\rho c$ — коэффициент температуропроводности; λ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность; c — удельная теплоемкость. Граничные условия выбраны следующие: на границах областей 1–2, 2–3 и 3–4 — равенство температур и тепловых потоков (граничные условия 4-го рода). На внешней поверхности стенки ампулы ($x = 0$) и на тыльной поверхности внутреннего электрода ($x = x_4$) температура поддерживалась постоянной и равной начальной температуре T_1^0 . При решении всех задач полагали $T_1^0 = 293$ К (остаточным разогревом материала ампулы пренебрегали). Уравнение (2) использовано для нахождения температурных полей во всех областях, изображенных на рис. 1, включая и реакционную зону 2 при условии, что реакция в ней не инициируется. В случае экзотермического процесса уравнение теплопроводности для слоя 2 принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q}{\rho c}, \quad (3)$$

где q — функция теплового источника, определяющая скорость тепловыделения в единице объема вещества.

При расчете начальных остаточных температур T_2^0 (реакционная зона) и T_3^0 (термоэлемент) для каждого вещества решали уравнение состояния Ми — Грюнайзена в форме Гюгионо:

$$E(p, v) = 0,5p_H(v_0 - v) + (p - p_H)v/\gamma; \quad E(p_0, v_0) = 0,$$

где E — удельная внутренняя энергия; p — давление; v — удельный объем; p_H — давление на ударной адиабате (функция от v); γ — коэффициент Грюнайзена (функция от v); p_0 — начальное давление (полагается равным нулю); v_0 — начальный удельный объем сплошного вещества. Зависимость коэффициента Грюнайзена от объема задавали в виде [7] $\gamma(v) = 0,5 + (v/v_0)(\gamma_0 - 0,5)$. В этом соотношении коэффициент Грюнайзена в нормальных условиях $\gamma_0 = \bar{\alpha}/(\beta \times \rho_0 \times c_v)$, где $\bar{\alpha}$ — коэффициент объемного теплового расширения; $\bar{\beta}$ — коэффициент изотермической сжимаемости; ρ_0 — плотность; c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Для многокомпонентной системы термодинамические величины, входящие в правую часть последнего уравнения, рассчитывали по известным массовым долям компонентов смеси α_k и соответствующим термодинами-

ческим параметрам индивидуальных веществ:

$$\alpha = \rho \times \sum_k \alpha_k \times \alpha_k / \rho_k, \quad \beta = \rho \times \sum_k \alpha_k \times \beta_k / \rho_k, \quad 1/\rho = \sum_k \alpha_k / \rho_k, \quad c_v = \sum_k \alpha_k \times c_{vk}.$$

Полученные таким образом уравнения состояния использовали для определения (по известному давлению в стенке ампулы) удельной внутренней энергии в ударно-сжатом состоянии как реакционной смеси, так и полупроводникового вещества. При этом учитывали начальную пористость образцов, когда рассчитывали термодинамические параметры за фронтом первой УВ. Необходимые поправки вводили на основе соотношения [8] $p_H^p(v) = p_H(v)[(v_0 - v - 2v/\gamma)/(v_0^p - v - 2v/\gamma)]$, где p_H^p — давление на ударной адиабате пористого вещества; v_0^p — начальный удельный объем пористого материала. После этого в координатах p, v находили изоэнтропы разгрузки, решая дифференциальное уравнение

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{(\partial E/\partial v)_p + p}{(\partial E/\partial p)_v}.$$

Изоэнтропы расширения использованы для расчета внутренних энергий в разгруженном состоянии. На основании этих данных с привлечением зависимостей энтальпии от температуры в конечном итоге определяли T_2^0 и T_3^0 .

Ниже приведены результаты численного моделирования применительно к термоэлементу, изготовленному из SnS. При этом в расчетах полагали, что зависимость $S(T)$ для моносulfида олова совпадает с ходом кривой, полученной в нормальных условиях. Согласно нашим измерениям и с учетом справочных данных эту зависимость можно представить в аналитическом виде (см. также рис. 3):

$$S(T) = -7,36 \times 10^{-4} \times T^2 + 0,432 \times T + 462,6 \text{ [мкВ/К]},$$

$273 < T < 1223$ К. В соответствии с приведенной формулой, значение S уменьшается с ростом температуры, достигая нуля вблизи точки плавления SnS (1148 К). Далее коэффициент термо-ЭДС меняет знак и возрастает по абсолютной величине. Такое поведение коэффициента S указывает на то, что в твердом и жидком состояниях электропроводность моносulfида олова определяется различными носителями тока. В твердой фазе имеет место проводимость p -типа, а в расплаве — n -типа. При решении уравнения теплопроводности (2) использованы следующие значения параметров для SnS: $\lambda = 1,1$ Вт/(м·К); $\rho = 5,08$ г/см³; $c = 326$ Дж/(кг·К).

Реакционная система Sn + S, в которой моделировали экзотермический процесс, исследовалась ранее с использованием рассматриваемого метода [3]. Согласно [3] при давлении нагружения 8 ГПа реакция не инициировалась, а при 16 ГПа синтез SnS осуществлялся практически на 100%. Здесь необходимо отметить, что взаимодействие между компонентами имело место в разгруженной ампуле. При решении уравнения теплопроводности (3) полагали, что функция q не зависит от x и имеет форму прямоугольного импульса, показанную на рис. 4. На рисунке τ_1 — период индукции; τ_2 — длительность тепловыделения. Задавали постоянную скорость тепловыделения $q_0 = \rho c \Delta T / \tau_2$, где величина разогрева ΔT равна приросту температуры в системе Sn + S при полном завершении реакции синтеза в адиабатических условиях. Согласно [3] приняли $\Delta T = 1673$ К. Также полагали, что теплофизические параметры вещества активной зоны не изменялись со временем и соответствовали значениям для исходной композиционной системы Sn + S: $\lambda = 17$ Вт/(м·К), $c = 330$ Дж/(кг·К), $\rho = 4,74$ г/см³.

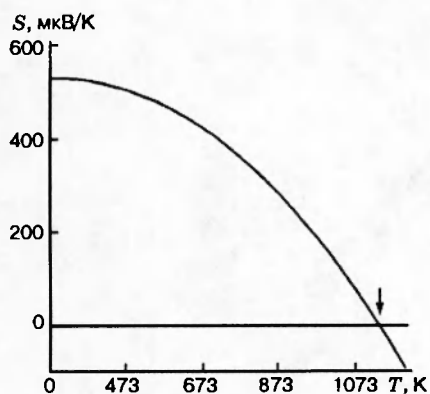


Рис. 3

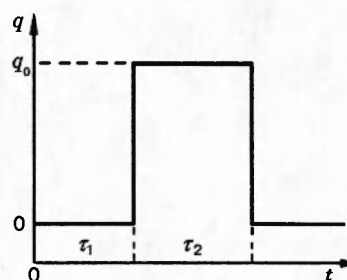


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента термо-ЭДС для SnS от температуры

Рис. 4. Вид функции теплового источника

Ударная адиабата смеси олова с серой, спрессованной практически до монолита, была взята из работы [9] и имела вид $D = 2,13 + 1,62u$ [км/с], $0,33 < u < 2,50$, где D — скорость фронта УВ; u — массовая скорость.

Необходимая для расчетов ударная адиабата SnS определена по методу, предложенному в [10], и аппроксимирована линейной зависимостью:

$$D = 2,03 + 1,88u \text{ [км/с]; } \rho = 5,08 \text{ г/см}^3.$$

Исходные плотности SnS и Sn + S выбраны такими же, как и в [3]: $\rho_{\text{SnS}} = 4,5 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Sn+S}} = 4,3 \text{ г/см}^3$.

При численном моделировании эксперимента размеры ячейки, приведенные на рис. 1, имели следующие значения: $l_1 = 6 \text{ мм}$; $l_2 = 1 \text{ мм}$; $l_3 = 1 \text{ мм}$; $l_4 = 16 \text{ мм}$.

Расчетные зависимости термо-ЭДС от времени представлены на рис. 5. Кривая 4 соответствует случаю, когда экзотермический процесс в реакционной зоне отсутствует. Начальные условия при решении уравнения теплопроводности (2) задавали в соответствии с давлением нагружения 8 ГПа. Зависимости 1–3 на рис. 5 моделируют формы термоэлектрических сигналов при осуществлении экзотермического процесса в образце (давление в стенке ампулы 16 ГПа). Все три кривые рассчитаны для одного и того же периода индукции $\tau_1 = 20 \text{ мс}$. Варьированием параметра τ_2 изменяли скорость тепловыделения q_0 : $\tau_2 = 1 \text{ мс}$ (1), $0,10 \text{ с}$ (2) и $0,18 \text{ с}$ (3). Из проведенных расчетов следует, что теоретические величины сигналов вполне соответствуют значениям, полученным экспериментально [3]. Это указывает на то, что используемая зависимость $S(T)$ для SnS сохраняет вид после ударно-волновой обработки термоэлемента. Таким образом, на основе приведенного выше соотношения для $S(T)$ нетрудно показать, что величина ΔE не может превышать $0,3 \text{ В}$, что и подтверждается экспериментально. Ни в одном из опытов с использованием термоэлемента из моносульфида олова ΔE не превышало указанного значения. В соответствии с приведенной на рис. 3 зависимостью $S(T)$ может иметь место случай, когда в процессе регистрации тепловыделения в образце сигнал (за счет смены полярности коэффициента

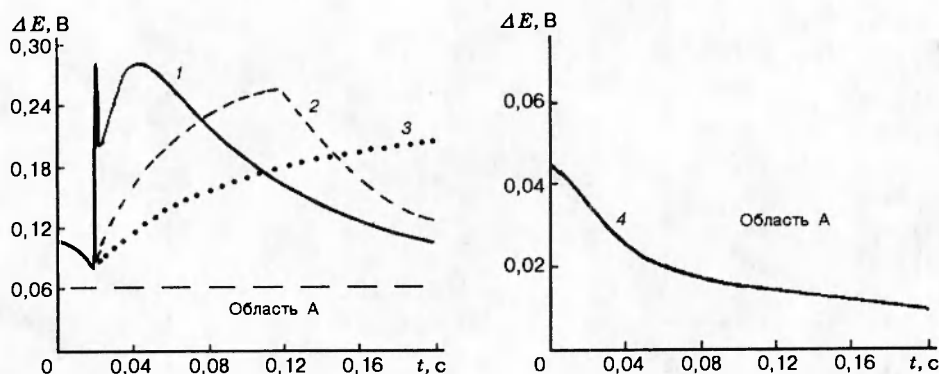


Рис. 5. Расчетные зависимости термо-ЭДС от времени

термо-ЭДС) будет иметь два максимума. Этого следует ожидать при сильном разогреве и последующем охлаждении поверхности термоэлемента. Подобную ситуацию иллюстрирует кривая 4 на рис. 5.

В настоящей работе рассмотрен самый простой закон тепловыделения в реакционной смеси при условии неизменности теплофизических и электрофизических параметров образца. Этого вполне достаточно, чтобы проанализировать рабочие характеристики самого термоэлемента. Однако для исследования кинетики и механизма реакций, аналогичных рассмотренной реакции, необходимо численное моделирование более сложных процессов внутри реагирующей системы. Нужно, например, учитывать тот факт, что при синтезе SnS происходит изменение характера электропроводности образца (переход типа металл — диэлектрик). Работа в данном направлении планируется в последующих исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ададунов Г. А., Бавина Т. В., Бреусов О. Н. и др. О соотношении между состоянием вещества в условиях динамического сжатия и результатами, полученными при исследовании сохраненных образцов // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 523–528.
2. Набатов С. С., Иванчихина Г. Е., Колесников А. В. и др. Ударно-волновой синтез моносulfида олова // Хим. физика. 1995. Т. 14, № 2–3. С. 40–48.
3. Набатов С. С., Шубитидзе С. О., Якушев В. В. Использование явления термо-ЭДС в полупроводниках для изучения экзотермических процессов в ампуле сохранения // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 114–116.
4. Лебедев А. В., Набатов С. С., Алексеенко Т. А. Измерительный комплекс на базе аналого-цифрового преобразователя Ф4226 для регистрации электрических параметров в ударно-волновых экспериментах по сохранению // Детонация: Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1989. С. 94–96.
5. Набатов С. С., Лебедев А. В. Термоэлектрические сигналы при ударно-волновом сжатии полупроводникового образца в плоской ампуле сохранения // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 2. С. 167–169.

6. **Лебедев А. В., Кульбачевский А. В., Набатов С. С.** К вопросу об измерении электропроводности полупроводниковых веществ в ударно-волновых экспериментах по сохранению // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 12. С. 128–130.
7. **Крекулева Р. А., Платова Т. М.** Моделирование поведения многокомпонентных материалов в ударной волне // Детонация: Материалы II Всесоюз. совещ. по детонации. Вып. II. Черногоровка, 1981. С. 98–101.
8. **Kolkert W. J.** Calculation of the shock temperature of porous and nonporous high explosives // Propellants and Explosives. 1979. N 4. P. 71–72.
9. **Бацанов С. С., Гоголя М. Ф., Бражников М. А. и др.** Поведение реагирующей системы Sn + S в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 3. С. 107–112.
10. **Анисичкин В. Ф.** К расчету ударных адиабат химических соединений // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 5. С. 151–153.

Поступила в редакцию 13/VI 1995 г.
