

ELEKTROTECHNIKA A RADIOELEKTRONIKA

Д.т.н., проф. Осадчук В.С., д.т.н., проф. Осадчук О.В., Дуда Р.В.
Вінницький національний технічний університет

ОГЛЯД МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ЖИТТЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Час життя носіїв заряду в напівпровідниках є важливою складовою, що визначає параметри матеріалу, які в свою чергу впливають на характеристики напівпровідникових пристроїв, які використовують електронні властивості носіїв заряду. Існує значна кількість методів визначення часу життя, проте всі вони є не досить точними. Тому необхідно проводити додаткові дослідження для підвищення точності виміру цього параметру.

Аналіз методів визначення часу життя носіїв заряду в напівпровідниках. Найбільш ефективними методами вимірювання часу життя неосновних носіїв заряду являються наступні:

1. Стационарні методи: метод вимірювання дифузійної довжини, оснований на використанні рухомого світлового зонда, а також метод вимірювання фотоелектромагнітного ефекту та стаціонарної провідності.
2. Нестационарні методи: імпульсний метод затухання фотопровідності, який використовується при вимірюваннях на пластинах та на злитках, а також методи з використанням p - n переходів.

Знаючи потрібний час життя можна обрати певну технологію виготовлення того чи іншого виробу, наприклад, легування кремнію золотом приводить до зменшення часу життя неосновних носіїв заряду, а при використанні гетеру час життя, навпаки, збільшується. Важливо відмітити, що часто важливо вимірювати час життя в готовому пристрої, а не в вихідному матеріалі.

Метод рухомого світлового променя [2,3,4]. Суть методу полягає в наступному, плоска поверхня напівпровідника (спеціально виготовлена вимірююча смужка чи торець злітка) освітлюється вузькою смужкою світла в точці $x=0$. На деякій відстані від смужки світла знаходиться колекторний контакт. Вимірюється фото ЕРС, яка виникає між колекторним контактом та неосвітленою частиною зразка. Величина фото ЕРС при малих сигналах $U \ll kT/q$ пропорційна концентрації неосновних носіїв заряду в області колектора.

Збиткові носії заряду, які генеруються в області освітлення дифундують вздовж зразка. Переміщуючи світловий потік по довжині зразка можна отримати залежність $U_{\text{фото ЕРС}}=f(x)$, де x – відстань від краю світлової смужки до колекторного контакту. Недоліком такого методу є те, що при освітленні тонкою смужкою світла зразка, товщина якого менша довжини, вимірюване значення

депарафинизации этих нефтей позволяет ликвидировать дефицит парафина – ценного сырья химических и нефтехимических производств.

2. Показано перспективность глубокой переработки нефтей полуострова Мангышлак в Казахстане – это обусловлено тем, что:

- нефть малосернистая, легкая бензиновая фракция (начало кипения 85 °С) имеет высокое октановое число (64-70 пунктов) и может использоваться как компонент автомобильного бензина;

- бензиновая фракция 85-180 °С содержит до 30% нафтеновых углеводородов и является прекрасным сырьем для получения высокооктанового бензина;

- низкооктановые бензиновые фракции, в которых сравнительно мало ароматических углеводородов могут использоваться для выработки бензиновых растворителей, бензина экстракционного, галоша и уайт-спирита, причем в нем количество ароматических углеводородов составляет всего 10% (вместо допускаемых 16%), потенциальное содержание уайт-спирита составляет 10% от нефти;

- бензино-лигроиновые фракции мангышлакских нефтей можно применять для получения компонента авиакеросина ТС-1 но облегченного фракционного состава, в нем мало серы, смолистых веществ и ароматических углеводородов;

- из мангышлакских нефтей может быть получен осветительный керосин, обладающим хорошими фотометрическими свойствами (высота некоптящего пламени 26-35 мм), потенциальное количество осветительного керосина при вовлечении в него фракций 150-320 °С – около 23% от нефти;

- при прямой перегонке мангышлакских нефтей можно получить дизельное топливо летней марки облегченного фракционного состава;

- нефти полуострова Мангышлак являются хорошим сырьем для получения высокоиндексных дистиллятных и остаточных масел, парафина и петролатума;

- вакуумный дистиллят (350-500 °С) этих нефтей можно использовать как высококачественное сырье для процесса каталитического крекинга.

3. Депарафинизация и глубокая переработка нефтей полуострова Мангышлак позволит резко поднять экономический потенциал экономики Казахстана.

Литература

1. Ягудеев Т.А., Алиев Н.У., Сахатова Г.С., Алтаева Г.С., Амангосова А.Г. Получение предельных кислот и оксикислот путем жидкофазного окисления n -парафиновых углеводородов мангышлакской и кенкиякской нефтей // Материалы научно-практ. конф. «Нефтепереработка и нефтехимия-2002», Уфа: ГУП НИИ нефтехимпереработки, 2002. С. 169-170.

2. Ягудеев Т.А., Алиев Н.У., Сахатова Г.С., Бисенбаева Г.О. Разработка методов получения предельных кислот, оксикислот и эфирокислот путем окисления n -парафиновых углеводородов мангышлакской нефти // Материалы 1 Международного симпозиума «Горение и плазмохимия», Алматы: Казахстан, 2001. С. 239-241.

Таблица 7

Характеристика нефтяных остатков

Месторождение нефти	Температура отбора, °С	Выход остатка, %	ρ_4^{20} , г/см ³	Вязкость условная (сст) при		Коксуемость, %	Температура, °С		Содержание серы, %
				50	100		застывания	вспышки	
Узень	>350	66,6	0,915	5,70	3,19	5,2	42	212	0,17
	>500	36,5	0,941	-	16,1	9,2	55	320	0,25
Жетыбай	>350	58,1	0,886	4,36	2,73	3,9	43	207	0,12
	>500	27,9	0,925	14,80	7,31	7,3	47	314	0,19
Тасбулат	>350	66,5	0,875	2,70	1,89	1,90	43,5	224	0,16
	>500	34,0	0,901	9,98	5,30	4,40	49	322	0,25
Тенге	>350	61,6	0,883	3,70	2,35	3,10	40	218	0,12
	>500	30,6	0,915	16,90	8,50	5,20	44	320	0,17
Карамандыбас	>350	60,2	0,892	4,92	3,00	4,50	45	209	0,17
	>500	35,6	0,920	23,02	12,40	7,30	47	303	0,24

Определение потенциального содержания базовых дистиллятных масел, проведенное при адсорбционном разделении депарафинированных фракций, показало следующее (табл. 5): из фракции, отобранной в интервале 350-450°, товарного образца узеньской нефти получено 9,4% от нефти дистиллятного базового масла с индексом вязкости 99 и вязкостью при 50° 16,30 сст; из фракции 450-490° – 4,6% от нефти с индексом вязкости 91 и кинематической вязкостью при 100° 8,55 сст; из остатка выше 490° – 5,7% от нефти остаточного базового масла с индексом вязкости 111 и кинематической вязкостью при 100° 19,09 сст. Выход гача составил 47,3% (T_{пл} = 48°) и 42,4% на дистиллят (T_{пл} = 57°) и петролатума 37,3% (T_{пл} = 65°) на остаток. Близкие по свойствам масла могут быть получены и из других нефтей полуострова Мангышлак.

В случае топливной схемы переработки мангышлакских нефтей вакуумный дистиллят с температурными пределами отбора 350-490° (500°) (табл. 6) можно использовать как сырье для процесса каталитического крекинга.

Остатки узеньской и жетыбайской нефти (табл. 7) высокозастывающие, мало-сернистые, с невысокой коксуемостью. Близки к ним по свойствам остатки нефти и других месторождений, поэтому они вследствие высокого содержания твердых углеродородов непригодны для производства высококачественных битумов.

ВЫВОДЫ

1. Показано необходимость депарафинизации мангышлакских нефтей и нефтепродуктов на их основе, так как выделением парафинов из них может сразу решить две важные проблемы, во-первых, нефти Мангышлака после депарафинизации становятся низкокзастывающими и высокодышными, т.е. сразу решаются вопросы транспортировки, во-вторых, промышленные масштабы

дифузийной длины значно занижується за рахунок впливу швидкості поверхневої рекомбінації.

Метод рухомого світлового зонду має цілий ряд модифікацій, які в тій чи іншій мірі використовуються в основному для дослідницьких цілей. Збудження носіїв може відбуватись точковою світловою плямою, при цьому можна вважати, що збиткова концентрація носіїв заряду є функцією r (сферична симетрія). При точковому джерелі світла концентрація збиткових носіїв заряду струму мала, тому для її збільшення можна використовувати освітлення в вигляді кола. При досить великому радіусі кола $U_{\text{ФЕРС}} = \text{const exp}(-r/L)$. Даний спосіб вимірювання не отримав широкого розповсюдження, так як не має великих переваг над способом описаним вище, а лише технічно складніший.

Більш широкого застосування досягнув метод швидкого рухомого світлового променя [1]. Суть методу полягає в тому, що на досліджуваній зразок падає пучок світла, який рухається з постійною швидкістю по світлочутливій поверхні кристала, на якій встановлений металевий зонд (колектор). В освітленій області створюються збиткові носії струму, які дифундують в неосвітлену область з швидкістю дифузії

$$V_0 = \frac{L}{\tau}, \tag{1}$$

де L – середня дифузийна довжина; τ – час життя.

При рухомій світловій плямі функції розподілу збиткових носіїв заряду по об'єму неосвітленого кристалу мають вигляд:

$$\begin{cases} p(x) = \text{const exp}(-x/L_1); \\ p(x) = \text{const exp}(-x/L_2). \end{cases} \tag{2}$$

Функція $p(x)$ визначається експериментально – вимірюване фото ЕРС, яке виникає під дією світла на колекторі.

По постійних L_1 та L_2 , які знаходяться з експериментально отриманих кривих, може бути отриманий час життя за допомогою наступної функції [2]

$$\tau = \frac{L_1 - L_2}{V}, \tag{3}$$

Зазвичай L_1 та L_2 знаходять по нахилу прямих $\ln p = f(x)$. Оскільки x змінюється в часі з рухом світлової плями, то за горизонтальною вісь можна прийняти вісь часу, при цьому розрахунок проводити виходячи з графіка $\ln p = f(t)$. При цьому співвідношення (3) набуває наступного вигляду:

$$\tau = \left(\frac{1}{\Delta \ln p_1} - \frac{1}{\Delta \ln p_2} \right) \Delta t \quad (4)$$

Однією з модифікацій методу рухомого зонду являється метод, коли до зразка в формі паралелепіпеда підключають три контакти: два на кінцях, і один в середину. Зразок включають в мостову схему: до середнього контакту приєднують діагональ мосту, а дві половини зразка слугують плечима мосту. Міст балансується, а потім освітлюють одну з половин зразка вузькою смужкою світла, викликаючи цим розбалансування мосту. Проте можна знайти таке положення світлового зонду, що міст знову збалансується. Знаючи відстань від зонда до середнього контакту можна знайти час життя. Даний метод має свої обмеження, оскільки використовується для зразків з часом життя не менше 10 мкс.

Методи стаціонарної фотопровідності. Метод визначення малих значень часу життя при об'ємному збудженні [4]. Умови об'ємного збудження $kL < 1$, $kd < 1$. При $d/L \gg 13$ теорії впливає, що

$$\delta p_{cp} = g\tau, \quad (5)$$

де g – швидкість об'ємної генерації пар, $\text{см}^3/\text{с}$.

Для тонких зразків $d/L \ll 1$ при високій швидкості поверхневої рекомбінації на обох сторонах пластини [2]

$$\delta p_{cp} = g \frac{d^2}{12D}. \quad (6)$$

Порівнюючи величину фотовідповіді досліджуваного зразка, який має мале значення часу життя (5) з фотовідповіддю еталонного зразка (6), можна знайти величину швидкості об'ємної генерації та часу життя τ .

Вимірювання часу життя за допомогою фотоелектромагнітного ефекту (ФЕМ – ефекту) [2]. Суть методу ФЕМ – ефекту полягає в наступному. Пластину напівпровідника освітлюють променями світла, які створюють поверхневу генерацію носіїв струму. Пластину поміщують в магнітне поле, силові лінії якого перпендикулярні довжині зразка та напрямленню світла. Дифундуючи до неосвітленої сторони, пари носіїв заряду – електрони і дірки – створюють ФЕМ – ефект. Таким чином, ФЕМ – ефект являє собою ефект Холла, в якому збиткові носії створюються світлом. Напряга ФЕМ – ефекту обумовлена дією сили Лоренца на дифузійний потік збиткових носіїв. По мірі проходження носіїв в глибину зразка відбувається їх рекомбінація. При накладанні магнітного поля інжектовані променями світла носії відхиляються в сторону, перпендикулярну магнітному полю і світлу. В результаті цього виникає напряга фотогальваніч-

Вследствие высокого содержания парафиновых углеводородов, а в связи с этим и высоких температур застывания из мангышлакских нефтей при прямой перегонке можно получить дизельное топливо летней марки облегченного фракционного состава (табл. 3).

Дизельное топливо, специальное или зимнее, вырабатывается при депарафинизации соответствующих дистиллятов. Так, при депарафинизации карбамидом дизельной фракции, отобранной в интервале 240-350°, удаляется 25-30% комплексобразующих углеводородов, а температура застывания снижается с 2° до -18°.

Мангышлакские нефти являются хорошим сырьем для получения высокоиндексных дистиллятных и остаточных масел, а также парафина и петролатума. Из приведенных в табл. 4 данных видно, что свойства 50-градусных дистиллятных фракций товарного образца узеньской и среднего образца жетыбайской нефтей имеют близкие значения.

Как следует из табл. 4, в дистиллятных масляных фракциях находится мало ароматических углеводородов (не более 19-22% во фракции 450-500°), большое количество твердых парафиновых углеводородов (от 35 до 39% на дистиллят с температурой плавления 40-61°); серы в них много (0,12-0,13%).

Таблица 6

Характеристика сырья для каталитического крекинга фракции 350-490 °С

Показатель	Месторождение нефти					
	Узень	Жетыбай	Тасбулат	Тенге	Карамандыбас	Курганбай
Плотность, ρ_4^{20} , г/см ³	0,853	0,855	0,848	0,852	0,852	0,838
Температура застывания, °С	40	41	40	40	42	37
Коксуемость, %	0,07	0,05	отсутствует			0,02
Содержание серы, %	0,10	0,14	0,11	0,04	0,12	0,09
Вязкость кинематическая, <i>сст</i> : при 50°	12,80	14,06	11,99	14,43	13,76	10,26
	4,30	4,14	3,80	3,78	4,24	3,60
Групповой состав, % (вес.): парафино-нафтеновых легких ароматических средних ароматических тяжелых ароматических смол силикагелевых	82	83	85	85	85	91
	7	6,5	6	6	6	2
	5	4,5	4	4	4	2
	4	4	4	3	4	4
	2	2	1	2	1	1
Содержание тверд. углеводородов, % (вес.)	37,2	37,2	36,6	40,0	38,0	61,0
Молекулярная масса	360	360	340	355	360	360

Таблиця 4

Характеристика дистиллятних масляних фракцій

Месторождение нефти	Температура, °С	Содержание углеводородов, %			Структурно-групповой состав*						Содержание серы, %
		парафино-нафтеновых		ароматических	Количество углерода, %			Среднее число колец в молекуле			
		все-го	в т.ч. твердых		C _A	C _H	C _П	K _A	K _H	K _{общ.}	
Узень	350-400	86	35,9/41,5°	14	7	22	71	0,26	0,81	1,07	-
	400-450	85	38,1/52,5°	15	8	22	70	0,33	0,99	1,32	-
	450-500	78	36,5/60,0°	22	7	26	67	0,43	1,59	1,93	0,13
Жетыбай	350-400	85	35,2/42,0°	15	12	18	70	0,41	0,80	1,21	-
	400-450	85	39,0/53,0°	15	9	19	72	0,40	0,87	1,27	-
	450-500	81	35,9/61,0°	19	10	18	72	0,53	1,19	1,72	0,12
Тасбулат	350-400	85	34,9/40,0°	15	13	11	76	0,42	0,41	0,83	-
	400-450	85	39,0/50,0°	15	13	11	76	0,50	0,45	0,95	-
	450-500	84	36,0/58,0°	16	14	14	72	0,70	0,70	1,40	0,14
Тенге	350-400	87	38,3/41,0°	13	9	21	70	0,31	0,78	1,09	-
	400-450	86	38,5/51,5°	14	8	20	72	0,33	0,92	1,25	-
	450-500	84	42,5/57,0°	16	8	21	71	0,44	1,37	1,81	0,076
Караманды-бас	350-400	85	35,0/42,0°	15	9	25	66	0,31	0,87	1,18	-
	400-450	85	39,0/51,0°	15	7	25	68	0,30	1,02	1,32	-
	450-500	84	38,0/60,0°	16	6	27	67	0,31	1,61	1,92	0,14

* Обозначения индексов: А – ароматические, Н – нафтеновые, П – парафиновые структуры

Таблиця 5

Характеристика дистиллятних и остаточных масел

Показатель	Узеньская нефть			Жетыбайская нефть			Тасбулатская нефть			
	фракции	Остаток	фракции	Остаток	фракции	Остаток	фракции	Остаток		
	350-450°	450-490°	>490°	350-450°	450-490°	>490°	350-450°	450-490°	>490°	
Выход масла, % на нефть	9,4	4,6	5,7	11,4	3,6	5,5	11,0	7,1	8,8	
Плотность, ρ ₄ ²⁰	0,871	0,889	0,893	0,872	0,883	0,885	0,866	0,881	0,900	
Вязкость, сст:										
	при 50°	16,30	43,66	114,6	15,78	40,39	149,1	11,19	34,33	178,2
при 100°	4,45	8,55	19,09	4,30	8,10	21,84	3,41	7,32	24,99	
Индекс вязкости	99	91	111	92	92	100	85	95	101	
Температура застывания, °С	-22	-18	-19	-24	-17	-16	-25	-17	-16	
Количество углерода, % на										
	C _A	9	9	10	10	8	6	15	12	14
	C _H	29	31	25	28	30	25	25	22	19
C _П	62	60	65	62	62	69	60	66	67	
Среднее число колец в молекуле: K										
	K _A	0,38	0,50	0,60	0,45	0,41	0,50	0,60	0,63	1,05
	K _H	1,57	2,13	2,51	1,51	2,09	2,52	1,24	1,51	2,08
K _{общ.}	1,95	2,63	3,11	1,96	2,50	3,02	1,84	2,14	3,13	

ного ефекту $U_{ФЕМ}$, яка при малій інтенсивності світла і низькій швидкості поверхневої рекомбінації описується співвідношенням [5]

$$U_{ФЕМ} = J \cdot l \frac{H}{Nd} \cdot \frac{(\mu_n + \mu_p)L}{\mu_n} \quad (7)$$

де $N = p - n$; H – напруга магнітного поля; d – товщина зразка; l – довжина освітленої частини зразка або відстань між зондами; L – дифузійна довжина.

З цього співвідношення можна вирахувати величину L , якщо відома інтенсивність світла J . Величина $U_{ФЕМ}$ не залежить від наявності в зразку рівнів прилипання, оскільки носії заряду, які знаходяться на рівнях прилипання не беруть участі в русі, та відповідно, не вносять вкладу в величину $U_{ФЕМ}$. Для визначення τ за допомогою ФЕМ – ефекту потребуються однорідні зразки прямокутної форми з спеціально приготовленими контактами.

Вимірювання ФЕМ можна проводити різними методами. При одному з них, вимірюють абсолютну величину ЕРС ФЕМ – ефекту та розрахунок проводять за допомогою формули [2]

$$\tau = \frac{1}{D} \left(\frac{d \cdot 10}{GH(\mu_n + \mu_p)\rho} \right)^2 U_{ФЕМ}^2 \quad (8)$$

де $U_{ФЕМ}$ – ЕРС ФЕМ; q – заряд електрона; A – швидкість поверхневої генерації пар; l – довжина освітленої частини зразка; $G=qAl$ – коефіцієнт, який визначається по еталонних зразках при відсутності захвату.

При вимірюванні зразків з малим значенням часу життя неосновних носіїв часто спостерігають розходження між значеннями часу життя, вимірними по фотоелектромагнітному ефекту та фотопровідності. Ці відмінності пов'язані з тим, що метод ФЕМ дозволяє вимірювати час життя неосновних носіїв. По методу фотопровідності для напівпровідника n і p – типу вимірюється величина [2]

$$\tau_{ф.н.} = \tau_p \frac{1 + b\tau_n/\tau_p}{1 + b} \quad (9)$$

$$\tau_{ф.н.} = \tau_n \frac{1 + \tau_p/b\tau_n}{1 + 1/b} \quad (10)$$

При $\delta n = \delta p$ величина $\tau_{ф.н.} = \tau_{неосн.}$. Але якщо відомі центри захоплення (прилипання), $\delta n \neq \delta p$. Якщо в напівпровіднику n -типу на пастки захоплюється значна

концентрація неосновних носіїв, $\delta p_i \gg \delta p$, але оскільки, $\delta n = \delta p + \delta p_i$, то отримуємо $\delta n \gg \delta p$ та $\tau_{ф.л.} \approx \tau_{осн} \gg \tau_{неосн}$. Процес захоплення стає істотним при зниженні температури, оскільки при високих температурах носії, захоплені пастками, викидаються назад в зону. Для германію інтенсивне захоплення починається при температурах нижче кімнатної, для кремнію – нижче 100–150 °С.

Явище захоплення відіграє значну роль при вимірюванні малих значень часу життя, оскільки при цьому величина концентрації нерівноважних носіїв заряду сильно зменшується та стає рівнозначною з концентрацією центрів захоплення. При великих рівнях інжекції центри захвату заповнюються носіями струму та не впливають на результати вимірювань. Метод визначення τ по вимірюванню ФЕМ – ефекту широко використовується при дослідженні рекомбінаційних параметрів великої кількості напівпровідників.

Вимірювання часу життя нестационарними методами. Нестационарні методи вимірювання часу життя поділяються на дві групи. До першої групи можна віднести методи, в яких вимірюється часове затухання збиткової концентрації носіїв струму після їх інжекції. До другої групи відносяться фазові методи, в яких використовується ефект фазового зсуву між сигналом фотопровідності та відповідним сигналом генерації носіїв заряду.

Метод затухання фотопровідності. Основним фотоелектричним методом є метод затухання фотопровідності, суть якого полягає в наступному. Через пластину напівпровідника пропускають струм в режимі генератора струму. В момент часу $t \leq 0$ пластина освітлюється коротким імпульсом світла за допомогою іскри від заряду конденсатора. Після освітлення введені в зразок нерівноважні носії рекомбінують в об'ємі та на поверхні напівпровідника. Досліджуючи закон затухання фотопровідності на пластинах різної товщини та при різноманітній обробці поверхні, можна визначити час життя неосновних носіїв заряду.

Розглянемо напівпровідник n – типу, в якому кількість центрів захоплення обмежено, так що можна застосувати умову $\tau_n = \tau_p = \tau_0$. Нехай інжекція світлом настільки короткочасна, що неосновні носії не встигають продифундувати (за час імпульсу) до поверхні, тоді можна прийняти, що в момент часу $t=0$ концентрація носіїв буде постійною у всьому об'ємі напівпровідника. Прийmemo, що товщина пластини $x_0 \ll y_0$ та z_0 , де y_0 та z_0 – відповідно ширина та довжина пластини. Для того, щоб знайти закон затухання, необхідно вирішити рівняння неперервності:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p}{\tau}, \quad (11)$$

при початковій умові $p(x, 0) = p_{нач}$ та при граничних умовах

Характеристика дизельных топлив и компонентов

Месторождение нефти	Температура, °С	Цетановое число	Вязкость γ^{20} , ссм	Температура, °С		Содержание серы, %
				застывания	помутнения	
Узень	150-350	54	3,76	-11	-5	0,042
	180-350	58	4,18	-10	-3	0,049
Жетыбай	150-350	54	3,06	-17	-9	0,021
	180-350	56	4,07	-11	-7	0,027
Тасбулат	150-350	55	3,43	-13	-9	0,010
	180-350	57	3,97	-10	-7,5	0,010
Тенге	150-350	48	3,61	-11	-6	0,019
	180-350	55	4,33	-10	-5	0,022
Карамандыбас	150-350	56	3,29	-15	-7	0,025
	180-350	57	3,95	-11	-5	0,026

Низкие октановые числа бензиновых фракций объясняется значительным содержанием в них парафиновых углеводородов нормального строения. Сера в бензиновых фракциях практически отсутствует. Бензиновая фракция 85-180° содержит до 30% нафтеновых углеводородов и является благоприятным сырьем для получения высокооктанового бензина.

Низкооктановые бензиновые фракции мангышлакских нефтей, в которых находится сравнительно мало ароматических углеводородов, могут использоваться для выработки бензинов-растворителей – бензина экстракционного, галоша и уайт-спирита, причем в последнем количество ароматических углеводородов ниже нормы (10% вместо допускаемых 16%). Потенциальное содержание уайт-спирита составляет около 10% от нефти, а их бензино-лигроиновые фракции можно применять для получения компонента авиакеросина ТС-1, но облегченного фракционного состава, так как фракции выше 200° имеют высокую температуру начала кристаллизации. В компоненте авиакеросина мало серы, смолистых веществ и ароматических углеводородов.

Из этих нефтей может быть получен осветительный керосин, обладающий хорошими фотометрическими свойствами (высота некоптящего пламени 26-35 мм), что объясняется преобладанием в его составе парафиновых углеводородов при относительно невысоком содержании ароматических углеводородов. Потенциальное количество осветительного керосина при вовлечении в него фракций 150-320° – около 23% от нефти.

Вследствие высокого содержания парафиновых углеводородов, а в связи с этим и высоких температур застывания из мангышлакских нефтей при прямой перегонке можно получить дизельное топливо летней марки облегченного фракционного состава (табл. 3).

Изученные физико-химические характеристики нефтепродуктов и остатков исследуемых нефтей представлены в таблицах 2-7.

В товарном образце узеньской нефти имеется силикагелевых смол 15,3%, асфальтенов – 1,11%, коксуюемость составляет 3,48%. Наряду с высокосмолистыми на таких месторождениях, как Тасбулат, Дунга, Курганбай, обнаружены образцы нефти с пониженным количеством асфальто-смолистых веществ (асфальтенов –0,3-0,5%, силикагелевых смол – 2-5%) и меньшим содержанием твердых парафиновых углеводородов.

В нефтях полуострова Мангышлак содержится 0,09-0,137% азота и до 0,09% нафтеновых кислот и фенолов. Выход бензиновых фракций до 200° и общий выход светлых до 350° изменяется в широких пределах и составляет соответственно 8,9-23,0 и 33,4-57,0%.

Данные по качеству нефтепродуктов и их потенциальному содержанию (табл. 2-7) для товарного образца узенской нефти и образцов нефти других месторождений показывают общность их свойств.

Бензиновые дистилляты указанных в табл. 2 нефтей, отобранные от начала перегонки до 200 °С, обладают низкими октановыми числами, не превышающими 34 пунктов в чистом виде и 54-58 пунктов с 82 г тетраэтилсвинца на 1 кг топлива. Только легкая бензиновая фракция (начало кипения 85°) имеет более высокое октановое число (64-70 пунктов) и может использоваться как компонент автомобильного бензина.

Таблица 2

Характеристика бензиновых фракций

Месторождение нефти	Температура отбора, °С	ρ_4^{20}	Содержание серы, %	Октановое число	Содержание углеводородов, %				Выход фракций, %
					ароматические	нафтеновые	парафины		
							всего	нормальные	
Узень (товарный)	Н.к. – 95	0,706	следы	-	3	29	68	36	2,9
	95 – 120	0,739	-	-	9	35	56	22	1,7
	120 – 150	0,750	-	-	12	24	64	29	2,5
	150 – 200	0,768	-	-	11	24	65	32	4,4
	Н.к. – 200	0,739	0,017	32	10	26	64	30	15,4
Жетыбай (средний)	Н.к. – 95	0,696	следы	-	2	29	69	34	1,9
	95 – 120	0,729	-	-	4	34	62	32	3,0
	120 – 150	0,748	-	-	8	27	65	30	4,1
	150 – 200	0,769	-	-	10	24	66	34	7,2
	Н.к. – 200	0,744	0,003	34	7	27	66	33	16,2
Тасбулат	Н.к. – 200	0,764	отсут-ет	40	23	26	51	27	8,9
Тенге	Н.к. – 200	0,765	0,007	26	17	25	58	29	10,2
Карамандыбас	Н.к. – 200	0,745	0,007	28	12	28	60	30	15,5

$$D \frac{\partial p}{\partial x} = \pm sp, \tag{12}$$

де s – швидкість поверхневої рекомбінації (концентрацією рівноважних носіїв заряду можна знехтувати).

Сформульовану задачу можна вирішити методом розділу змінних [2]:

$$p(x,t) = 4 p_{ноч} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\xi_i \pi}{2}\right)}{\xi_i \pi + \sin \xi_i \pi} \cdot \exp\left[-\frac{\pi \xi_i^2 D t}{x_0^2}\right] \cos \xi_i \frac{\pi x}{x_0}, \tag{13}$$

при чому ξ_i являється коренями рівняння

$$ctg \xi_i \frac{\pi}{2} - \xi_i \frac{\pi D}{sx_0} = 0 \tag{14}$$

Величина провідності дорівнює

$$\Delta \sigma(x,t) = q \mu_p (b+1) p(x,t)$$

Середня провідність, що не залежить від x , має вигляд [4]

$$\Delta \sigma(t) = \frac{1}{x_0} \int_{x_0}^{x_0/2} \Delta \sigma(x,t) dx, \Delta \sigma(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sum_{i=1}^{\infty} A_i \exp\left(-\frac{\pi^2 \xi_i^2 D t}{x_0^2}\right), \tag{15}$$

де A та A_i – відповідні константи.

Таким чином, кінцеве розв'язок набуває вигляду ряду, який складається з суми членів, кожний з яких затухає в часі по експоненціальному закону. Збиткова концентрація носіїв через деякий проміжок часу визначається членом з найменшим показником експоненти, тобто тим, який включає величину ξ_i [2]:

$$\Delta \sigma(t) = const \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 \xi_i^2 D t}{x_0^2}\right) \tag{17}$$

Таким чином, затухання стає чисто експоненціальним [2]:

$$\Delta \sigma(t) = const \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ef}}\right), \tag{18}$$

$$\frac{t}{\tau_{эф}} = \frac{1}{\tau} + \frac{\pi^2 \xi_i^2 D}{x_0^2} \quad (19)$$

Знайшовши з даного виразу ξ_i та підставивши його в рівняння (14), можна отримати формулу, по якій визначається величина швидкості поверхневої рекомбінації [1]:

$$s = \sqrt{D \left(\frac{1}{\tau_{эф}} - \frac{1}{\tau} \right)} \operatorname{t}g \left(\frac{\pi x_0}{2} \sqrt{\frac{1}{D} \left(\frac{1}{\tau_{эф}} - \frac{1}{\tau} \right)} \right) \quad (20)$$

Для вимірювання даним методом часу життя носіїв при значеннях від декількох мікросекунд і вище [1], збиткові носії генеруються за допомогою короткого імпульсу світла. Джерелом імпульсу являється газорозрядна ксенонова лампа високого тиску, імпульсна лампа для фотоспалаху або іскровий повітряний проміжок. По закінченні світлового імпульсу носії рекомбінують по експоненціальному закону, по такому ж закону змінюється падіння напруги на зразку. Освітлення зразка вузькою смужкою дає можливість визначити рівномірність (однорідність) його по часу життя. Також в даному випадку вимірюється ефективно значення часу життя.

Метод модуляції провідності в точковому контакті. Метод дає можливість виміряти час життя нерівноважних носіїв заряду у злитках напівпровідникових матеріалів [2, 3]. Суть методу полягає в наступному: на поверхню злітка опускають точковий контакт, який представляє собою емітер неосновних носіїв заряду; інший контакт – омичний – має велику площу та малий опір. Через емітерний контакт в прямому напрямку пропускають в режимі генератора струму два послідовних імпульси струму, зсунуті один відносно іншого на час затримки t . Напругу, яку знімають з омичного контакту подають на обмежувач імпульсів, а потім спостерігають на екрані осцилографа. Різниця амплітуд першого та другого імпульсів змінюється при зміні часу затримки по закону [2]:

$$U_1 - U_2 \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (21)$$

де τ – час життя. Границі вимірювання часу життя у зразках германію та кремнію 3... 500 мкс при питомому опорі 0,1...100 Ом·см, точність вимірювання порядку 30%.

Даний метод має ряд переваг по відношенню до інших методів:

- 1) Вимірювання можна проводити на зразках різної форми та величини.
- 2) Результати вимірювання мало залежать від якості обробки поверхні зразка.

в природі сочетание делает эти нефти ценным химическим сырьем, но, с другой стороны, затрудняет их добычу, транспортировку и переработку.

Поэтому особо актуальное значение имеет вопрос депарафинизации мангышлакских нефтей и нефтепродуктов. Выделение парафинов из них может сразу решить две важные проблемы: во-первых, нефти Мангышлака после депарафинизации становятся низкозастывающими и высокоподвижными, т.е. сразу решаются вопросы транспортировки, во-вторых, промышленные масштабы депарафинизации этих нефтей позволяет ликвидировать дефицит парафина – ценного сырья для химических и нефтехимических производств [1, 2].

Исследования физико-химических свойств этих нефтей (табл. 1) показывают, что они малосернистые (содержание серы – 0,06-0,15%), с низкой кислотностью (кислотное число изменяется в узком интервале и составляет 0,02-0,10 мг КОН на 1 г нефти).

В обессмоленном на силикагеле товарном образце узеньской нефти парафина содержится 21,0% (температура плавления 62°). При определении парафина по ГОСТ 11851-66, т.е. в дистилляте с пределами отбора 250-550 °С, его находится в узеньской нефти 13% (температура плавления 59°).

Таблица 1

Характеристика образцов нефти различных месторождений

Показатель	Узень (товарный)	Жетпай (средний)	Тасбулат (скв. 1, горизонт 7)	Тенте (скв. 7, горизонт 10)	Караманды-бас (скв. 10, горизонт 10)	Дунга (скв. 6)	Курганбай (скв. 1, горизонт 10)
Плотность, ρ_4^{20} , г/см ³	0,859	0,849	0,851	0,844	0,842	0,816	0,814
Температура застывания, °С	32	31	35	32	30	26	25
Коксуемость, %	3,43	2,26	1,22	1,72	2,55	0,65	0,21
Кислотное число, мг КОН/ г	0,07	0,08	0,10	0,06	0,10	0,08	0,02
Содержание, %:							
смола силикагелевых асфальтенов	15,3	19,4	5,4	15,2	12,5	0,78	0,42
парафина	21,0/62°	23,4/60°	23,7/57°	22,7/59°	20,7/62°	12,4/54°	12,2/58°
нафтеновых кислот	0,007	0,006	0,009	0,007	0,008	-	-
фенолов	0,008	0,007	0,008	0,007	0,005	-	-
азота по Кьельдалю	0,137	0,109	0,090	0,120	0,110	-	-
серы	0,12	0,10	0,11	0,06	0,10	0,15	0,06
Вязкость кинематическая при 50 °С, сст	21,76	-	24,53	14,22	12,30	4,25	3,69
Выход светлых, %:							
до 200 °С	11,5	16,2	8,9	10,2	15,5	23,0	22,6
до 350 °С	33,4	41,0	33,2	38,4	39,8	57,0	52,8

6. Общий объем плодородного слоя почвы, снимаемого в течение рассматриваемого периода освоения месторождения открытым способом, определяется как сумма объемов почв снятых с площади карьера и отвала. Данный объем является основанием для управления материальными и финансовыми ресурсами при выполнении рекультивационных работ на предприятии в планируемом году.

Предлагаемый аналитический метод горно-геометрического анализа выемки горной массы из карьера позволяет с достаточной точностью установить ежегодные объемы рекультивационных работ по снятию плодородного слоя почвы при открытой разработке месторождения в зависимости от скорости понижения горных работ, параметров дна карьера и усредненного угла откоса рабочих бортов карьера.

Предложенные аналитические зависимости для определения площади нарушаемых земель в пределах карьерного поля в зависимости от глубины карьера, объема горной массы и усредненного угла откоса борта при круглой, квадратной и прямоугольной форме дна карьера используются для установления объемов снимаемого плодородного слоя почвы.

Таким образом, обоснование объемов рекультивационных работ по снятию плодородного слоя почвы на открытых разработках в зависимости от скорости понижения горных работ, параметров дна карьера и усредненного угла откоса рабочих бортов карьера в соответствии с предлагаемыми расчетными формулами позволит провести горно-геометрический анализ карьерного поля.

Литературы

1. Чулаков П.Ч., Бегалинов А., Калыбеков Т. Интенсификация рекультивации нарушенных открытыми горными работами земель. В двух частях.- Алматы: Гылым. 1994.- 272 с.

Д.х.н. Алиев Н.У., к.т.н. Сахатова Г.С., д.х.н. Ягудеев Т.А.

Казахский национальный технический университет, Казахстан

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ МАНГЫШЛАКСКИХ НЕФТЕЙ

В числе перспективных нефтяных районов Республики Казахстан одно из ведущих мест занимает полуостров Мангышлак, где в промышленную эксплуатацию сданы следующие месторождения: Узень, Жетыбай, Тенге, Тасбулат, Карамандыбас, Дунга, Курганбай и др.

Несмотря на разнообразие свойств нефтей этих месторождений, их объединяет ряд общих признаков, а именно: нефти полуострова Мангышлак представляют собой уникальный тип горючих ископаемых. Они содержат одновременно большие количества и парафинов, и смол. С одной стороны, такое редкое

3) Центри захвату мало влияют на результаты измерений, то есть, измеренные значения соответствуют часу жизни неосновных носителей заряда.

4) Возможно исследовать зависимость часу жизни от равня инъекции или от концентрации неосновных носителей.

Фазовый метод. Умова, при якій збиткові носії не зникають миттєво після припинення дії інжектуєчого імпульсу, приводить при збудженні неосновних носіїв модульованим промінням до виникнення фазового зсуву між сигналом фотопровідності та світлом, при чому фазовий кут φ , який з'являється зв'язаний з часом життя та швидкістю поверхневої рекомбінації. Таким чином, змінюючи кут φ , можна знайти час життя τ в досліджуваному зразку. В найпростішому вигляді зміна провідності з часом при освітленні напівпровідника синусоїдально модульованим промінням відбувається по закону [1]:

$$\Delta\sigma(t) = \frac{\Delta\sigma_0}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}} \exp i[(\omega t - \varphi)] \quad (22)$$

де $\operatorname{tg}\varphi = \omega\tau$.

Вимірювання часу життя при використанні електронно-діркових переходів (вимірювання перехідних характеристик діодів) [4]. Даний метод заснований на спостереженні зміни напруги на $p-n$ переході з часом після прикладення до нього короткочасного імпульсу струму в прямому напрямку. Під час прикладення імпульсу в прямому напрямку до $p-n$ переходу в менш леговану область вводять збиткові носії струму. Якщо обірвати імпульс, розімкнувши коло $p-n$ переходу, то після початкового спаду напруги U , яка спадає лінійно з часом t слідує експоненціальний спад. За лінійним спадом даної напруги можна визначити ефективний час життя в діоді за формулою:

$$\tau = -\frac{kT}{q} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta U} \quad (23)$$

Визначення частотних і фазових характеристик. Час життя можна також визначити за допомогою вимірювання частотної залежності випрямленого струму в $p-n$ переході [2]. Частотну залежність випрямленого струму можна пояснити існуванням ємності $p-n$ переходу, яка викликана інжекцією носіїв та струмом зміщення. При малих рівнях інжекції частотна залежність випрямленого струму при навантажувальному опорі, набагато більше диференціального опору діода, дорівнює [4]:

$$\frac{I(\omega)}{I(0)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}} \quad (24)$$