

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АНТРАЦИТА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

М. Джадан¹, Х. А. Нур², Г. Г. Федорук³, А. А. Давиденко⁴,
С. В. Адашкевич⁵, В. Ф. Стельмач⁵, Л. В. Стригуцкий⁵

¹Саудовская Аравия, университет Тазан

²Ирак, университет Кадисия

³Польша, университет Щецина

⁴Харьковский национальный университет

⁵Белорусский государственный университет, stelmach@bsu.by

Установление особенностей взаимодействия углеродных веществ с парамагнитными молекулами кислорода позволяют создавать как быстродействующие и чувствительные устройства контроля кислорода, так и калибровочные образцы для анализаторов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с высокой концентрацией и короткими временами релаксации парамагнитных центров (ПМЦ), с узким (0,1...1 Э) сигналом ЭПР и высокой термостабильностью [1–3]. Наличие в структуре каменных углей высоких локальных концентраций стабильных локализованных парамагнитных центров, существующих с делокализующимися носителями заряда, выводит такие углеродные материалы в разряд модельных, пригодных для использования в спинtronике.

В работе исследовалась зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ (Т) образцов антрацита, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда с размерами сторон $4,3 \times 3,6 \times 13,2$ мм от комнатной температуры до 230°C при нагреве и охлаждении.

Измерения относительного удлинения производились в дилатометрической лаборатории кафедры физики низких температур Харьковского Национального Университета.

Как видно из рисунка 1 в первом цикле нагрева на начальном участке до 100°C имеет место линейное увеличение длины образца, а от 100°C до 230°C – ее немонотонное изменение. На участке охлаждения первого цикла уменьшение длины близко к линейному с коэффициентом 0,0019. На участке нагрева второго цикла увеличение длины практически линейно с коэффициентом 0,0012, а на участке охлаждения второго цикла уменьшение длины близко к линейному с коэффициентом 0,0017.

Скачкообразное изменение длины образца при 100°C соответствует испарению эндемической влаги из открытых пор антрацита,

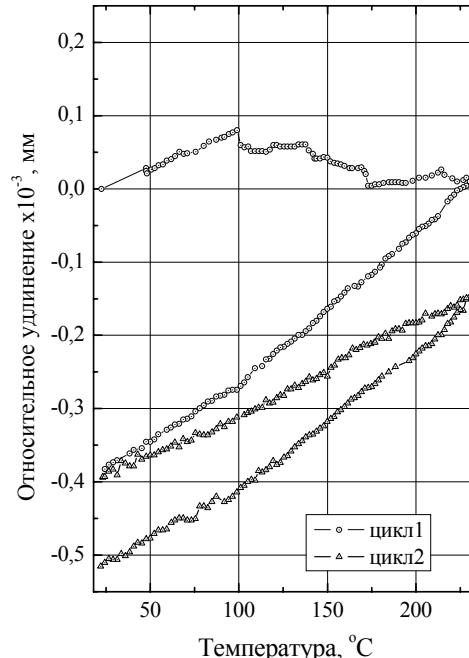


Рис. 1. Зависимости относительного удлинения от температуры $\Delta l/l (T)$

а немонотонные скачки связаны с испарением влаги из закрытых пор, сопровождающееся разрушением структуры антрацита.

Было установлено, что процесс практически полного удаления содержащейся в антраците влаги, завершается в течение трех–четырех циклов. Оценка количества удаленной влаги методом прецизионного взвешивания и значение относительного изменения объема антрацита практически совпадают.

Изменение структуры угля в процессе дилатометрических или иных температурных обработок за счет удаления эндемической влаги подтверждается микрофотографиями (рис. 2). Из рисунка 2 видно образование дополнительных пор диаметром ~1 мкм, види-

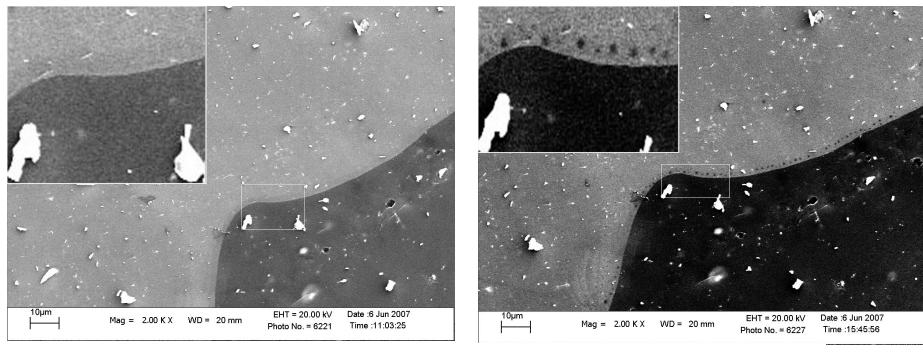


Рис. 2. Микрофотографии поверхности антрацита до отжига (а) и после отжига (б) в вакууме при 150 °С в течение 1 ч

мо, приуроченных к слабым местам структур исходных растительных образований, сформировавших антрацит.

Измерения ЭПР показали, что изменение исходной структуры антрацита при термообработке вследствие удаления влаги сопровождается увеличением концентрации парамагнитных центров в 1,5…2 раза при 110 °С и в 5…10 раз при 210 °С.

Причиной формирования дополнительных стабильных углеродных парамагнитных центров является появление дополнительных неспаренных электронов в результате разрывов углеродной структуры антрацита и удаления из их окрестности влаги. Локальная концентрация ПЦ в некоторых образцах антрацита может достигать 10^{21} спин/грамм. Сигналы ЭПР имеют несимметричную форму с нормальным и аномальным значением отношения низкополевой и высокополевой компонент (A/B). При этом в зависимости от размеров образцов, отношения их длины к ширине и ориентации их в резонаторе соотношение A/B изменялось от значения больше 1 к значению меньше 1 вплоть до «инверсии» сигнала (рис. 3).

Для объяснения полученных результатов предложена модель спаривания в системе локализованных электронов в полупроводниковых материалах при воздействии на них поляризующего магнитного поля и энергии СВЧ, которая учитывает взаимодействие между локализованными и делокализованными электронами.

Известно, что материалы на основе любых аллотропных форм углерода являются полупроводниками [4] (в том числе каменные угли, фуллерены и фуллереноподобные структуры) и содержат систему делокализованных и локализованных электронов.

Модель учитывает:

1. Имеется характерная для полупроводниковых материалов система делокализующихся (делокализованных) электронов (зонных, примесных, прыгающих, фо-

товоружденных, инжектированных носителей зарядов). Их концентрация соизмерима с концентрацией парамагнитных центров [4].

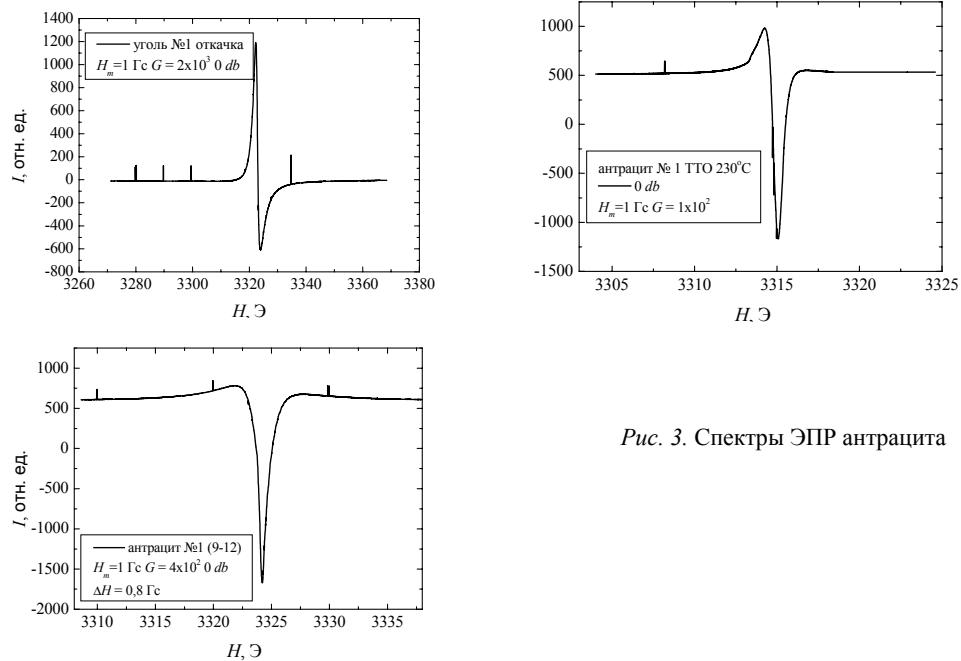


Рис. 3. Спектры ЭПР антрацита

2. Имеется также система неспаренных электронов, локализованных у ПЦ.

3. Между электронами обеих систем возможно взаимодействие, например, в результате изменения пространственного расположения делокализующихся электронов, что приводит к сближению делокализованных электронов с ПЦ (рис. 4).

4. При наложении на систему магнитного поля H_0 и электромагнитного поля СВЧ, требуемого для реализации явления ЭПР, проявляются известные явления нерезонансного поглощения энергии поля СВЧ системой делокализованных электронов (монотонно зависящего от магнитного поля, например, в форме магниторезистивных эффектов), а также резонансного парамагнитного поглощения системой неспаренных электронов, локализованных у ПЦ (явление ЭПР) [6].

5. Неспаренный электрон ПЦ переходит при поглощении кванта энергии СВЧ с нижнего зеемановского энергетического уровня на верхний, изменяя свою спиновую ориентацию по отношению к внешнему магнитному полю H_0 с направления по полю

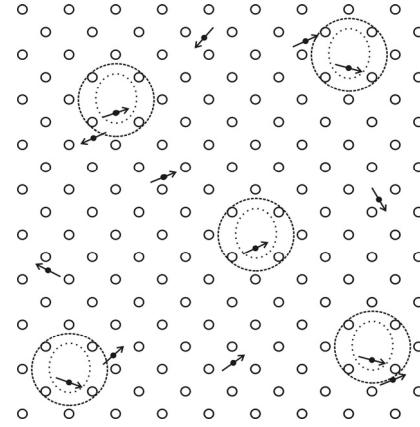


Рис. 4. Система локализованных и делокализованных электронов в отсутствии магнитного поля и электромагнитного поля СВЧ

на направление против поля. Формируется возбужденное состояние неспаренного электрона ПЦ.

6. В соответствии с условием по п. 3 в полупроводниковом материале возможно, в частности, взаимодействие между локализованными и делокализованными электронами в следующей форме. Электрон из системы делокализованных носителей зарядов с поляризацией магнитного момента по полю H_0 , оказавшись в зоне магнитного притяжения возбужденного электрона локализуется у данного ПЦ. Поскольку сила кулоновского отталкивания оказывается меньше силы магнитного (обменного) притяжения, то образовавшуюся таким образом структуру из ПЦ с двумя электронами с противоположной ориентацией спинов можно считать специфической ловушкой для делокализованного электрона; параметрный центр окажется в диамагнитном состоянии со спаренными электронами (рис. 5).

7. Результатом указанного взаимодействия будет как «ликвидация» параметрического центра, так и «ход» из системы делокализованных зарядов носителя заряда. Следствием таких процессов будет снижение величины как резонансного (параметрического), так и нерезонансного поглощения энергии СВЧ.

В результате изменения динамического равновесия в процессе развертки магнитного поля (модуляционного H_m и поляризующего H_0) [6] спектрометр ЭПР в режиме модуляции с синхронным детектором зафиксирует инверсию первой производной сигнала поглощения [7–8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Адашкевич, С. В. Способ контроля изменений концентрации кислорода / С. В. Адашкевич, Муханад Джадан, В. Ф. Стельмах, Л. В. Стригуцкий. Патент РБ на изобретение № 7210. Опубл. 30.06.2003. Приоритет 18.10.2001.
2. Адашкевич, С. В. Калибровочный образец для спектроскопии электронного параметрического резонанса / С. В. Адашкевич [и др.] Патент РБ на полезную модель № 564. Опубл. 30.06.2002. Приоритет 18.10.2001.
3. Адашкевич, С. В. Газоанализатор / С. В. Адашкевич [и др.] Патент РБ на полезную модель № 559. Опубл. 30.06.2002. Приоритет 18.10.2001.
4. Немелов, Л. Л. Основы физики и техники полупроводников / Л. Л. Немелов, М. С. Соминский. Изд. «Наука», Ленингр. отд. 1975. 395 с.
5. Адашкевич, С. В. Локальное магнитное упорядочение в кремнии, имплантированном высокозенергетическими ионами / С. В. Адашкевич [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. В. 10. С. 842.
6. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. М.: Мир. 1970. 558 с.
7. Бамбалов, Н. Н. Исследование торфа и его составляющих методом ЭПР / Н. Н. Бамбалов [и др.] // Химия твердого топлива. 1976. № 3. С. 102.
8. Umeda, T. Electrically detected magnetic resonance of ion-implantation damage centers in silicon large-scale integrated circuits / T. Umeda, Y. Mochizuki, K. Okonogi, K. Hamada // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 11. P. 7106.

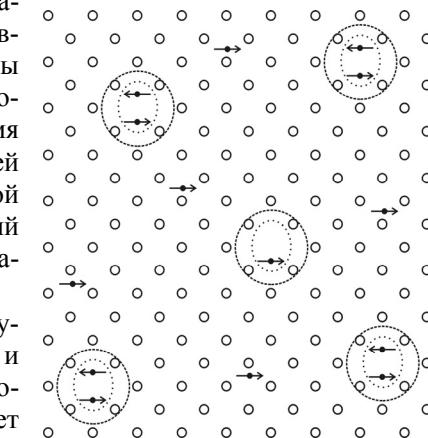


Рис. 5. Система локализованных и делокализованных электронов при наложении магнитного поля и электромагнитного поля СВЧ