

# ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АНТРАЦИТА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

**Х. Али Нур**

*Ирак, университет Кадисия*

**М. Джадан**

*Саудовская Аравия, университет Тазан*

**Г.Г. Федорук**

*Польша, университет Щецина*

**А.А. Давиденко**

*Харьковский национальный университет*

**С.В. Адашкевич, В.Ф. Стельмах, Л.В. Стригуцкий**

*Белорусский 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, сосуществующих с делокализуемыми носителями заряда, выводит такие углеродные материалы в разряд модельных, пригодных для использования в спинтронике.

В работе исследовалась зависимость относительного удлинения  $\Delta l/l$  (Т) образцов антрацита, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда с размерами сторон 4,3х3,6х13,2 мм от комнатной температуры до 230° С при нагреве и охлаждении.

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

Как видно из рис. 1, в первом цикле нагрева на начальном участке до 100 °С имеет место линейное увеличение длины образца, а от 100 °С до 230 °С – ее немонокотное 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.

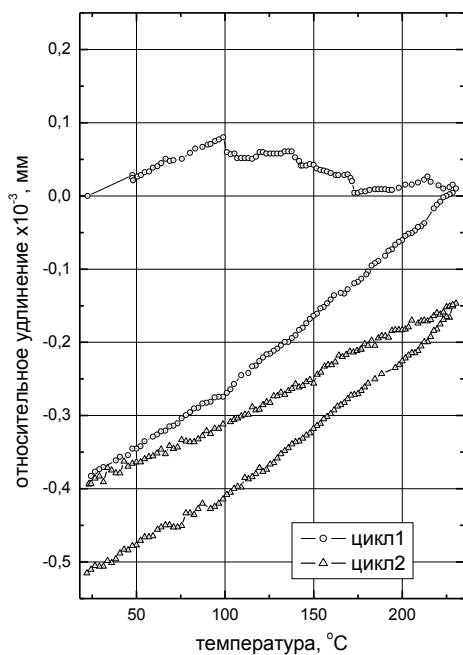


*Рис. 1. Зависимости относительного удлинения от температуры  $\Delta l/l(T)$*

Скачкообразное изменение длины образца при 100 °С соответствует испарению эндемической влаги из открытых пор антрацита, 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 рис. 2 видно образование дополнительных пор диаметром  $\sim 1$  мкм, видимо, приуроченных к слабым местам структур исходных растительных образований, сформировавших антрацит.

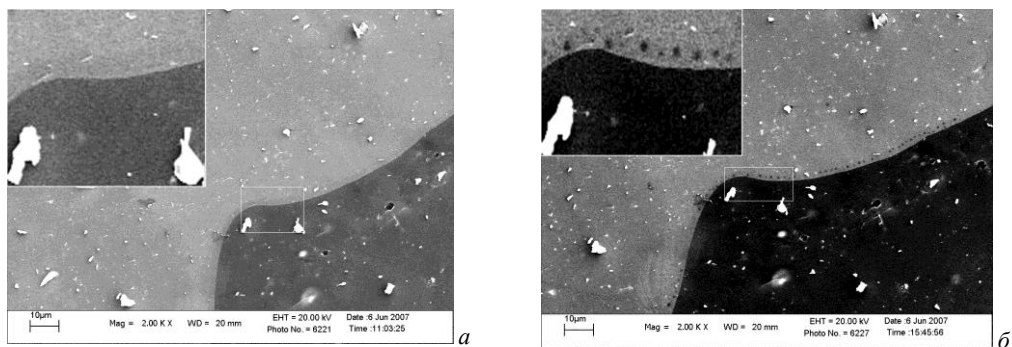


*Рис. 2. Микрофотографии поверхности антрацита до отжига (а) и после отжига (б) в вакууме при 150 °С в течение 1 ч*

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.

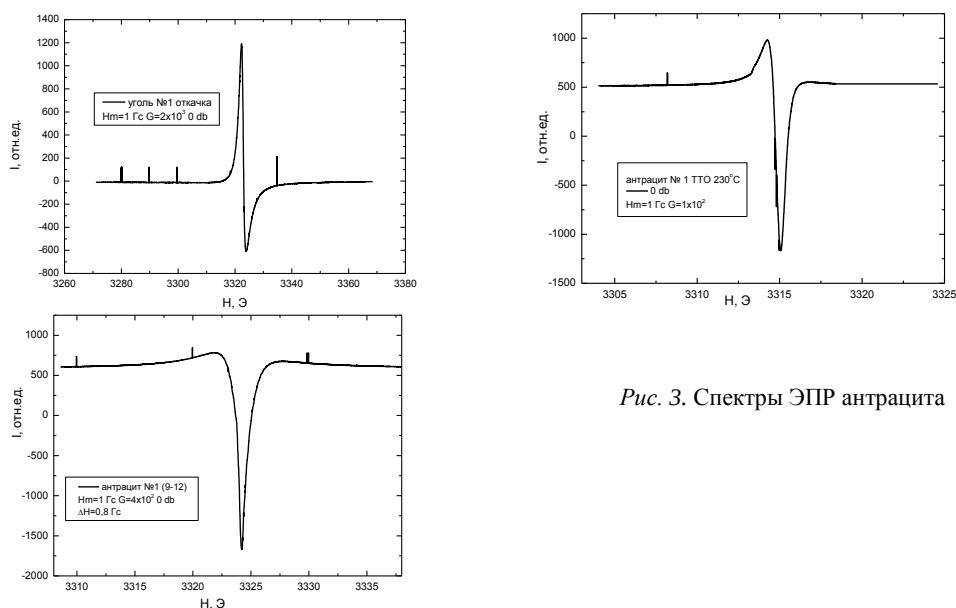


Рис. 3. Спектры ЭПР антрацита

Модель учитывает:

1. Имеется характерная для полупроводниковых материалов система делокализуемых (делокализованных) электронов (зонных, примесных, прыгающих, фотовозбужденных, инжектированных носителей зарядов). Их концентрация соизмерима с концентрацией парамагнитных центров [4].
2. Имеется также система неспаренных электронов, локализованных у ПЦ.
3. Между электронами обеих систем возможно взаимодействие, например, в результате изменения пространственного расположения делокализуемых электронов, что приводит к сближению делокализованных электронов с ПЦ (рис. 4).

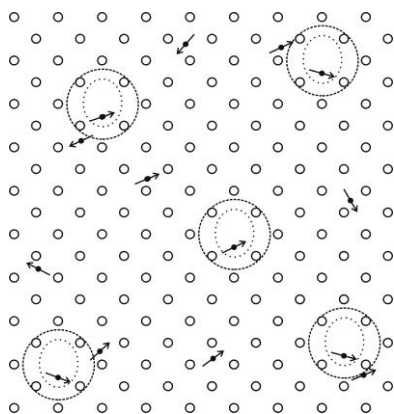


Рис. 4. Система локализованных и делокализованных электронов в отсутствии магнитного поля и электромагнитного поля СВЧ

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 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 образовавшаяся таким образом структура из ПЦ с двумя электронами с противоположной ориентацией спинов можно считать специфической ловушкой для делокализованного электрона; парамагнитный центр окажется в диамагнитном состоянии со спаренными электронами (рис. 5).

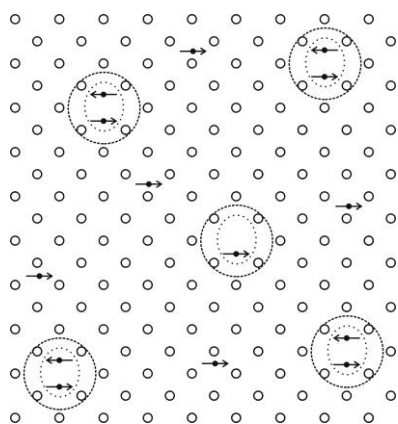


Рис. 5. Система локализованных и делокализованных электронов при наложении магнитного поля и электромагнитного поля СВЧ

7. Результатом указанного взаимодействия будет как «ликвидация» парамагнитного центра, так и «уход» из системы делокализованных зарядов носителя заряда. Следствием таких процессов будет снижение величины как резонансного (парамагнитного), 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. Оpubл. 30.06.2003. Приоритет 18.10.2001.
2. Адашкевич, С.В. Калибровочный образец для спектроскопии электронного парамагнитного резонанса / С.В. Адашкевич и др. Патент РБ на полезную модель № 564. Оpubл. 30.06.2002. Приоритет 18.10.2001.
3. Адашкевич, С.В. Газоанализатор / С.В. Адашкевич и др. Патент РБ на полезную модель № 559. Оpubл. 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 высокоэнергетичными ионами / С.В. Адашкевич и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84, вып. 10. С. 842-845.
6. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. 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. 102-107.
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. Vol. 94. No. 11. PP. 7106-7111.