

NEWS

**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES**

ISSN 1991-346X

Volume 2, Number 312 (2017), 134 – 137

Yu.A. Ryabikin, B.A. Rakymetov, T. Aitmukan

LLP Physico-Technical Institute, 050032, Almaty

E-mail: vuar-39@mail.ru

**ON THE POSSIBILITY OF DETERMINATION OF PARAMAGNETIC
CHARACTERISTICS OF FLAME OF SOLID FUEL
ON THE BASIS OF EPR-DATA CARBON FILMS**

Abstract. The possibility of determining the free radical structure of a solid fuel flame by measuring the paramagnetic characteristics of thin carbon films obtained by sucking from various parts of a flame through a capillary of combustion products to substrates is considered. The parameters of the EPR spectrum determined in this way in different parts of the flame make it possible to conclude on its structure.

Key words: carbon film, electron paramagnetic resonance (EPR), intensity, line width, g-factor.

УДК535.34

Ю.А. Рябикин, Б.А. Рақыметов, Т. Айтмукан

ТОО Физико-технический институт, Алматы, 050032

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАМЕНИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА
НА ОСНОВЕ ЭПР-ДАНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК**

Аннотация. В работе рассмотрена возможность определения свободно-радикальной структуры пламени твердого топлива по измерению парамагнитных характеристик тонких углеродных пленках, получаемых путем отсоса из различных частей пламени через капилляр продуктов горения на подложки. Определенные таким образом параметры спектра ЭПР в различных частях пламени позволят сделать заключение о его структуре.

Ключевые слова: углеродная пленка, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), интенсивность, ширина линии, g-фактор.

Метод ЭПР широко используется для изучения разреженных пламен (3-5 мм рт.ст.) с использованием стандартных спектрометров ЭПР, работающих в 3-х сантиметровом диапазоне длин волн [1-5]. Небольшие размеры кварцевых трубок и кювет, используемых в этом диапазоне ЭПР-спектроскопии, несколько ограничивают его возможности из-за гибели активных центров на стенках кварцевых реакторов. Представляет интерес попытка использования спектрометров ЭПР, работающих на более низких частотах, с резонаторами больших размеров, что приводит к значительному увеличению размеров кварцевых реакторов и, соответственно, к уменьшению гибели на их стенках активных центров [6].

Тем не менее, впервые изучение практически при атмосферном давлении горячего пламени при его получении в резонаторе было проведено на 3-х сантиметровом спектрометре в кварцевой трубке, проходящей через резонатор. При этом методом ЭПР регистрировались атомы водорода [7].

Неоднородно уширенные линии спектра ЭПР зачастую содержат большую и полезную информацию как об изучаемых парамагнитных центрах (ПЦ) как таковых, так и о структуре изучаемого

объекта, в состав которого они входят. Рассмотрению природы неоднородно уширенных линий ЭПР и их анализу посвящен ряд работ теоретического и экспериментального плана, например [1-3]. К сожалению, на основании использования этих работ не всегда удается получить полную и однозначную информацию о природе парамагнитных центров, входящих в состав изучаемого объекта, в частности, значений о их g -факторов и относительного их вклада в суммарный спектр ЭПР. К тому же эти методы требуют проведения дополнительных непростых экспериментов, связанных с насыщением спектра ЭПР микроволновой мощностью при различных ее уровнях. А обработка полученных результатов - чрезвычайно кропотливая работа, занимающая много времени.

В данной статье предлагается простой и информативный метод анализа неоднородно уширенных линий ЭПР, уширение которых обусловлено сложением отдельных линий ЭПР изучаемого образца, имеющих различные значения интенсивностей, величин g – факторов и ширин линии ЭПР. Он устраняет отмеченные недостатки, позволяя получить технический результат, состоящий в том, что на основе рассмотрения проведенной линии, соединяющей максимум и минимум спектра ЭПР изучаемого образца, анализируются на ней точки перегиба, что позволяет определить количество компонент, составляющих спектр, соотношения их величины и значения g – факторов. Известно, что метод ЭПР широко используется при изучение углеродных систем, например, [8-15].

В данном случае рассмотрение проведено на примере неоднородно уширенной линии ЭПР тонкой углеродной пленки, нанесенной на стеклянную подложку. Вообще, плёнка может наноситься на различные подложки, в частности на кварц, кремний, стекло и др. Тонкие углеродные пленки различной структуры находят самое широкое применение во многих областях науки и техники. Это обусловлено рядом их полезных свойств, таких как высокая твердость, диэлектрические характеристики, теплопроводность и др. Свойства тонких углеродных пленок в значительной степени определяются способом их получения. В данном случае пленки получали на установке AX5200S–ECR фирмы Seku Technotron Corp., оснащенной микроволновым излучателем для возбуждения плазмы. При плазменном разложении смеси CH_4 и H_2 и осаждении углерода на различные подложки (стекло, кварц, кремний и др.) на них образуются углеродные пленки темноватого цвета. В нашем случае время осаждения углерода на подложку с образованием пленки было 2 часа при возбуждении плазмы в смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при давлении $3,8 \cdot 10^{-2}$ торр. Подводимая микроволновая мощность в камеру составляла 540 Вт, а отраженная – 84 Вт, натекание CH_4 и H_2 было одинаковым и равным $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Измерения толщины пленки на микроскопе показали, что исходная пленка имеет толщину 1,2 мкм, а после отжига полученной углеродной пленки, например, до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ её толщина уменьшилась до 0,8 мкм. Отжиг образцов полученных углеродных пленок проводился на этой же установке в атмосфере различных газов, а также в вакууме с остаточным давлением $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ торр.

В ЭПР-спектроскопии в качестве вторичного образца часто используются ионы двухвалентного марганца в решетке окиси магния (Mn^{2+} в MgO). Спектр ЭПР этого образца состоит из шести линий ЭПР, между 3-ей и 4-ой компонентами которого обычно записывается спектр изучаемого образца. Анализ третьей линии ЭПР, как и всех остальных линий спектра двухвалентного марганца, показывает, что на линии, соединяющей ее максимум и минимум, отсутствуют какие-либо изгибы (изломы). Эта линия идеально прямая.

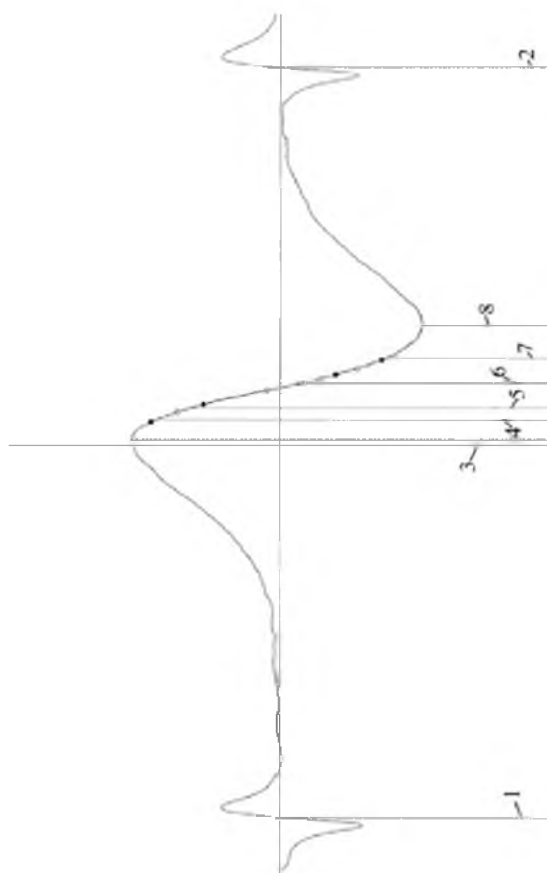
Но другую картину можно наблюдать на подобной линии исследуемого образца. Так, в случае изучаемого нами образца тонкой углеродной пленки на поверхности стекла (кстати, аналогичная картина наблюдается и при использовании подложек из других материалов: кварц, кремний и т. д.) на этой прямой обнаружены три излома (рис. 1). На рисунке приведен спектр ЭПР углеродной пленки, полученной при плазменном разложении смеси CH_4 и H_2 в Ar и осаждении образующегося при этом углерода на стекло. Темные точки на прямой, соединяющей максимум и минимум этого спектра, соответствуют началу и концу каждого из трех участков, образующихся в результате изломов на этой линии. Светлые точки характеризуют середину каждого участка, т.е. средние значения их интенсивностей и величин их g -факторов. Таким образом, эти изломы делят эту линию на три части, каждая из которых характеризуется своим значением g -фактора и размером. Как это следует из рисунка, соотношение между величинами участков определяется как 3:5,8:4.

Это свидетельствует о том, что получаемая тонкая углеродная пленка обусловлена тремя составляющими. В подписи к рисунку представлены величины магнитного поля и значения g -факторов, соответствующие выделенным точкам на спектре. Первый участок имеет $g=2.00420$, что характерно для спектра ЭПР графена и его соединений. Второй участок имеет $g=2.0031$. С таким g -фактором могут быть углеродные компоненты, обусловленные углеродными нанотрубками. Третья компонента углеродной пленки имеет g -фактор, равный $2.00118 \div 2.00164$ в зависимости от угла вращения образца в магнитном поле. Это свидетельствует о наличии в составе углеродных плёнок разных форм графита с некоторой степенью его кристалличности.

Аналогичная картина может наблюдаться на углеродных пленках, получаемых при их осаждении на подложку (стекло, кварц, кремний и др.) при отсосе из различных частей пламени продуктов горения твердого топлива с помощью капилляра. Не исключено, что в силу более сложной структуры пламени твердого топлива и спектры ЭПР будут иметь более богатый характер, чем в приведённом примере. Однако, это в принципе не помешает проведению зондирования пламени предлагаемой методикой, что позволит получить полезную информацию о структуре пламени твердого топлива.

Таким образом, предлагаемая методика анализа неоднородно уширенной линии ЭПР, рассмотренная на примере тонкой углеродной пленки, позволяет определить количество составляющих сложного спектра ЭПР, в частности спектра горячего пламени, их относительные значения интенсивностей и величины их g -факторов. Конечно, эту методику можно использовать и при анализе неоднородно уширенных линии ЭПР, соответствующих другими парамагнитными системами.

Так были исследованы методом ЭПР нитрид кремния Si_3N_4 [16-18], который являясь важной компонентой в современной кремниевой электронике, широко используется в ней в качестве изолирующих и пассивирующих покрытий.



Рисунок

Подпись к рисунку к статье «О возможности определения парамагнитных характеристик пламени твердого топлива на основе ЭПР-данных углеродных пленок»

Спектр ЭПР тонкой углеродной пленки на стекле при напылении в течение 2-х час.

Где:

1) $H=331.446$ гс, $g=2.03256$, 2) $H=340.627$ гс, $g=1.98078$ 3) $H=336.321$ гс, $g=2.00612$ 4) $H=336.552$ гс, $g=2.00475$, 5) $H=336.687$ гс, $g=2.00394$ 6) $H=36.981$ гс, $g=2.00219$ 7) $H=337.260$ гс, $g=2.00054$ 8) $H=337.633$ гс, $g=1.99832$

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Панфилов В.Н., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 2. С. 333.
- [2] Панфилов В. Н. // Кинетика и катализ. – 1962. Т. 3. Вып. 5. С. 643.
- [3] Карпинский Б. В., Мансуров З.А., Дубинин В.В., Рябикин Ю.А. и др. // Тез. Докл. третьего Всесоюзного симп. по горению и взрыву. Ленинград. 1971.
- [4] Сагиндыков А.А., Мансуров З.А., Рябикин Ю.А., Ксандопуло Г.И. // Сб. Ингибирование цепных и газовых реакций. Алма-Ата. 1971 г. С. 38
- [5] Карпинский Б.В., Мансуров З.А., Дубинин В.В., Рябикин Ю.А., и др. Горение и взрыв // Матер. 3-го Всесоюзного симп. М. Наука. 1972. С. 716
- [6] Рябикин Ю.А., Ксандопуло Г.И. // Парамагнитный резонанс. Всесоюз. Юбил. Конф. Казань. – 1969. ЭПР. Ч. 1. Казань. 1971 стр. 297
- [7] Рябикин Ю.А., Гершензон Ю.М., Дубинин В.В., Мансуров З.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №2. С. 464
- [8] Бротиковский О.И., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б., Шелимов Б.Н. // "Теор. Экспер. Хим.". 1971. Т 7. В 2. С. 245.
- [9] Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Лебедев Я.С. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. №3. С. 627.
- [10] Basu S., Mcleneyhlm K.A. // J. Magn. Rez. 1983. №2. P. 335.
- [11] Королева Н.В. Физико-химические методы исследования углей и продуктов их переработки. М. Изд-во МХТИ. 1984. С 48.
- [12] Kosaka M., Ebbesen T.W., Hiura H., Tanigakia K. // Chem. Phys. Let. 1995. V. 233. Issues 1–2. P. 47.
- [13] Рябикин Ю.А., Мансурова Р.М., Заиквара О.В. // Вестник КазНУ. 2001. Сер. хим. №3 (20). С.164.
- [14] Васильева Л.М., Шкляев А.Н., Ануфриенко В.С. Исследование бурых углей методом ЭПР // Пиролиз бурых углей. Новосибирск: Наука, 1973. С. 44.
- [15] Рябикин Ю.А., Каирбеков Ж.К., Заиквара О.В., Ешова Ж.Т. // ХТТ. 2011. № 2. С. 53.
- [16] Шишатов Э. Т. Обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика. - Ростов: Издательство Ростовского университета, 1988. 160 с.
- [17] Грищенко В.А., Литовченко В.Г. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах. Новосибирск. Наука, 1993. 278 с.
- [18] Власукова Л. А., Комаров Ф. Ф., Пархоменко И. Н., Мильчанин О. В., Леонтьев А. В., Мудрый А. В., Тогамбаева А. К. Оптические свойства пленок нитрида кремния, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы // Прикладная спектроскопия. 2013. Т.80. №1. С. 92

REFERENCES

- [1] Panfilov V. N., Tsvetkov Yu. d., regional V. V. // Kinetics and catalysis. 1960. Vol. 1. No. 2. S. 333.
- [2] Panfilov V. N. // Kinetics and catalysis. – 1962. Vol. 3. Vol. 5. S. 643.
- [3] Karpinski B. V., Mansurov Z. A., Dubinin V. V., Ryabikin Yu. a. et al. // proc. Dokl. the third all-Union Symp. on combustion and explosion. Leningrad. 1971.
- [4] Sagindykov A. A., Mansurov Z. A., Ryabikin Yu. A., Ksandopulo G. I. // Proc. Inhibition of chain gas reactions. Alma-ATA. 1971, p. 38
- [5] Karpinsky, B. V., Mansurov Z. A., Dubinin V. V., Ryabikin Yu. a., etc. Combustion and explosion // Mater. 3rd all-Union Symp. M. Science. 1972. S. 716
- [6] Y. Ryabikin A., Ksandopulo, G. I. // Paramagnetic resonance. Proceedings of all-Union. Proceedings of jubilee. Conf. Kazan. – 1969. EPR. Part 1. Kazan. 1971 p. 297
- [7] A. Ryabikin Yu., Gershenzon Yu. M., Dubinin V. V., Mansurov Z. A. and others, Izv. USSR ACADEMY OF SCIENCES. Ser. chem. 1972. No. 2. S. 464
- [8] O. I. Bronikowski, Zhidomirov G. M., Kazansky V. B., Shelimov B. N. // "Teor. Eksper. Chem.". 1971. T 7. 2. S. 245.
- [9] Grinberg O. Ya, Dubinsky A. A., Lebedev Ya. S., Dokl. USSR ACADEMY OF SCIENCES. 1971. T. 196. No. 3. S. 627.
- [10] Basu S., Mcleneyhlm K. A. // J. Magn. Rez. 1983. No. 2. P. 335.
- [11] Queen N.In. Physico-chemical methods of investigation of coals and products of their processing. M. publishing house of the Moscow chemical-technological Institute. 1984. 48.
- [12] M. Kosaka, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigakia // Chem. Phys. Let. 1995. V. 233. Issues 1-2. P. 47.
- [13] Ryabikin Yu. A., Mansurova R. M., Saskura O. V. // Vestnik KazNU. 2001. Ser. chem. No. 3 (20). P. 164.
- [14] Vasiliev L. M., Shklyaev A. N., Anufrienko V. S. investigation of the brown coal by the EPR method // the Pyrolysis of brown coal. Novosibirsk: Nauka, 1973. P. 44.

- [15] Ryabikin Yu. a., Kairbekov Zh. K., Saskura O. V., Yershova, J. T. // HTT. 2011. No. 2. P. 53.
[16] Lipatov te backscattering of fast ions. Theory, experiment, practice. - Rostov: Rostov University, 1988. 160 p.
[17] Gritsenko V. A., Litovchenko V. G. the Structure and electronic structure of amorphous insulators in silicon MIS structures. Novosibirsk. Science, 1993. 278 p.
[18] Vlasukova L. A., Komarov F. F., Parkhomenko I. N., Milchanin O. V., Leont'ev A. V., A. V. Wise, Tugambaeva A. K. Optical properties of films of silicon nitride, obtained by plasma-chemical deposition from the gas phase // journal of Applied spectroscopy. 2013. V. 80. No. 1. P. 92

Ю.А. Рябикин, Б.А. Рақыметов, Т. Айтмукан

ЖШС Физика-техникалық институт, 050032, Алматы

**КӨМІРТЕК ҚАБЫҚШАСЫНЫҢ ЭПР-МӘЛІМЕТІ НЕГІЗІНДЕ ҚАТТЫ ОТЫН ЖАЛЫНЫНЫҢ
ПАРАМАГНИТТІК ҚАСИЕТІН АНЫҚТАУ МҮМКІНДІГІ**

Аннотация. Бұл жұмыста төсеніш үстінде орналасқан қатты отынның жанғаннан бөлінген жалынының әр бөлігінен капиллярдың көмегімен сорып алу арқылы пайда болған көміртегі қабықшаларының парамагниттік қасиетін өлшеу арқылы қатты отынның бос-радикалды құрылымын анықтау мүмкіндігі қарастырылған. Осылайша жалының әр бөлігінің ЭПР параметрін анықтау, ол қатты отынның құрылымы туралы қортынды жасауға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: көміртекті қабықша, электрондо парамагнитті резонанс (ЭПР) интенсивтілік, сызық ені, g-фактор.

Сведения об авторах:

Рябикин Юрий Алексеевич - ведущий научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», 050032 г.Алматы, ул. Ибрагимова, 11, Домашний адрес: г. Алматы 050035, Ибрагимова 14, кв 3, Адрес автора для переписки: 050032, г.Алматы, ул. Ибрагимова, 11, Телефон: раб. +7 727 386 5536, e-mail: : yuar-39@mail.ru;

Рақыметов Бағдат Аскарович - инженер ТОО «Физико-технический институт», г.Алматы, ул. Ибрагимова, 11

Домашний адрес: г. Алматы 050031, Аксай-1а, дом 8, кв 67, Адрес автора для переписки: 050032, г.Алматы, ул. Ибрагимова, 11, Телефон: раб. +7 727 386 5536, e-mail: bagdat_r@mail.ru;

Айтмукан Талант - младший научный сотрудник ТОО «Физико-технический институт», 050032 г.Алматы, ул. Ибрагимова, 11, Домашний адрес: г. Алматы, 050000, Рысқұлбеков 14, Адрес автора для переписки: 050032, г.Алматы, ул. Ибрагимова, 11, Телефон: раб. +7 727 386 5536, e-mail: altay_ely@mail.ru