

Влияние строения метафосфата калия на механизм рекомбинации**Influence of potassium metaphosphate structure on recombination mechanism**

Балтабеков А.С., Дустаева А., Ким Л.М., Кокетайтеги Т.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: abskargu@mail.ru)

Мақалада шыны түріндегі калий метафосфатында радиациялық ақаулардың рекомбинациясы электрондық, ал кристалдық күйде кемтіктік екені көрсетілді. Кристалдық калий метафосфатындағы электрондар мен кемтіктердің көшуіне квант-химиялық моделдеу жүргізілді. Аниондар бойынша көшудің энергетикалық тосқауылы кемтіктер үшін электрондарға қарағанда аз екені көрсетілді. Бұл коваленттік химиялық байланыстың үлесіне байланысты. Оның үлесі кемтіктер үшін айтарлықтай көп. Шыны түріндегі үлгіде полимер тәріздес тізбектер түзілмейді. Бұл аниондар бойынша кемтіктердің көшуіне мүмкіндік бермейді.

In the given work it is shown that in glasslike potassium metaphosphate the mechanism recombination of radiation defects is electronic, and in crystalline — hole. Quantum chemical modelling of migration electrons and holes in crystal of potassium metaphosphate is spent. It is shown that the power barrier of migration on anion for holes is less, than for electrons. It is connected with a share covalent of chemical bond. It for holes is more. In glasslike the sample anions do not form polymerlike a chain. It leads to impossibility of holes migration on anions.

При нагревании дигидрофосфата калия ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) происходит его дегидратация. При нагревании до 250°C уходит половина молекул воды, а выше 350°C — полное обезвоживание [1]. В результате образуется метафосфат калия. Метафосфат калия (KPO_3 , или соль Курроля) относится к группе соединений, обладающих в одном и том же температурном диапазоне двумя различными устойчивыми структурными модификациями — кристаллической и стеклообразной [2]. В кристаллической структуре каждый фосфатный анион связан с двумя другими, и они образуют полимероподобные цепи. В стеклообразном состоянии анионы ориентированы случайным образом и не связаны друг с другом, т.е. полимероподобные цепи разрушены. Это позволяет ставить задачи по изучению влияния типа структурной модификации на протекание радиационно-стимулированных процессов.

Порошкообразные образцы были получены термической дегидратацией монокристаллов KDP. При нагревании выше 600°C и быстром охлаждении соль Курроля переходит в стеклообразное состояние [3]. Нами тип полученного образца контролировался рентгеновскими методами.

В чистом метафосфате калия после облучения образца рентгеновскими лучами при 80 К кривая термостимулированной люминесценции имеет доминирующий пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 100 К, в области 200–240 К наблюдается слабое свечение [4]. Экспериментально установлено, что пик свечения с максимумом при 100 К является элементарным. Его спектральный состав состоит из одиночной полосы излучения с максимумом 3.1 эВ.

В стеклообразном образце одиночный пик ТСЛ смещается в сторону высоких температур. Его максимум приходится на 260 К. Спектральный состав пика рекомбинационного свечения с максимумом при 260 К такой же, как у пика ТСЛ при 100 К в кристаллическом метафосфате калия [4].

В стеклообразном метафосфате калия методом ЭПР установлен дырочный центр типа PO_3^0 [2, 3]. При облучении рентгеновскими квантами их возникновение, очевидно, связано с ионизацией анионов. Данный радиационно-наведенный центр представляет собой автолокализованную дырку. Сведения об электронных центрах метафосфата калия в литературе не имеется. Образование дырочных центров предполагает наличие в данном соединении ловушек для электронов.

В кристаллах KDP по литературным данным установлены дефекты PO_3^{2-} [5]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле KDP электронов дорадиационными ионами PO_3^- . Это позволяет считать, что рекомбинационные процессы в метафосфате калия связаны с взаимодействием дырочных центров PO_3^0 с электронными PO_3^{2-} .

Таким образом, мы связываем возникновение рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия с термической активацией электронов или дырок. Порошкообразные образцы характеризуются высокой степенью дорадиационной дефектности. Обрывы полимероподобных це-

пей, очевидно, препятствуют миграции по ним электронов и дырок. Следовательно, появление слабого свечения в области 200–240 К в кристаллическом образце можно связать с дорадиационной дефектностью, приводящей к частичной разупорядоченности анионной подрешетки.

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенных, сразу рекомбинируют. Поскольку миграция радиационно-наведенных центров в стекле затруднена, следует ожидать, что в стеклообразном образце скорость накопления светосуммы в пиках ТСЛ должна быть выше, чем в кристалле. Нами экспериментально установлено, что накопление светосуммы в пике ТСЛ при 260 К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100 К.

В кристаллическом метафосфате калия, активированном двухвалентными ионами марганца, на кривой ТСЛ при небольших дозах облучения ионизирующей радиацией наблюдается один пик рекомбинационного свечения. Его максимум находится при 100 К. При увеличении дозы облучения рентгеновскими квантами больше 1 кГр на высокотемпературном крыле пика ТСЛ проявляется «плечо», показывающее наличие еще одного пика рекомбинационной люминесценции в области 130 К. Образец активировался добавлением сульфатной соли марганца. Изучение рекомбинационной люминесценции в кристаллических $KPO_3-K_2SO_4$ показало, что пик свечения при 130 К связан с наличием в кристалле примесных сульфатных анионов.

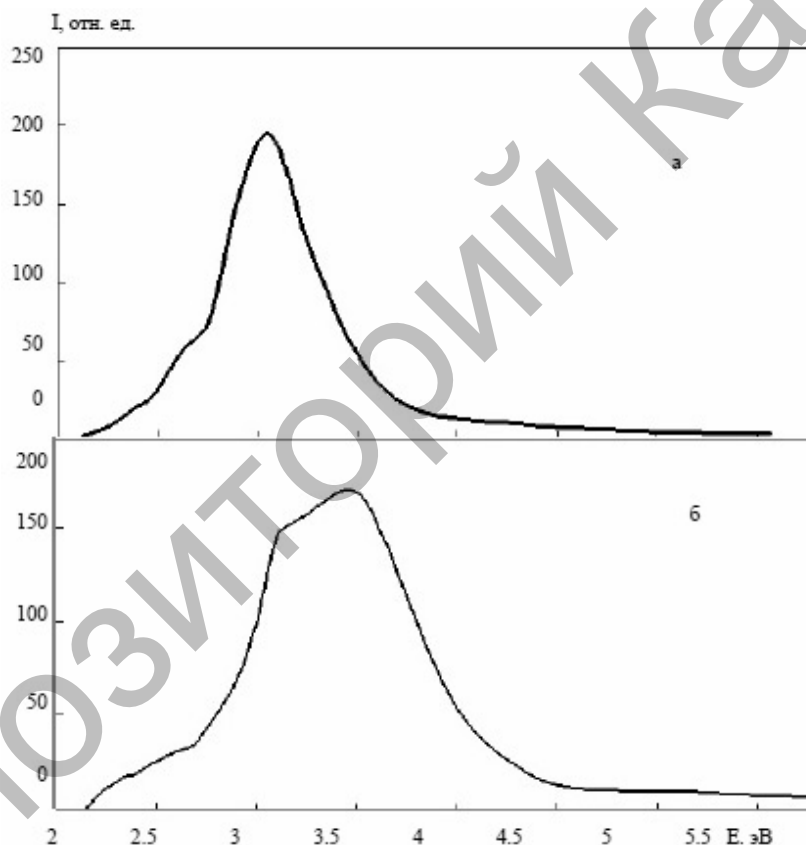


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции для кристаллических солей $KPO_3-K_2SO_4$ (а) и KPO_3-MnSO_4 (б), измеренные при 80 К

Таким образом, наличие примесных ионов марганца не приводит к появлению новых пиков ТСЛ. Они изменяют спектральный состав, рентгенолюминесценцию и пики ТСЛ. На рисунке 1 приведены спектры рентгенолюминесценции, измеренные при 80К. В кристаллах $KPO_3-K_2SO_4$ спектр рентгенолюминесценции, кроме полосы излучения 3.1 эВ, которая характерна для матрицы, содержит вторую полосу излучения 2.6 эВ. В кристаллах KPO_3-MnSO_4 в спектрах РЛ наблюдаются три полосы излучения: 2.60 эВ, 3.1 эВ и 3.46 эВ (см. рис. 1 б). Таким образом, наличие ионов марганца в спектрах РЛ приводит к появлению новой полосы излучения 3.46 эВ. Спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 100 К содержит одну полосу излучения с максимумом при 3.1 эВ. В кристаллах $KPO_3-K_2SO_4$ спектральный состав рекомбинационной люминесценции в области 100 К содержит две полосы излучения с максимумами при 2.60 эВ и 3.1 эВ. Наблюдения двух полос излучения,

показало, что при 100 К и 130 К в пике ТСЛ сильно перекрывается. После изотермического отжига при 100 К предварительно облученного рентгеновскими квантами образца $KPO_3-K_2SO_4$ на кривой ТСЛ остается только пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 130 К. Его спектральный состав из одиночной полосы излучения 2.6 эВ. В кристаллах KPO_3-MnSO_4 , облученных дозами, при которых пик ТСЛ при 130 К не появляется, спектральный состав рекомбинационного свечения в области 100 К состоит из двух полос излучения: 3.1 эВ и 3.46 эВ.

На рисунке 2 представлена типичная кривая ТСЛ для стеклообразного KPO_3-MnSO_4 . Доза облучения составляла около 100 Гр, т.е. когда наличие примесных сульфатных анионов на кривой ТСЛ не проявляется. Наличие ионов марганца приводит к появлению нового пика рекомбинационного свечения с максимумом в области 225 К. Экспериментально установлено, что спектральный состав в обоих пиках ТСЛ одинаков. Он содержит одну полосу излучения с максимумом 3.1 эВ. Данная полоса излучения характерна для рекомбинационной люминесценции матрицы.

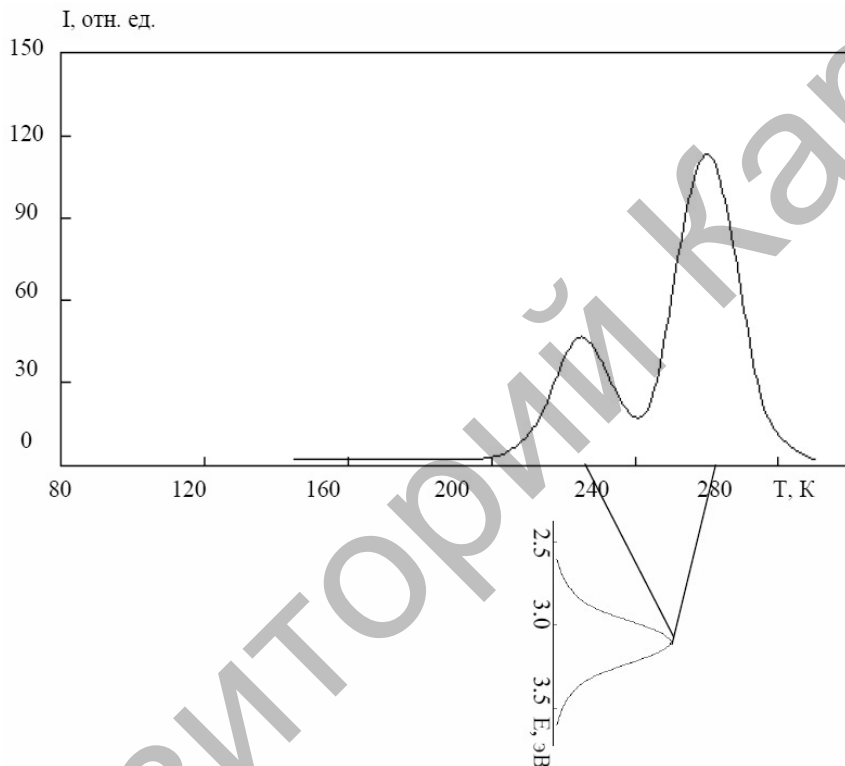
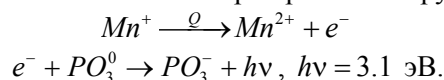


Рис. 2. Кривая ТСЛ для стеклообразного KPO_3-MnSO_4 и спектральный состав пиков ТСЛ при 225 К и 260 К. Доза облучения составляла около 100 Гр

Мы считаем, что при превращении кристаллического метафосфата калия в стеклообразный меняется механизм рекомбинационного процесса. В кристаллическом образце рекомбинация радиационно-наведенных центров происходит в результате термической активации миграции дырок, а в стеклообразном — электронов. Примесные ионы марганца являются ловушками для электронов. Об этом свидетельствуют изменения кривых накопления светосумм в пиках ТСЛ чистых и активированных метафосфатов калия. Тогда наличие нового пика свечения в активированном стеклообразном метафосфате калия (см. рис. 2) является дополнительным аргументом пользу того, что примесные ионы двухвалентного марганца являются ловушками для электронов. В области 220–230К происходит термическая ионизация ионов Mn^{2+} . Образовавшийся электрон рекомбинирует с дырочным центром PO_3^0 :



Данная схема позволяет объяснить одинаковость спектрального состава в пиках ТСЛ при 225 К и 260 К. Отсутствие излучений, не характерных для матрицы, наглядно показывает изменение знака рекомбинационного процесса при переходе от упорядоченной, кристаллической структуры соли Курроля к стеклообразной.

Для выяснения причины изменения знака рекомбинационного процесса в метафосфате калия при переходе от стеклообразного образца к кристаллическому нами было проведено кванто-химическое моделирование радиационно-наведенных центров и определены энергии активации миграции электронов и дырок для кристаллического состояния. Расчеты проводились с помощью полуэмпирического метода MNDO, который хорошо апробирован для определения геометрического строения и энергетики образования и распада молекул [5].

В начале расчеты были проведены для изолированного иона PO_3^- . Было получено, что данный ион представляет собой практически плоскую молекулу. Валентный угол между атомом кислорода и плоскостью, в которой лежат фосфор и два атома кислорода, составляет 92.7° . Длины всех Р-О связи равны 1.50 \AA . Однако при образовании полимерных цепочек геометрическое строение этого фосфатного аниона существенно изменяется. Его симметрия остается C_{3v} . Валентный угол между атомом кислорода и плоскостью, в которой лежат фосфор и два остальных атома кислорода, составляет 107.7° , который по своей величине близок к тетраэдрическому. Длины Р-О связи равны 1.56 \AA . Данный результат получен в результате прямой оптимизации на кластере $(4\text{PO}_3^-4\text{K}^+)$. Выбор кластера было обусловлено с учетом ближайшего окружения двух соседних анионов. Полученные геометрические параметры были использованы для дальнейшего моделирования дырочных и электронных центров в метафосфате калия. Анализ распределения электронов по атомам показал, что в единицах электронов заряд на фосфатном анионе составляет $-0.84 e$, т.е. при образовании полимерных цепочки между фосфатными анионами имеется существенный вклад ковалентной связи.

Оптимизация геометрического строения дырочного центра PO_3^0 дала следующие результаты: одна из Р-О связи, направленная к атому фосфора ближайшего аниона, удлиняется и составляет 1.73 \AA ; Р-О связи равны 1.55 \AA ; валентные углы практически не изменяются. Дырка в основном локализована на удлиненной Р-О связи. Суммарный заряд на дырочном центре составляет $+0.19e$. Таким образом, ионизация фосфатного аниона приводит к увеличению ковалентной связи с соседним анионом.

Мы промоделировали возможность миграции дырки за счет удлинения Р-О связи, на которой она в основном локализована. На рисунке 3 представлен полученный результат. По оси абсцисс отложено изменение величины выбранной Р-О связи, по оси ординат отложено изменение общей энергии кластера $(3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^0 4\text{K}^+)$. Здесь же приводится кривая изменения заряда на удаляемом атоме кислорода. Из рисунка видно, что при сдвиге атома кислорода на $0.6\text{--}0.8 \text{ \AA}$ от равновесного положения заряд на атоме кислорода становится таким же, как у ионов PO_3^- . Следовательно, дырка переходит на соседний анион. Энергетическая кривая в этой области Р-О связи имеет перегиб. Энергия, соответствующая этому перегибу и переходу дырки на соседний анион, составляет 0.6 эВ .

Аналогичные расчеты были проведены для иона PO_3^{2-} . В результате расчетов были получены следующие геометрические параметры: одна Р-О связь, направленная к атому фосфора ближайшего аниона, укорачивается и равна 1.43 \AA ; две остальные Р-О связи равны 1.56 \AA . Анализ распределения по атомам показал, что избыточный отрицательный заряд в основном локализован на атоме кислорода с более короткой Р-О связью. Суммарный заряд на электронном центре $-0.96 e$, т.е. доля ковалентной связи с анионом очень мала. Мы также промоделировали миграции электрона при удлинении Р-О связи. На рисунке 4 приведен полученный результат — зависимости полной энергии кластера $(3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^{2-} 4\text{K}^+)$ и величины заряда на атоме кислорода при удлинении Р-О связи, на который локализован электрон. Потенциальная кривая качественно имеет такой же вид, как на рисунке 3, т.е. перегиб при удлинении Р-О связи на $0.9\text{--}1 \text{ \AA}$. При этом заряд на атоме кислорода уменьшается с $-0.98e$ до $-0.32e$, т.е. до величины, характерной для аниона PO_3^- . Таким образом, за счет удлинения Р-О связи электрон с иона PO_3^{2-} переходит на соседний фосфатный анион. Энергия, соответствующая этому перегибу на потенциальной кривой и переходу электрона на соседний анион, составляет 0.90 эВ .

Проведенные расчеты показали возможность миграции по цепочке фосфатных анионов электронов и дырок. Однако пороговая энергия для этого существенно различна. Для дырок она равна 0.6 эВ , а для электронов — 0.9 эВ . Квантово-химические расчеты, проведенные по методу MNDO, могут давать неточные значения энергии для различных процессов. Но, их качественные значения обычно дают правильную картину имеющихся тенденций. Поэтому мы можем утверждать, что термическая активация для миграции носителей такова, что для дырок она более облегченная, чем для электронов. Это обусловлено тем, что для дырочного центра доля ковалентной связи с соседним анионом существенно больше, чем для электронного. Проведенные квантово-химические расчеты подтверждают наш вывод о том, что низкотемпературный пик ТСЛ в кристаллической соли Курроля вызван дырочным рекомбинационным процессом.

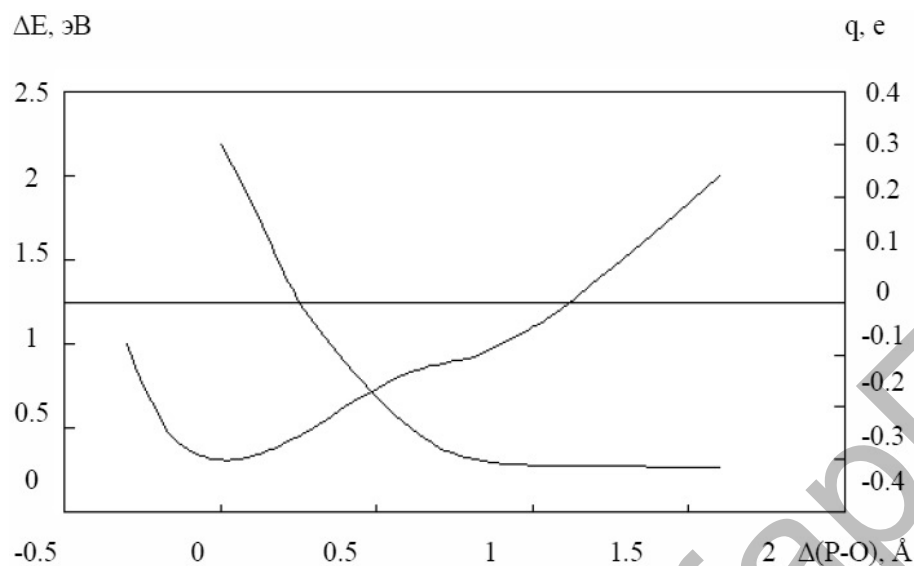


Рис. 3. Зависимости полной энергии кластера ($ZPO_3^- PO_3^0 4K^+$) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении P-O связи

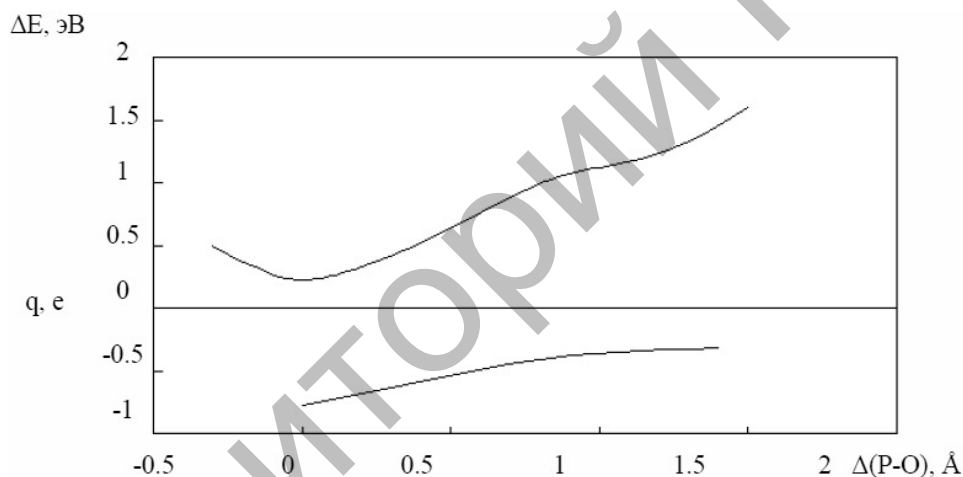


Рис. 4. Зависимости полной энергии кластера ($ZPO_3^- PO_3^{2-} 4K^+$) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении P-O связи

Изменение знака рекомбинационного процесса при переходе от кристаллического метафосфата калия к стеклообразному связано с изменением доли ковалентности химической связи в анионной подсистеме. Для дырок в кристаллическом образце доля ковалентности связи значительна. Это облегчает условия для миграции дырок по анионам метафосфата калия. Для электронного центра характер химической связи таков, что переход электрона от одного аниона к другому требует преодоления большего энергетического барьера, чем для дырок. В стеклообразном образце разориентация анионной подсистемы приводит к локализации дырочных центров. Очевидно, что доля ковалентного вклада в химическую связь в этом случае существенно меньше. Рекомбинация радиационных дефектов в этом случае происходит в результате делокализации электронов.

References

1. Lepilina R.G., Smirnova N.M. Thermograms of inorganic phosphatic connections. — L.: Science, 1984. — P. 270.
2. Hukuda K., Nakahara M., Kusumo N. ESR studies on gamma-irradiated $(KPO_3)_n$ // J. Polymer Science: Polymer physic. — 1970. — Vol. 8. — No. 3. — P. 447–453.
3. Nakai Y. Electron paramagnetic resonance study of γ -ray irradiated phosphate glasses // Herald of Japan Chem. Soc. — 1964. — Vol. 37. — No.7. — P. 1084–1085.

4. Baltabekov A.S., Kuketaev T.A., Tulegulov A.D., Amanbaeva D.B. Photo and recombination luminescence KPO3 // The Bulletin of the KarSU. A series of the physicist. — 2009. — No. 2.
5. Garces N.Y., Stevens K.T., Halliburton L.E., Demos S.G., Radousky H.B., Zaitseva N.P. Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals // Appl. Phys. — 2001. — Vol. 89. — No. 11.
6. Clark R. The computer chemistry. — М.: IL, 1989. — P. 210.

УДК 622.324.5

Распад твердого раствора углеметана Decay of coal methane firm solution

Таткеева Г.Г.

Карагандинский государственный технический университет (e-mail: tatkeeva@mail.ru)

Көмір мен шахталы метанның алыну сұрақтары зерттелген. Көмір+метан қатты ерітіндісінің ыдырауының термодинамикалық моделі ұсынылған. Көмірлі қабаттардан метан эмиссиясының теоретикалық аспектісі қарастырылған. Метанды көмірлі қабаттардан бөліп алудың үш сатысы ұсынылған. Сондай-ақ бөліп алудың кинетикасы және скважинадағы оның тізбектей қозғалысының қиындықтары көрсетілген. Ұсынылған модельдердің эксперименталды берілгендерімен келісімі талқыланған.

Question of coal and mine's methane origins was considered. The thermodynamic model of decay coal and methane firm solution was offered. Theory aspect of methane emission was also considered. Was offered three steps to extract methane from coal stratums. There are problems with learning of kinetics exit of methane from coal stratums and subsequent condition of moving in the chink. Discussing agree with offered models on testing results.

Введение

Необходимость, возможность и экономическая целесообразность крупномасштабной промышленной добычи метана из угольных пластов подтверждается опытом освоения метанугольных промыслов в США, которые занимают лидирующее положение в мире по уровню развития «новой газовой отрасли». Промышленная добыча метана из угольных пластов ведется также в Австралии, Канаде и Китае. В 2003 г. «Газпром» России приступил к реализации проекта по оценке возможности промышленной добычи метана из угольных пластов в Кузбассе.

По оценке А.Т. Айруни, общие ресурсы метана Карагандинского угольного бассейна в пределах проектных глубин разработки угольных пластов шахтами составляют порядка 100 млрд. м³, при этом общие промышленные ресурсы метана в пределах эксплуатируемых шахтами глубин, т.е. метан, который может быть извлечен при добыче угля и промышленно использован, составляют 10–12 млрд. м³. На сегодняшний день есть уверенность, что именно добыча газа метана, как дополнительного энерго-ресурса, будет одним из лучших прорывных проектов Казахстана и войдет в число лидеров нашей экономики для будущего поколения страны.

Проблема извлечения шахтного метана непосредственно связана с формой его существования в угольных пластах. Решение этого вопроса ведет за собой всю технологическую цепочку его добычи и транспортировки.

Основным механизмом эмиссии метана из угольных пластов считается его десорбция из открытых пор угля с учетом теории массопереноса в пористой среде, теории фильтрации и ряда других. В рамках такого подхода опубликовано огромное число работ. Однако считать проблему эмиссии метана из угольных пластов решенной нельзя. К этому выводу пришли многие исследователи.

Открытие твердых углегазовых растворов дало возможность для уточнения известных и разработки новых методов прогноза и управления газокинетическими характеристиками пластов и потоками метана в углегазоносных массивах горных пород.

Структура углей

Знания элементного состава углей бывает достаточно для первичного знакомства с химическими свойствами углей. Это позволяет определить направление его переработки или его энергетическую цен-