

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В БОРОСИЛИКАТЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -КВАНТОВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

А.М.ГАСАНОВ

Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана,
Баку 370143 пр.Г.Джавида, 31 а.

Выявлено, что природа парамагнитных центров, образовавшихся в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ под действием γ -квантов и электрического разряда идентична. Обнаружено, что при воздействии γ -квантов на боросиликат парамагнитные центры образуются по всему объему, а под действием электрического разряда образование и локализация этих центров происходит в поверхностном и приповерхностном слое образца. Также было определено пороговое значение энергии для процесса ионизации: для $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, $\epsilon_n = 2,1\epsilon_e$. Выявлены возможности проведения гетерогенного превращения веществ, протекающего под влиянием электрического разряда и γ -излучения по электрофизическому механизму.

Использование ионизирующего излучения и электрического разряда в гетерогенном катализе позволяет выявить роль свободных и локализованных носителей заряда в элементарных актах каталитических процессов [1-6]. Большинство оксидных диэлектриков обладают весьма высокой радиационно и плазмокаталитической активностью при превращении адсорбированных молекул, что связано с образованием дефектов на поверхности твердой матрицы [7-9]. В связи с этим сравнительное исследование радиационных и электроразрядных процессов в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ представляет большой научный и практический интерес в области радиационного катализа и плазменной технологии [2,3,10]. С этой целью в данной работе исследован процесс генерации парамагнитных центров (ПЦ) при воздействии γ -квантов и электрического разряда (ЭР) в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3+(\text{H}_2\text{O})_x$.

В качестве катализатора использовали порошкообразные образцы $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Количество B_2O_3 в силикагеле составило 0,9%. Порошки $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ помещали в Y-образные стеклянные ампулы с диаметром 5 мм, состоящие из кварцевой и молибденовой частей. Методика проведения ЭР и обработка образца $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ подробно изложены в работах [2,6].

В данной работе также было проведено облучение γ -лучами образца $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Перед облучением образцы $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ опять помещали в Y-образные ампулы, состоящие из кварцевого и радиационно-стойкого стекла "Луч" с диаметром 4,5 мм. Облучение $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ проводили γ -лучами Co^{60} в запаянных ампулах "Луч" при мощности дозы $D=9,5 \text{ Гр с}^{-1}$ при 77 К. Методика облучения и обработка образца в Y-образной ампуле представлены в работах [3,4]. Для удобства содержание воды в экспериментах доводили до значения степени заполнения $\theta=1$.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре "Radiopan" SE/X 2544 (ПНР) с частотой переменного поля 9,35 ГГц и частотой модуляции 100 кГц при 77 К. Для определения g-фактора применяли формулу $h\nu=g\beta H$. Концентрацию ПЦ определяли путем сравнения интегральной интенсивности сигналов ЭПР образцов $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ с эталоном из монооксида кремния SiO.

На рис.1 представлена зависимость скорости накопления ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К от напряжения ЭР. Скорости накопления ПЦ были определены на основе начального участка кинетических кривых. Как видно из рис.1, скорость накопления ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К до 4 кВ носит линейный характер. При $U>4 \text{ кВ}$ скорость накопления ПЦ резко увеличивается и дальнейшее увеличение напряжения ЭР ($U>10 \text{ кВ}$) приводит к насыщению центров.

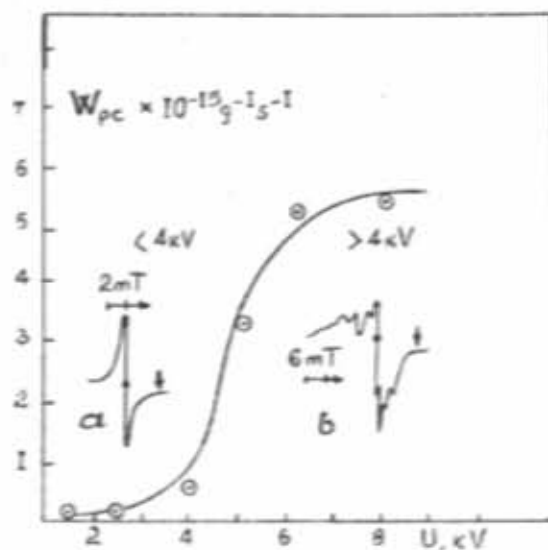


Рис.1. Зависимость скорости накопления ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К от напряжения ЭР. а) электронные центры ($U<4 \text{ кВ}$) б) электронодырочные центры ($U>4 \text{ кВ}$)

Анализ спектров ЭПР показывает, что под действием ЭР в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К, до 4 кВ образуется узкий симметричный синглет с g -фактором 2,001 и $\Delta H=0,4$ мТл. На основе работ [2,3] узкую $g_F < g_E = 2,0023$ легконасыщающуюся линию по СВЧ мощности ЭПР можно отнести к стабилизированным электронам, захваченным кислородными вакансиями, которые хорошо соответствуют γ -облученным B_2O_3 при 77 К, $D=4,2$ Гр/3/ и γ -облученным $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К, $D=5$ Гр. Наблюдение электронных центров F^+ в спектре ЭПР до 4 кВ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К схематически можно представить следующим образом (рис. 1а) /3/:



где V_A - вакансии анионов в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.

При дальнейшем повышении напряжения ЭР $U > 4$ кВ часть F^+ центров переходит в непарамагнитные F^0 центры и происходит интенсивное накопление F -центров (рис. 1б), как в γ -облученном $\text{SiO} - \text{B}$ [1].

Следует отметить, что при $U > 4$ кВ в спектре ЭПР $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ наблюдение нескольких компонент предполагает, что в спин-гамильтониане помимо Зеемановского имеются и члены сверхтонкой структуры (СТС). Следуя модели [2], можно предположить, что эти линии адекватно описываются спин-гамильтонианом, характеризуемым ромбическими g - и A -тензорами:

$$H = \beta(g_1 S_1 H_1 | g_2 S_2 H_2 | g_3 S_3 H_3) | A_1 S_1 T_1 | A_2 S_2 T_2 | A_3 S_3 T_3 |$$

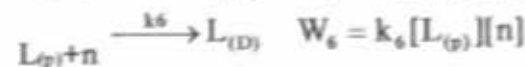
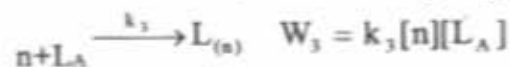
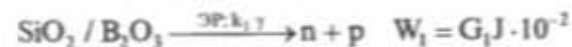
где $S=1/2$; $I(^{11}\text{B})=3/2$; параметры спектров ЭПР при $U > 4$ кВ составляют: $g_F=2,001$; $g_1=2,002$; $g_2=2,011$; $g_3=2,039$; $|A_1|/g_1$ $\beta=1,2$ мТл ($|A_1|=11,2 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$); $|A_2|/g_2$ $\beta=1,5$ мТл ($|A_2|=14,1 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$).

Ввиду того, что в области g_3 СТС не обнаруживается, определить A_3 не представляется возможным. Соотношение $g_{\text{ЭР}}=(g_1 + g_2 + g_3)/3 > g_F$ и сравнение значений магнитных параметров g_1 , g_2 , g_3 с их значениями для дырок, обнаруженных в других оксидных системах [2], свидетельствует о том, что эти линии принадлежат дырочным центрам, которые полностью соответствуют γ -облученным SiO_2-B и B_2O_3 при больших дозах $D=1,5 \cdot 10^4$ Гр [3, 7] (рис. 1б).

С целью объяснения полученных результатов по изучению кинетики накопления ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ под действием γ -квантов (ЭР) при различных дозах излучения (напряжениях ЭР), рассмотрим следующую упрощенную схему процессов накопления и гибели ПЦ [2, 3], для которых кинетическая закономерность определяется в основном мощностью (напряжением) ЭР и описывается зависимостью [2, 6]:

$$C = C_{\infty} [1 - \exp(-kPt)],$$

где C и C_{∞} - текущая и предельная концентрации ПЦ; P - мощность ЭР; k - константа (для оксидов $k=2 \cdot 10^{-19}$ эВ [6]).



где $n, p, L_{(n)}$ и $L_{(p)}$ - электроны, дырки и соответственно их локализованные состояния. $L_{(D)}$ и $L_{(A)}$ - электродонорные и акцепторные центры локализации в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. G и J - энергетический выход и мощность γ -излучения (электрического разряда).

Скорости процессов накопления свободных электронов, дырок и локализованных состояний с учетом вышеуказанных схем будут охарактеризованы следующим образом [4]:

$$\frac{dn}{dt} = G_1 J \cdot 10^{-2} - k_2 [n][p] - k_3 [n][L_A] - k_6 [n][L_p] \quad (1)$$

$$\frac{dL_n}{dt} = k_3 [n][L_A] - k_5 [L_n][p] \quad (2)$$

$$\frac{dp}{dt} = G_2 J \cdot 10^{-2} - k_2 [n] - k_4 [p][L_D] - k_5 [L_n][p] \quad (3)$$

$$\frac{dL_p}{dt} = k_4 [p][L_D] - k_6 [L_p][n] \quad (4)$$

Время жизни свободных высокоэнергетических электронов и дырок, образовавшихся в оксидных диэлектриках под действием γ -квантов и ЭР, обычно гораздо меньше времени жизни их локализованных состояний (τ_e)

$$\tau_e \ll \tau_e$$

Поэтому при изучении кинетики накопления локализованных уровней неравновесных носителей зарядов для свободных состояний может быть применен метод стационарных концентраций. При этом, с учетом [1] и [4] для концентрации локализованных состояний дырок получим следующее выражение:

$$L_p = \frac{k_2 [p] + k_3 [L_A]}{k_6 \left[\frac{GJ_0}{k_4 [p][L_D]} - 1 \right]}$$

Как видно из схем процессов, в условиях обеспечивающихся значениями $[L_D] \gg [p]$ или $[L_A] \gg [n]$, процессы накопления локализованных состояний будут определяться процессами

генерации и гибели неравновесных носителей зарядов. Поэтому, при малых значениях $D=5$ Гр и $U>4$ кВ, когда концентрации неравновесных носителей зарядов в единице объема боросиликата малы, вероятность их рекомбинации также будет относительно низкая и при наличии центров локализации будет происходить захват этих частиц с образованием соответствующих центров (*). Однако при дальнейшем увеличении дозы излучения $D=3,2 \cdot 10^4$ Гр или напряжения ЭР ($U>10$ кВ), в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ преобладает рекомбинационная гибель неравновесных носителей зарядов $[L_0] \gg [p]$, что обуславливает уменьшение скорости локализованных зарядов с увеличением дозы облучения или же напряжения ЭР.

Следует отметить, что одной из особенностей воздействия ЭР является низкая энергия бомбардирующих электронов и ионов, что способствует быстрому достижению предельной концентрации (скорости) ПЦ (рис.1). Как видно из рис.1а, при $U<4$ кВ наблюдаются только электронные центры, образование которых можно объяснить локализацией термализованных электронов, как и при γ -облученном $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ($D=5$ Гр). При $U>4$ кВ в спектре ЭПР $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ под действием ЭР создаются электронно-дырочные пары, подобно γ -облученному $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ($D=3,2 \cdot 10^4$ Гр).

Действительно, если учесть, что разряд зажигается между отдельными частицами $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при радиусах гранул $\lambda=5 \cdot 10^{-2}$ мм, расстояниях между электродами $d=3$ мм, и $\epsilon_k=3$, то приближенную энергию электронов можно вычислить по формуле

$$\epsilon_n = \frac{qE\lambda}{\epsilon_k}, \text{ где } E=U/d$$

Для примера: $U=4$ кВ; $\epsilon_n=11,1$ эВ. Если учесть, что для ионизации (образование электронно-дырочных пар) диэлектриков существует соотношение $\epsilon_n = n\epsilon_k$ [11] (где ϵ_k -ширина запрещенной зоны $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$; $\epsilon_k=5,2$ Эв [7]), тогда по нашим оценкам получим $n=2,1$.

Таким образом, отсюда можно сделать вывод о том, что пороговая энергия образования электронно-дырочных пар в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ происходит при $U>4$ кВ и соответствует $\epsilon_n=2,1\epsilon_k$ (рис.1б). Этот результат хорошо согласуется с данными работ [2, 6, 7].

Теперь рассмотрим, каковы же отличительные признаки ПЦ, образовавшихся в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ под действием γ -излучения и ЭР в системе $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 + (\text{H}_2\text{O})_x$ (рис.2).

Как видно из рисунка, и при γ -излучении, и при воздействии ЭР создаются ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ с одинаковой природой, отличающиеся однако, местом локализации. Несмотря на то, что в обоих случаях удовлетво-

ется условие $\text{H}_2\text{O} + \text{n.n.} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ (где H_2O - адсорбированное состояние молекул воды; н.н. - неравновесные носители зарядов), локализации дефектов в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ отличаются. А именно, под действием γ -квантов ПЦ локализуются как на поверхности, так и в объеме диэлектрика (рис.2с), тогда как при ЭР

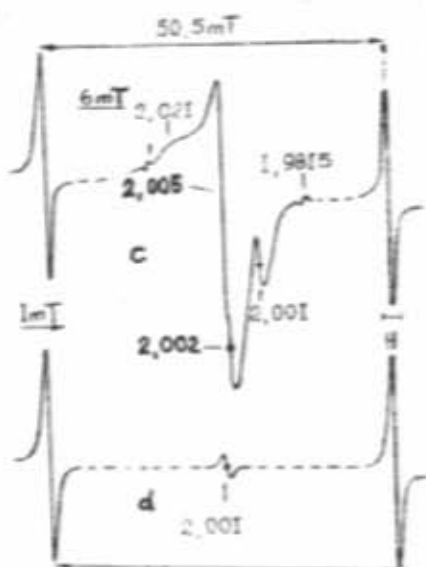


Рис.2. Спектры ЭПР образца $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 + (\text{H}_2\text{O})_x$,

обработанного в среде ЭР и γ -излучений при 77 К. с) спектры ЭПР атомарного водорода (H) и электронно-дырочного центра при воздействии γ -квантов. d) спектры ЭПР атомарного водорода (H) и электронного центра под действием ЭР.

локализации дефектов происходит только на поверхности или же приповерхностном слое полостей. Поэтому при наличии на поверхности $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ воды происходит исчезновение центральной линии спектра ЭПР и образование H-атомов (рис.2д). Следует отметить, что при наличии на поверхности $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ кислорода под действием ЭР в спектре ЭПР происходит изменение ширины линии спектра, что связано с диполь-дипольным взаимодействием между ПЦ, образовавшимся в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ и парамагнитным ионом кислорода, которое еще раз свидетельствует о поверхностной и приповерхностной локализации ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ под действием ЭР при 77 К [10].

Таким образом, резюмируя все вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

Методом ЭПР выявлена природа и кинетические закономерности накопления ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ при 77 К под действием γ -излучения и ЭР. Показано, что природа локализованных в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ПЦ, образовавшихся под действием квантов и ЭР идентична.

Установлено, что под действием γ -квантов образование ПЦ в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ происходит по всему объему, а при ЭР генерации и локализации этих центров ограничиваются поверхностью или же приповерхностным слоем полостей. При этом определены пороговые зна-

чения энергии для процесса ионизации применительно $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$; $\epsilon_n=2,1 E_g$.

Выявлены возможности проведения гетерогенного превращения веществ, протекающих под влиянием ЭР и γ -излучения по электрофизическому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Б.Казанский - Кинетика и катализ, 1978, т.196 вып.2, с.279.
2. Х.Б.Гезалов, А.М.Гезалов, Х.И.Абдуллаева - ДАН Азерб. ССР, 1987, т.43, № 8, с.63-68.
3. Kh.B.Gezalov, A.M.Gasanov, - Phys.Stat.Sol.(a), 1990, vol.117, p.57-60.
4. Kh.B.Gezalov, A.M.Gasanov, -J.Radiat. Phys. Chem., 1988, vol.32, No 4, p.615-617.
5. A.A.Garibov, Kh.B.Gezalov, -J.Radiat. Phys. Chem. 1987, vol. 30, No 3, p.197-201.
6. Х.Б.Гезалов, Н.Н.Гаджиева - Химическая физика, 1989, т.8, № 2, с.296-300.
7. С.А.Сурип, А.Д.Шуклов - Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. -М.: Наука, 1978, с.80-105.
8. И.О.Любимов, А.Г.Котов - ХВЭ, 1970, т.4, с.62-70.
9. В.Л.Тальрозе, Е.Л.Франкевич - ДАН СССР, 1959, т.129, № 4, с.858-865.
10. А.М.Гасанов, Г.О.Гасымов, Х.И.Абдуллаева - В сб. Материалы II Республиканской конференции молодых ученых-химиков. - Баку, Элм, 1986, с.96-97.
11. О.В.Крылов - Проблемы кинетики элементарных химических реакций. -М.: Наука, 1973, с.116.

A.M.HƏSƏNOV

ELEKTRİK BOŞALMASININ VƏ γ -KVANTLARININ TƏ "SİRİ ALTINDA BOROSİLİKAT MADDƏSİNDƏ BAŞ VERƏN PROSESLƏRİN EPR METODU İLƏ TƏDQIQI

$\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ maddəsində elektrik boşalmasının və γ -kvantlarının tə "siri altında əmələ gələn paramaqnit mərkəzlərin təbiətlərinin enliliyi aşkar edilmişdir. Paramaqnit mərkəzlərin yaranması və lokallaşması borosilikat maddəsində γ -şüalanmasının tə "sirindən bütün həcm boyu, elektrik boşalmasının tə "sirindən isə, ancaq səth və ətrafi təbəqələrdə müşahidə olunmuşdur.

Həcmimin $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ maddəsi üçün ionlaşma enerjisinin sərhəd qiyməti müəyyən edilmişdir $E_n=2,1 E_g$.

Maddələrin heterogen səthlərdə elektrik boşalmasının və γ -şüalanmasının tə "siri altında parçalanmasının mümkün elektrofiziki mexanizmi müəyyən edilmişdir.

A.M.GASANOV

INVESTIGATION OF PROCESSES IN BORON SILICATE UNDER γ -QUANTS AND ELECTRIC DISCHARGE BY ESR METHOD

It was shown that the picture of paramagnetic centres (PC) localized in $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$, being formed under the influence of γ -quants and electric discharge is dential. It has been established that formation of PC in $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ under the influence of γ -quants takes place in whole volume, and under the influence of electric discharge the generation and localization of these centres is limited by the surface or by near-surface cavity layer. More over, threshold values of energy have been estimated for the ionization process concerning $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$, $E_n=2,1 E_g$.

The possibilities of carrying out of the heterogenic convertings of substances, which take place under the electric discharge and γ -quants by the electrophysical mechanism, have been determined.

Поступило 01.07.96