



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
Iyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 201-204
№52
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ ПО СПЕКТРАМ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

ГАДЖИЕВА Н.Н.

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида 31а, e-mail:nushaba6@mail.ru, тел: 4393413*

В работе представлены результаты исследований радиационных дефектов в γ -облученном дисперсном оксиде алюминия по спектрам диффузного отражения. Показано, что γ -облучение Al_2O_3 наводит поглощение в области $h\nu \leq 6\text{эВ}$, обусловленное генерацией электронных (F^+) и дырочных (V) центров. Обнаружена многокомпонентная структура V центров при $h\nu=2,5-3,2$ эВ с максимумами при $\lambda=375,390$ и 410 нм, соответствующих дырочным центрам типа $V^{\cdot-}$, V^{\cdot} и $V_{OH}^{\cdot-}$. Изучение кинетические закономерности накопления V -центров в зависимости от поглощенной дозы. Оценена общая концентрация дырочных центров.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению оптических спектров оксида алюминия ($\gamma-Al_2O_3$)* (*-здесь и далее имеются ввиду γ форма Al_2O_3) обусловлен применением его как адсорбента и носителя для катализаторов превращений углеводородов в радиационно-гетерогенном катализе [1-3]. Принципиальная возможность регулирования каталитических и адсорбционных свойств Al_2O_3 под действием ионизирующих излучений достаточно обоснована [4-6]. Вместе с тем, некоторые механизмы каталитической активности полностью невыяснены и требуют дальнейшей расшифровки. Активность катализаторов предопределяется их приповерхностным состоянием: дисперсностью порошков, наличием поверхностных гидроксильных групп, примесей и т.п. Одним из информативных методов изучения приповерхностных явлений является оптическая спектроскопия, которая позволяет получить также сведения о структуре образующихся дефектных центров и выявить механизм и закономерности образования и накопления генерируемых электронов и дырок под действием γ -облучения. Исследование радиационных дефектов - парамагнитных центров в облученном оксиде алюминия проводилось, в основном, методом ЭПР-спектроскопии [7], а оптическая спектроскопия применена при изучении дырочных (V) центров в γ -облученных монокристаллах корунда ($\alpha-Al_2O_3$) [8].

В настоящей работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей образования и накопления радиационно-генерированных электронных (F^+) и дырочных (V) центров в γ -облученных порошкообразных образцах оксида алюминия. Использован метод спектроскопии диффузного отражения (ДО) в спектральной области 185-900 нм в сочетании с методами ИК - спектроскопии и фотолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись мелкодисперсные порошкообразные образцы Al_2O_3 ($S_{уд}=220$ м²/г) с размерами гранул $40 \leq d \leq 160$ мкм и содержанием примесей Fe, Cr, Co $\leq 10^{-3}$ масс.%. Из фракционированных порошков подбирались фракции образцов с размерами $d=40, 80, 120$ и 160 мкм, средние значения которых определялись микроскопически. С целью очистки от мелких частиц каждая фракция порошка Al_2O_3 в отдельности промывалась в дистиллированной воде, затем высушивалась в среде Ag. Образцы вакуумировались при $P=10^{-5}$ Па и температурах $T=300$ и 473 К.

Образцы облучались при комнатной температуре γ -лучами ^{60}Co мощностью дозы $D=2,7$ Гр·с⁻¹. При этом поглощенная доза, определенная ферросульфатным дозиметром составляла $D=5 \div 80$ к Гр.

Спектры диффузного отражения (ДО) необлученных и γ -облученных образцов измерялись относительно эталона (BaSO_4) в области 185÷900 нм на спектрофотометре "Specord M40" с постоянным весом порошка. По результатам спектральных измерений строились разностные спектры $\Delta R(\lambda) = R(\lambda) - R_0(\lambda)$, где $R_0(\lambda)$ и $R(\lambda)$ спектры ДО образца до и после воздействия (термовакuumирования, γ -облучения). Положительные значения величины $\Delta R(\lambda)$ соответствуют поглощению, наведенному воздействием.

Определялись оптические плотности полос поглощения по формуле

$$D = -\lg \Delta R \quad (1)$$

Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ для Al_2O_3 рассчитывалась из спектров ДО по соотношению

$$\alpha(h\nu) = Af(R(h\nu)) = A \frac{(1 - R(h\nu))^2}{R(h\nu)} \quad (2)$$

здесь $R(h\nu)$ – спектральная зависимость коэффициента диффузного отражения. Коэффициент A рассчитан по оптическим постоянным Al_2O_3 .

Абсолютные значения концентрации центров поглощения оценивались по формуле Смакулы

$$N = 0.87 \cdot 10^{17} n f^{-1} \gamma \frac{\alpha}{(n^2 + 2)^2} \quad (3)$$

где n -показатель преломления ($n=1,73$ для $h\nu \leq 2,5$ эВ, $n=1,6 - 1,8$ для $h\nu > 4,1$ эВ) f - сила осциллятора ($f=0,6$ для $h\nu=4,6 - 5,4$ эВ, $f=0,1$ для $h\nu=1,5 - 4,4$ эВ) [9].

Спектры люминесценции записывались при комнатной температуре с помощью монохроматора ДФС-24 в области длин волн 200÷800 нм. Возбуждение проводилось УФ излучением N_2 лазера с $\lambda_{\text{воз}}=337$ нм и ртутной лампой ДРШ – 250 с $\lambda_{\text{воз}}=313$ нм. Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре "Specord 71IR" в области частот 4000-3000 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получены спектры диффузного отражения как облученных, так и необлученных γ -лучами порошкообразных образцов Al_2O_3 с размерами гранул $d=40, 100, 120$ и 160 мкм. На рис.1. приведены спектры ДО образцов оксида алюминия с размерами гранул 40 и 160 мкм до (кривые 1 и 2) и после γ -облучения с поглощенной дозой 10 кГр (кривые 1' и 2') соответственно. Как видно из рисунка, спектр необлученного Al_2O_3 в оптической области характеризуется наличием ряда полос поглощения. В УФ области $\lambda=200-350$ нм обнаруживаются интенсивная широкая полоса с максимумом при

$\lambda=260$ нм и сравнительно узкая полоса при $\lambda=280$ нм. Аналогичное поглощение при $\lambda=260$ нм наблюдалось на образцах Al_2O_3 – керамики, активированной лазерным излучением. Согласно [10-11], полоса поглощения при 260 нм ($h\nu=4,8$ эВ) соответствует F^+ -центрам (вакансию кислорода с одним локализованным электроном в решетке корунда α - Al_2O_3). На полосу поглощения F^+ -центров со коротковолновой стороны накладывается также полоса поглощения примесного центра Fe^{3+} (4,84 и 6,2 эВ). Полоса поглощения при $\lambda=280$ нм (4,18 эВ) связана с примесным центром Co^{3+} .

Видимая область спектра ($\lambda=350 - 900$ нм) характеризуется наличием широкой полосы с центром тяжести около $\lambda=510$ нм, связанная с примесями Cr^{3+} и Co^{2+} [12]. Следует отметить, что основная полоса поглощения Cr^{3+} находится в вакуумной УФ области при 180 нм.

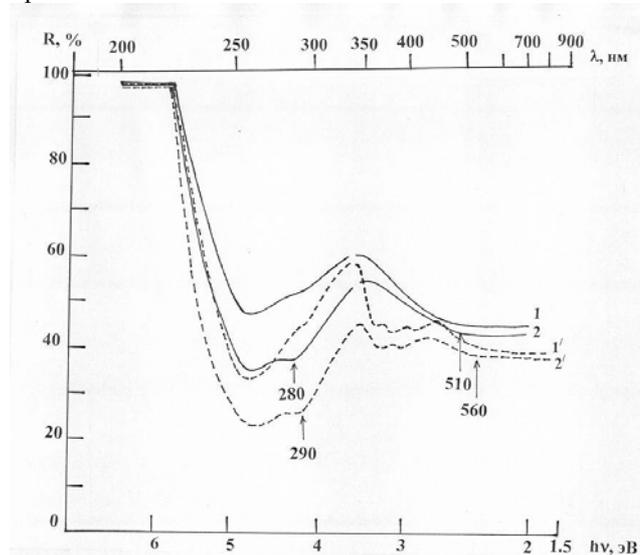


Рис.1 Спектры диффузного отражения γ -оксида алюминия с размерами гранул 40 и 160 мкм до облучения (кривые 1 и 2) и после него (кривые 1' и 2') при поглощенной дозе 10 кГр.

Облучение γ -квантами образцов Al_2O_3 при $D=10$ кГр приводит к уменьшению коэффициента отражения (R) во всей спектральной области. Основное изменение наблюдается в области $h\nu=2,5 - 3,2$ эВ, что связано с образованием дырочных (V) центров, генерируемых под действием γ -облучения. Под действием радиации максимумы полос при $\lambda=280$ и 510 нм смещаются до $\lambda=290$ и 560 нм соответственно. По-видимому, это смещение обусловлено изменением зарядного состояния примесей $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [13].

Наличие примесей в Al_2O_3 контролировалось по спектрам фотолюминесценции. Обнаружено свечение при $\lambda=690$ и 750 нм, что характерно для ионов хрома $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ и железа $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Анализ спектров ДО как необлученных, так и γ -облученных образцов с различной дисперсности порошков показывает, что с

уменьшением размеров гранул от 160 до 40 мкм во всей оптической области увеличиваются значения R в соответствии с законом Кубелка-Мунка-Гуревича [14] (рис.1). При этом, порошки с размерами $d=40$ мкм оказываются более чувствительными к воздействию γ -излучения. Поэтому, в дальнейшем при детальном изучении радиационных дефектов – генерируемых электронных (F^+) и дырочных (V) центров нами использован порошкообразный оксид алюминия с размерами гранул $d=40$ мкм.

На рис.2 показаны спектры поглощения Al_2O_3 в областях F^+ ($h\nu=4 - 6$ эВ) и V ($h\nu=2,5 - 3,2$ эВ) центров при различных значениях поглощенной дозы γ -облучения. Как видно из рисунка, с увеличением дозы γ -облучения интенсивность полосы поглощения при $\lambda=260$ нм ($h\nu=4,8$ эВ) растет, появляется другая полоса F^+ -центров при $\lambda=230$ нм ($h\nu=5,4$ эВ), и происходит перераспределение их интенсивностей. В области $h\nu=2,5 - 3,2$ эВ наблюдаются полосы поглощения с максимумами $\lambda=375, 390$ и 410 нм, которые соответствуют дырочным центрам типа $V^{\cdot-}$, $V^{\cdot-}$ и $V_{OH}^{\cdot-}$ ($V(V^{\cdot-})$) – катионная вакансия, захватившая две (одну) дырки на ионах кислорода первой координационной сферы, $V_{OH}^{\cdot-}$ – катионная вакансия, соседствующая с гидроксильной группой, захватившая дырку) [5]. При исследовании монокристалла $\alpha-Al_2O_3$ после γ -облучения, авторами [8] наблюдалась также широкая полоса поглощения с центром при 400 нм, которая отнесена к суммарным дырочным центрам. Показано, что одним из компонентов этой широкой полосы при $\lambda=410$ нм является $V_{OH}^{\cdot-}$ - центр, связанный с локализованной колебательной полосой при 3316 cm^{-1} .

Изучение нами ИК-спектров оксида алюминия до и после γ -облучения в области валентных колебаний OH^- , показало, что облучение приводит к исчезновению полосы $\nu=3280$ cm^{-1} и появлению новой полосы $\nu=3360$ cm^{-1} . Полоса при $\nu=3280$ cm^{-1} относится к OH иону, который находится в кислородной вакансии. Полоса при $\nu=3360$ cm^{-1} соответствует иону OH , который находится в вакансии алюминия и захватывается дыркой. После отжига Al_2O_3 при $T=373$ К полоса оптического поглощения при $\lambda=410$ нм исчезает, что указывает на ее связь с $V_{OH}^{\cdot-}$. В зависимости от поглощенной дозы оптический спектр в области V- центров трансформируется, и происходит перераспределение интенсивностей этих трех полос, соответствующих $V^{\cdot-}$, $V^{\cdot-}$ и $V_{OH}^{\cdot-}$ центрам.

На рис.3 приведена зависимость оптической плотности полос суммарных дырочных V- центров и их общей концентрации от поглощенной дозы в γ -облученном Al_2O_3 . Как видно, кинетические особенности состоят из линейной области при $D \geq 2$ кГр, обусловленной в основном генерацией активных дырочных центров и стационарной области насыщения при $D \geq 35$ кГр. Наблюдаемая кинетическая закономерность накопления V- центров полностью согласуется с результатами работы по ЭПР -

исследованию парамагнитных центров в γ -облученном оксиде алюминия [7].

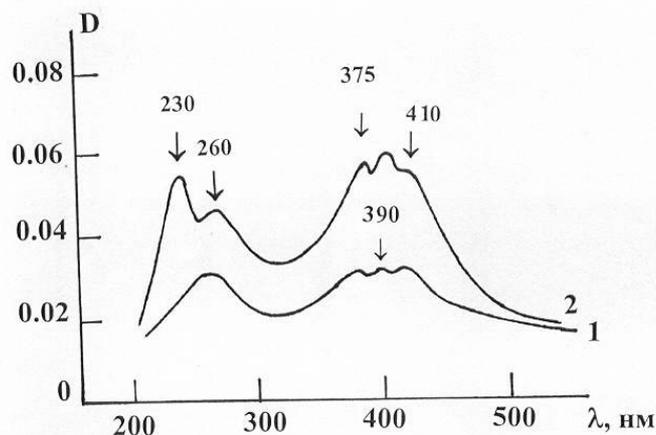


Рис.2 Спектры поглощения облученного с дозами 10 (кривая 1) и 30 кГр (кривая 2) $\gamma-Al_2O_3$ (D-оптическая плотность).

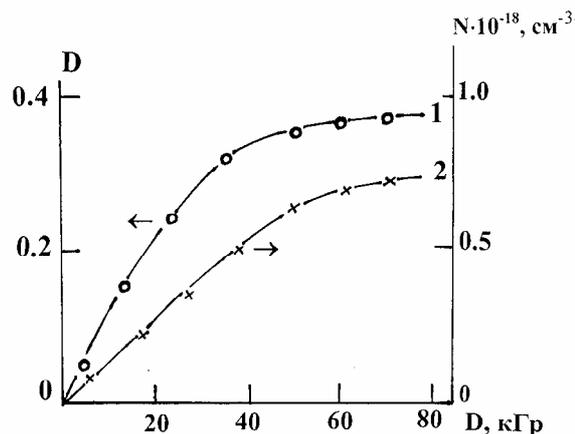


Рис.3 Зависимость оптической плотности полосы дырочных V-центров (кривая 1) и их общей концентрации (кривая 2) от поглощенной дозы в облученном $\gamma-Al_2O_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение γ -квантами дисперсного Al_2O_3 наводит поглощение в области $h\nu \leq 6$ эВ, которое связано с образованием электронных (F^+) и дырочных (V) центров. Показано, что полоса поглощения V-центров при $h\nu=2,5 - 3,2$ эВ состоит из нескольких компонент с максимумами при $\lambda=375, 390$ и 410 нм, соответствующие дырочным центрам $V^{\cdot-}$, $V^{\cdot-}$ и $V_{OH}^{\cdot-}$ - типа. Изучены кинетические закономерности накопления V-центров в зависимости от поглощенной дозы. Оценена общая концентрация дырочных центров.

-
- [1]. Н.Н.Гаджиева, А.А.Гарибов. ЖПС, 1998, т65, №1, с.34-39.
- [2]. Н.Н.Гаджиева, Э.А.Самедов, Х.И.Абдуллаева. ЖПС, 1995, т62, с.44-48.
- [3]. Т.Н.Агаев. Автореферат на соискание уч.ст.к.х.н. «Роль алюминиевых акцепторных центров при радиационно-каталитическом действии оксидных катализаторов в процессе разложения воды» Баку, 1993.
- [4]. Я.А.Валбис, М.Е.Спрингис. Сб.научных трудов «Радиационно-стимулированные процессы в широкощелевых материалах» Рига, 1987, с.99-107.
- [5]. В.Н.Кузнецов, А.А.Лисаченко. Кинетика и катализ. 1991, т32, в1, с.222-225.
- [6]. В.Н.Дорошенко, В.Н.Каурковская, А.П.Шиманский и др. ХВЭ, 2003, т37, №4,260
- [7]. Н.Г.Шириков, В.Ф.Ануфриенко, Л.А.Сазонов. Докл.АН СССР, сер.физическая химия, 1973, т208, №4, с.902-905.
- [8]. T.I.Turner and I.H.Crawford, J.Solid State Commun. 1975, v17, p.167-169.
- [9]. А.В.Кабышев, Ф.В.Конусов. Поверхность, 2003, №9, с.51-60.
- [10]. Г.А.Шафеев, Квантовая электроника, 1997, т24, №12, с.1137-1144.
- [11]. В.С.Кортов, И.И.Мильман. Изв.вузов, Физика, 1996, т39, №11, с.145
- [12]. Н.Н.Tippins.Phys.Rev.1970, V1, N1, p.126-135.
- [13]. П.Н.Яровой, О.В.Овчинникова, С.А.Скорникова, Н.В.Чистофорова. Люминесценция катализаторов при лазерном возбуждении, Ангарск. АГТА, 2003, 104с.
- [14]. Т.В.Розенберг, М.Ю.Сахновский и С.Г.Гуминевский. Опт. и спектр. 1967, т23, в5, с.797-806.