

05; 12

© 1991

АНОМАЛЬНО ВЫСОКИЕ ВЫХОДЫ  
РАЗДЕЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫХ ПАР  
ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МАГНИЯ

А.Ю. Г л а д к и й, Ю.И. А р и с т о в

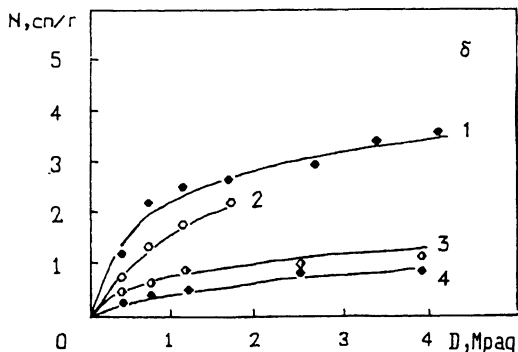
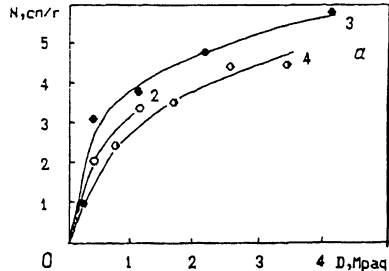
Радиационно-химический выход с продуктов ионизации дисперсной матрицы определяет масштаб возможного ускорения гетерогенной каталитической реакции в поле излучения, а также характерную долю энергии ионизирующего излучения, которая может быть запасена в дисперсном твердом теле в виде энергии разделенных зарядов. В работе методом акцепторов ( $N_2O$  и  $H_2$ ) показано, что значения выхода парамагнитных продуктов ионизации высокодисперсных (с удельной поверхностью  $S_{уд} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) оксидов магния могут быть аномально высоки.

Методики приготовления, тренировки и  $\gamma$ -облучения образцов  $MgO$  различной дисперсности, адсорбции акцепторов и измерения концентрации парамагнитных радиационных дефектов описаны в работах [1, 2]. Температуры разложения  $T_p$ , удельные поверхности образцов и содержание основных примесей приведены в табл. 1.

При  $\gamma$ -облучении дисперсных образцов  $MgO$  при  $T=77 \text{ К}$  наблюдаются парамагнитные центры электронного (поверхностные  $F_s^+$ - и объемные  $F^+$ -центры) и дырочного ( $V^-$ -центры) типа, которые образуются в результате стабилизации первичных продуктов ионизации матрицы (свободных электронов  $e^-$  и дырок  $h^+$ ) на структурных дефектах. Спектры ЭПР этих центров хорошо известны в литературе [3].

Зависимость концентрации парамагнитных продуктов ионизации  $MgO$ , в различных образцах  $MgO$ , облученных в атмосфере водорода и закиси азота, от поглощенной дозы  $D$   $\gamma$ -облучения, представленная на рисунке показывает, что на процессы накопления этих продуктов существенное влияние оказывает дисперсность оксида и природа газа-акцептора, в присутствии которого проводится облучение. Определенные из кривых накопления значения начальных радиационно-химических выходов парамагнитных центров электронного  $G_e$  и дырочного  $G_h$  типов представлены в табл. 2.

Основным процессом, препятствующим накоплению парамагнитных продуктов и приводящим к снижению их выхода, является рекомбинация электронов и дырок, которая может быть существенно замедлена (либо исключена) в случае, если облучение проводится в атмосфере газа, являющегося акцептором свободных электронов (например, закись азота  $N_2O$ ) или дырок (молекулярный водород).



а) Зависимость концентрации парамагнитных продуктов ионизации  $N$  в различных образцах  $MgO$ , облученных в закиси азота, от поглощенной дозы  $D$   $\gamma$ -излучения. б) Зависимость концентрации парамагнитных продуктов ионизации  $N$  в различных образцах  $MgO$ , облученных в атмосфере водорода, от поглощенной дозы  $D$   $\gamma$ -облучения.

Т а б л и ц а 1

	$MgO-1$	$MgO-2$	$MgO-3$	$MgO-4$
$T_{разл}, ^\circ C$	450	430	400	380
$S_{уд}, м^2/г$	450	250	100	70
$Mn, \cdot 10^{-3}$ вес. %	2	2	2	2
$Fe, \cdot 10^{-3}$ вес. %	3	3	3	3

Образец	$G(F_S^+)$ в вакууме	$G_{st}(F_S^+)$ в водороде	$G(V^- + O_{адс}^-)$ в закиси азота
MgO-1	3.0	10	15
MgO-2	2.4	5	15
MgO-3	1.4	3	15
MgO-4	1.1	2.2	15

При этом происходит связывание носителей с акцептором по реакциям [3]



$h^+ + H_2 \rightarrow$  непарамагнитные продукты, приводящее к образованию стабильных (нерекombинирующих) частиц. Выход этих частиц  $G_{st}$  дает нижнюю оценку начального (предельного) выхода продуктов ионизации матрицы  $G_0$  (выхода разделенных электрон-дырочных пар). Измеряемый и истинный выходы совпадают ( $G_{st} = G_0$ ), если все разделенные электроны и дырки выходят на поверхность и стабилизируются акцептором, т.е. если их рекомбинация полностью исключена. Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об эффективном ингибировании процессов рекомбинации дефектов в присутствии  $N_2O$  или  $H_2$ . В результате начальный выход стабильных парамагнитных продуктов ( $F_S^+$  и  $F^-$ -центров в атмосфере  $H_2$  и  $V^-$  и  $O_{адс}^-$  в атмосфере  $N_2O$ ) существенно возрастает (табл. 2) и может достигать  $10.0 \pm 3.0$  на 100 эВ энергии излучения, поглощенной всей системой, т.е. на один акт ионизации матрицы затрачивается в среднем около 10 эВ энергии излучения, что составляет примерно 1.3 от ширины запрещенной зоны  $MgO$  ( $E_g = 7.8$  эВ). Следует отметить, что полученные нами выходы являются аномально высокими, поскольку в массивных (не дисперсных) диэлектриках энергетические затраты на ионизацию обычно составляют 2-2.5 ширины запрещенной зоны  $E_g$  [4], так что начальный выход ионизации  $MgO$  не должен превышать 5-6. Аномально высокие значения радиационных химических выходов разделенных электрон-дырочных пар (до 11-12/100 эВ) были обнаружены также при радиоллизе высокодисперсного оксида алюминия ( $S_{уд} = 390 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в присутствии адсорбированной закиси азота в работе [5]. В этом случае энергозатраты на ионизацию составили 8-10 эВ, что даже несколько меньше ширины запрещенной зоны  $Al_2O_3$  ( $E_g = 9.8$  эВ). Отметим, что полученные нами, а также в работе [5] значения  $G_{ст} = 10-12$  являются нижним пределом величины начального радиационного выхода разделенных электро-дырочных пар, поскольку, во-первых, не полностью исключена

возможность рекомбинации дефектов, и, во-вторых, дефекты могут стабилизироваться в непарамагнитных формах (например, с образованием  $F$ -центров в  $MgO$ ).

Таким образом, полученные нами, а также литературные данные свидетельствуют о том, что при радиоллизе высокодисперсных диэлектриков (с  $S_{уд} > 200-450 \text{ м}^2/\text{г}$ ) могут существовать механизмы, позволяющие осуществлять селективную ионизацию матрицы в местах с пониженным (по сравнению с „нормальными“ объемными состояниями) потенциалом ионизации. Такими местами могут быть, например, атомы матрицы, имеющие пониженное координационное число [6], поверхностные состояния, примеси и другие дефекты. Механизм такой селективной ионизации в настоящее время не ясен, хотя имеются и другие экспериментальные данные, подтверждающие такую возможность [9].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А р и с т о в Ю.И., П а р м о н В.Н., З а м а р а е в К.И. Туннельная гибель радиационных дефектов в высокодисперсных диэлектрических оксидах. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 6.
- [2] К у ц о в с к и й Я.Е., К у р ш е в В.Н., Р а й ц и м - р и н г А.М., А р и с т о в Ю.И., П а р м о н В.Н. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 5. С. 1147-1151.
- [3] L u n s f o r d J. // Adv. Catal. 1972. V. 22. P. 265-344.
- [4] Элементарные неупругие радиационные процессы. / Эланго М.А. М.: Наука, 1988. 152 с.
- [5] V o l k o v A.I., V o l k o v a G.G., Y e r m o l a e v V.K. and S a z o n o v L.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. N 3-4. P. 283-288
- [6] W i l l i a m s o n W.V.B., L u n s f o r d J.H., N a s s a c h e C. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 9. N 1. P. 33-34.
- [7] G a r r o n e E., Z e s c h i n a A. and S t o n e F.S. // Philosoph. Magazine. B. 1980. V. 42. N 5. P. 683-703.
- [8] Б у б н о в Л.Я., Ф р а н к е в и ч Е.Л. Делокализация энерговыделения килоэлектронвольтных электронов в тонких пленках. Материалы II Всес. конф. по теор. и прикл. рад. химии. М. 1990.
- [9] К е х в а Т.Э., Р е з н и к о в В.А. // ЖПС. 1991 (в печати).

Институт катализа  
СО АН СССР,  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
26 октября 1991 г.