

АДСОРБЦИЯ НА CaF_2 И SrF_2 , СТИМУЛИРОВАННАЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО

В настоящее время опубликовано большое количество экспериментальных работ, посвященных влиянию различных видов облучения на адсорбционные и каталитические свойства полупроводников и диэлектриков. Нет сомнения, что научный интерес и перспективы практического использования этих эффектов требуют дальнейшего проведения исследований в этом направлении. Правда, обширный экспериментальный материал пока не дает единого понимания указанных явлений, механизм которых по сей день остается нераскрытым.

Известно, что поверхность твердого тела обладает определенной величиной энергии, которую принято называть «свободной поверхностной энергией». Тенденция твердого тела уменьшить величину свободной энергии и обуславливает адсорбционные процессы, в результате которых атомы или молекулы окружающей среды, адсорбируясь твердым телом, насыщают некоторую часть неуравновешенных сил на поверхности.

Уместно напомнить, что существуют два типа адсорбции: физическая и химическая, различие между которыми сводится как к различию сил, удерживающих адсорбированную молекулу на поверхности твердого тела, так и к величине энергии связи между ними.

Увеличение свободной энергии поверхности должно, очевидно, сопровождаться усилением адсорбционной и каталитической способности твердого тела. Одним из способов увеличения свободной энергии твердого тела является излучение.

Первичный акт взаимодействия излучения с веществом определяется природой излучения: в случае электромагнитного излучения — ионизационные процессы, в случае корпускулярного — вначале упругое соударение, сопровождающееся смещением атомов и ионов из узлов кристаллической решетки, а затем ионизационные процессы за счет смещенных атомов и ионов. Первичное взаимодействие излучения вызывает многочисленные вторичные изменения в веществе, из которых наиболее существенными являются следующие: а) неравновесные и локализованные носители заряда (электроны и дырки); б) дефекты решетки типа «вакансия — внедрение» и их комплексы; в) химические примеси, обусловленные радиолизом вещества.

Все вышеперечисленные дефекты изменяют как внутреннюю, так и поверхностную энергии вещества, что находит проявление в изменении свойств вещества, в том числе и свойств поверхности. Такие

поверхностные изменения твердого тела под действием излучения обнаруживаются, прежде всего, в изменении его адсорбционных свойств.

Сложность явлений адсорбции и катализа не позволяет в настоящее время утвердительно указать на дефекты, возникающие в твердом теле под действием излучения и ответственные за эти явления. Правда, в ряде экспериментальных работ и обзорных статей [1—3] авторы отдают предпочтение электронным представлениям при объяснении причин наблюдаемых эффектов. Согласно электронной теории [4] за адсорбционные и каталитические свойства твердого тела ответственны электроны или дырки, находящиеся на его поверхности в свободном состоянии или локализованные на поверхностных дефектах. Ионизационные процессы, происходящие в твердом теле под действием излучения, приводят к нарушению электронного равновесия в кристалле, к появлению неравновесных носителей заряда в объеме и на поверхности, что может существенно сказаться на адсорбционной и каталитической активности образца.

Согласно Волькенштейну [4], влияние дефектов, присутствующих на поверхности, на ее адсорбционные свойства осуществляется двумя путями: 1) через уровень Ферми, положение которого зависит от природы и концентрации дефектов и от положения которого зависит адсорбционная активность поверхности (первый механизм), 2) через непосредственное участие дефектов в самом адсорбционном акте; дефекты в этом случае выступают в роли адсорбционных центров при хемосорбции (второй механизм). Считается, что адсорбция под действием излучения является хемосорбцией.

В случае второго механизма хемосорбированная частица является центром локализации электрона или дырки, срываемых с электронных или дырочных центров (F - и V -центров), возникающих на поверхности под действием излучения. Заряженная частица вступает в связь с анионной или катионной вакансией, т. е. адсорбируется поверхностью. В результате такого акта происходит разрушение центра окраски. В пользу такого механизма говорят результаты работы Бауера и Штауде [5], исследовавших адсорбцию хинона на кристаллах $AgBr$. У неокрашенных кристаллов адсорбционная способность была равной практически нулю; после предварительного окрашивания она возрастала до заметной величины. Авторы имели здесь дело с адсорбцией на F -центрах. Кон [6], исследуя центры окраски в облученном рентгеновскими и γ -лучами силикагеле, наблюдал мгновенное обесцвечивание силикагеля при адсорбции на нем водорода, в то время как нагрев до $250^\circ C$ не сопровождался обесцвечиванием. Согласно Волькенштейну [14], F -центры могут выступать в роли адсорбционных центров не только в щелочногалогенидных, но и других кристаллах.

Наиболее подробно каталитические и адсорбционные свойства, активированные излучением, изучены в полупроводниках, таких как ZnO , TiO_2 , CuO , Cu_2O . Из диэлектриков наиболее изучены различные модификации SiO_2 и Al_2O_3 [7].

Нами проводились исследования адсорбционных свойств диэлектриков CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 под действием γ -излучения. Повышенный интерес к вышеуказанным соединениям, как к устойчивым системам (химически, термически и т. д.), требует детального изучения их свойств, особенно под действием излучения.

Адсорбционные свойства CaF_2 и SrF_2 были замечены нами при исследовании радиолитиза в этих соединениях под действием γ -излучения.

Исследования проводились на порошках CaF_2 и SrF_2 марки «особо чистые», чтобы исключить влияние примесей посторонних веществ на поведение материалов. Навеска порошка помещалась в стеклянную ампулу, последняя припаивалась к манометрической лампе ЛТ-2. Такая

конструкция позволяла исследовать динамику газопоглощения и газовыделения при облучении и отжиге. Лампа ЛТ-2 припаивалась к вакуумной установке, порошок обезгаживался при вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. с прогревом до 400—500°C в течение многих часов («тренировка»). Лампа с порошком после отпайки выдерживалась несколько дней до установления постоянного давления, а затем подвергалась облучению γ -лучами Co^{60} .

После отпайки лампы ЛТ-2 с тренированным порошком вакуум в ней улучшается, причем это происходит в течение нескольких минут. Повторное нагревание и охлаждение тренированного порошка сопровождается ухудшением вакуума при нагревании и возвращением до исходного при охлаждении. Быстрое улучшение вакуума после отпайки позволяет высказаться за физическую адсорбцию на порошке. Длительное хранение тренированного порошка сопровождается незначительным улучшением вакуума (рис. 2).

Облучение порошка CaF_2 и SrF_2 γ -лучами сопровождается значительным улучшением вакуума в лампах. На рис. 1 показана адсорбционная способность CaF_2 в поле γ -излучения. Облучение γ -лучами дозой $1,45 \cdot 10^8$ рентген сопровождается газопоглощением. При нагревании облученного порошка происходит газовыделение, причем давление в лампе падает значительно ниже, чем при нагревании до облучения. Это обусловлено, вероятно, выделением продуктов радиолиза (газообразных) при нагревании, количество которых с ростом экспозиционной дозы увеличивается.

Следует обратить внимание на воспроизводимость эффекта радиационно-стимулированной адсорбции для одного и того же образца: нагревание облученного образца сопровождается десорбцией, а последующее облучение вновь стимулирует адсорбцию: иными словами «отравление» порошка не наблюдается.

В начале облучения порошка CaF_2 наблюдается интенсивная сорбция газа, скорость которой уменьшается со временем облучения, несмотря на увеличение экспозиционной дозы (рис. 3). Наиболее интенсивная сорбция наблюдается при облучении дозой до $2 \cdot 10^7$ рентген, затем наступает насыщение. Вероятно, такой характер зависимости определяется тем, что была достигнута равновесная концентрация F -центров и равновесная поверхностная плотность адсорбированного газа. В указанной области доз наблюдается выход на насыщение максимума полос оптического поглощения (по данным Л. А. Лисицыной), а также тенденция к насыщению величины, запасенной при облучении энергии.

Все вышесказанное в отношении CaF_2 относится и к SrF_2 , поведение которого в поле γ -излучения показано на рис. 2. Особенно интересным для SrF_2 является уменьшение давления в лампе с порошком на два порядка, которое наступает через четыре часа облучения (мощность дозы 300 рентген в сек.).

Интересно отметить, что порошок BaF_2 под действием γ -излучения выделяет газ, что, вероятно, обусловлено радиолизом. Характер зависимости, представленный на рис. 3, является типичным для двухстадийного процесса накопления. Интенсивное газовыделение при дозах до $4 \cdot 10^7$ рентген сменяется тенденцией к насыщению. Радиационнохи-

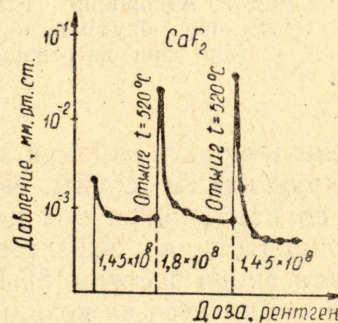


Рис. 1. Адсорбция газа на CaF_2 при облучении и десорбция при нагревании

мический выход для BaF_2 равен $1,6 \cdot 10^{-4}$ молекулы газа на 100 эв поглощенной энергии.

Кристаллы BaF_2 в рассматриваемом ряду фтористых соединений имеют наименьшую величину энергии решетки, наибольший свободный объем и, как следствие указанного, меньшую радиационную устойчивость. Поэтому при облучении BaF_2 происходит его химическое разложение.

Вполне возможно, что при облучении всех трех соединений выделяются газообразные продукты радиолиза. Однако под действием излучения в CaF_2 и SrF_2 активных центров адсорбции создается значительно больше, чем выделяется продуктов радиолиза. Эта повышенная концентрация центров адсорбции и обуславливает не только адсорбцию

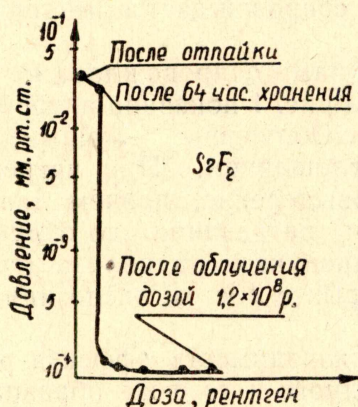


Рис. 2. Адсорбция газа на SrF_2 при облучении и десорбция при нагревании

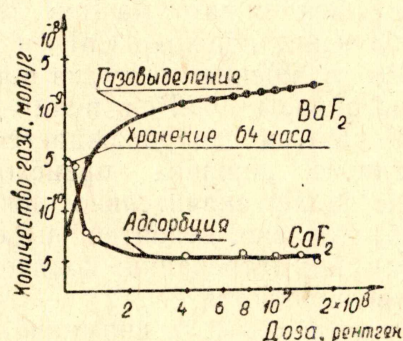


Рис. 3. Зависимость газопоглощения на CaF_2 и газовыделения в BaF_2 от дозы гамма-излучения

выделившихся продуктов радиолиза, но и дополнительно молекул газа окружающей среды. Факт, что концентрация дефектов, введенных и сохранившихся под действием излучения в CaF_2 и SrF_2 , превосходит концентрацию дефектов в BaF_2 , подтверждается исследованиями по запасенной энергии [8]. При облучении BaF_2 часть продуктов радиолиза адсорбируется на возникающих центрах окраски. В процессе нагревания облученного порошка BaF_2 происходит отжиг центров окраски, сопровождающийся дополнительным газовыделением.

Определенный интерес вызывает исследование термической устойчивости эффекта адсорбции. В процессе нагревания облученного порошка CaF_2 наблюдается интересное явление: индукционный период до температуры 100°C сменяется интенсивным газовыделением в области $100\text{--}120^\circ\text{C}$; дальнейшее нагревание приводит вновь к восстановлению вакуума в

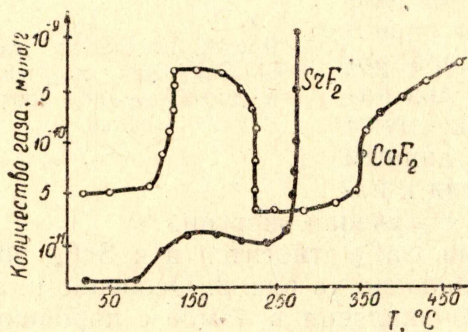


Рис. 4. Газовыделение и газопоглощение в облученных CaF_2 и SrF_2 при нагревании

области температур $200\text{--}220^\circ\text{C}$, и, наконец, интенсивное газовыделение при температурах выше 300°C . (рис. 4). Аналогичное поведение наблю-

дается и для облученного порошка SrF_2 лишь с той разницей, что интенсивное газовыделение (большее, чем для CaF_2) происходит при более низкой температуре — около 270° [9].

Дать достоверное объяснение наблюдаемым явлениям пока затруднительно. Однако, если за адсорбцию в диэлектриках ответственны центры окраски, расположенные в поверхностном слое, то разрушение последних должно сопровождаться газовыделением. В то же время разрушение центров окраски сопровождается изменением физических свойств вещества.

Доказательством того, что в исследуемых нами соединениях ответственны за адсорбцию дефекты, создаваемые излучением, является совпадение температур максимумов пиков выделения запасенной энергии с температурами, при которых происходит газовыделение и газопоглощение в облученных порошках при их нагревании. Что же касается природы дефектов, ответственных за адсорбцию, то мы склонны считать электронно-дырочные центры. В пользу последнего свидетельствуют исследования по термовысвечиванию облученных образцов. Как известно, разрушение электронно-дырочных центров сопровождается люминесценцией вещества. В процессе нагрева облученного CaF_2 интенсивное свечение, обусловленное разрушением электронно-дырочных центров, наблюдается в тех же областях температур, что и газовыделение и газопоглощение при нагревании облученных порошков (рис. 4, 5).

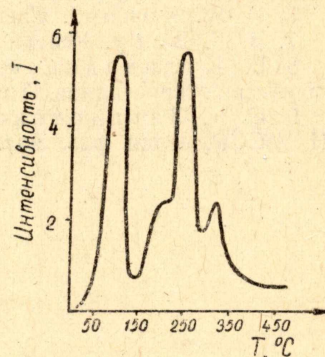


Рис. 5. Спектры термовысвечивания облученного гамма-лучами CaF_2 .

Выводы

1. Вышеуказанные результаты исследований представляют научный и практический интерес. Прежде всего, результатом исследований явилось расширение области диэлектриков, обладающих радиационностимулированной адсорбцией.

2. Способность CaF_2 и SrF_2 улучшать вакуум под действием γ -излучения позволяет предложить использовать эти материалы в качестве диэлектриков, работающих в вакуумных системах, находящихся в радиационных полях.

3. Поскольку CaF_2 и SrF_2 являются химически и термически устойчивыми системами, сочетание этих свойств с радиационностимулированной адсорбцией делает весьма перспективным использование этих материалов для разделения газов.

4. Адсорбционные свойства CaF_2 и SrF_2 под действием γ -излучения обусловлены, по всей вероятности, электронно-дырочными центрами, генерируемыми радиацией.

5. Энергия активации, рассчитанная по пикам термовысвечивания и соответствующая температурам газовыделения, составляет величину порядка 1 эв , т. е. адсорбция, стимулированная γ -излучением, является хемосорбцией.

6. Количество газообразных продуктов, выделившихся из облученных порошков при нагревании, увеличивается в ряду фторидов щелочно-земельных металлов по мере уменьшения энергии решетки соединения, т. е. при переходе от CaF_2 к BaF_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. M. N. Haissinsky. *Jaderna energie*, 7, 73, 1961.
2. E. H. Taylor. *Nucleonis*, 20, 53, 1962.
3. R. Covkelbergs, A. Crusg, A. Frennet. *Adv. in Cat.*, 13, 55, 1962.
4. Ф. Ф. Волькенштейн. *Электронная теория катализа на полупроводниках*. Физматиздат, М., 1960.
5. E. Bauer, H. Staude. *Katalyse, Bericht von der Hauptjahrestagung, 1958; Chemische gesellschaft in DDR*, стр. 121, 1959.
6. H. W. Kohn. *J. Chem. Phys.*, 33, 1588, 1960.
7. В. Г. Бару. *Успехи химии*. Т. XXXII, 11, 1963.
8. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко. *Радиационная физика неметаллических кристаллов. Труды совещания, Киев, 1967*, стр. 339.
9. Е. К. Завадовская, М. М. Блаунштейн, Н. М. Тимошенко. *Изв. АН УзССР, серия физ. мат. наук*, 4, 1966.