

02

## Радиотермолюминесценция оксидных наноструктур на поверхности радиационно окисленных алюминия и бериллия

© Н.Н. Гаджиева, А.М. Магеррамов

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
AZ 1141 Баку, Азербайджан

e-mail: nushaba6@mail.ru

Поступила в редакцию 27.10.2017 г.

Методом радиотермолюминесценции изучена динамика формирования оксидных наноструктур на поверхностях окисленных алюминия и бериллия с водой при комнатной температуре и при радиационном воздействии. Рассмотрена роль промежуточных поверхностно-активных частиц в динамике изменений процесса окисления алюминия и бериллия в области поглощенной дозы 0.5–120 kGy. Установлено, что при формировании наноструктурных пленок основную роль играют молекулярный кислород и другие кислородсодержащие ион-радикальные группы, генерированные гамма-облучением. Изучена кинетика радиационного окисления алюминия и бериллия и выявлена их хемосорбционная пассивация. Обсужден возможный механизм данного процесса.

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45653.249-17

### Введение

Приповерхностный слой металлов находится в особом физико-химическом состоянии. Он в значительной степени насыщен структурными дефектами (вакансии, дислокации, примеси), и его свойства отличаются от свойств объемного металла [1–5]. Особое состояние приповерхностных слоев может оказывать влияние на кинетику различных процессов, в том числе на диффузию, адсорбцию и радиолитиз молекул воды. Контакт и взаимодействие воды с поверхностью металлов приводит к их изменению и сопровождается образованием оксидного слоя. При этом на поверхности формируется гетеросистема Me–MeO, что играет определяющую роль в радиационно стимулированных процессах с участием воды на поверхности металлов. Изучение начальной стадии образования и формирования поверхностных оксидных наноструктур имеет принципиальное значение для решения проблем пассивации поверхности и предопределяет ход процесса радиационной коррозии [4,6,7].

При этом представляется важным выяснение роли релаксирующих промежуточно-активных частиц разложения воды в гетерогенной системе Me/ads.H<sub>2</sub>O под действием  $\gamma$ -излучения. Для комплексного решения этих вопросов нами использованы метод детектирования, основанный на измерении электропроводности металла, позволяющий контролировать поведение хемосорбированных частиц с помощью наблюдения его электрофизических свойств, и ИК спектроскопический метод зондирования, позволяющий одновременно проследить формирование оксидного слоя и образование адсорбционно-активных поверхностных функциональных групп [8–10]. В настоящей работе нами применен метод радиотермолюминесценции (РТЛ) для изучения образования оксидных наноструктур на поверхности алюминия и бериллия при радиационном окислении в контакте с водой

и установления роли кислородных дырочных центров, генерируемых  $\gamma$ -облучением и способных мигрировать в объем металла, и других кислородсодержащих групп в динамике формирования оксидных наноструктур.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследовали пластинки алюминия и бериллия размером 20 × 10 × 2 mm. Пластинки алюминия марки АД-00 получены поэтапным прессованием цилиндрических гранул Al диаметром 3 mm и высотой 6 mm с помощью специальной пресс-формы, предназначенной для оптических исследований [6]. Шлифованные и полированные пластинки бериллия изготовлены из слитка Be [8]. Пластинки имели гладкую поверхность с  $R = 0.80 \pm 0.05$  в средней ИК области длин волн (15–2.2  $\mu\text{m}$ ).

С целью исключения примесных загрязнений образцы обрабатывали растворителями (этиловым спиртом, ацетоном) и промывали дистиллированной водой. Образцы предварительно высушивали при комнатной температуре в аргоне. Для дегидроксирования поверхности и полной очистки от органических загрязнений образцы помещали в кварцевые ячейки и проводили дополнительную термообработку при 673 K в вакууме ( $P = 10^{-6}$  Pa) в течение 6 h. Адсорбатом служили ненасыщенные пары бидистиллированной воды, из которой посторонние газы удаляли многократным вымораживанием в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбцию H<sub>2</sub>O изучали по методике, описанной в [9,10].

Радиационное окисление в гетеросистемах Al(Be)/ads.H<sub>2</sub>O проводили при комнатной температуре (300 K). Образцы облучали на изотопном источнике <sup>60</sup>Co с мощностью дозы  $d\Phi_\gamma/dt = 1.03 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . Погло-

шенная доза, определяемая ферросульфатным дозиметром, варьировалась в пределах  $\Phi_\gamma = 0.5\text{--}120\text{ kGy}$  [11].

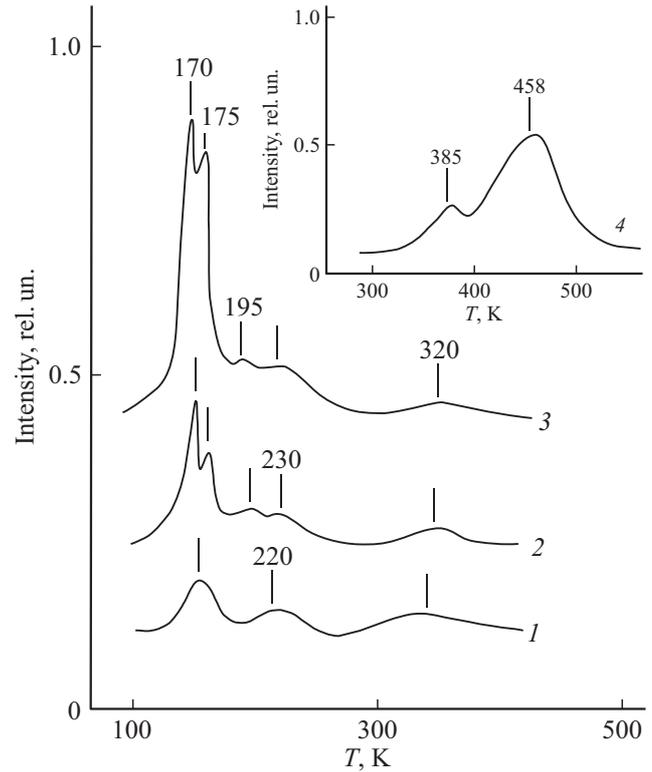
Кривые РТЛ получали на термолюминографе ТЛГ-69М в диапазоне температур 80–500 К при скорости разогрева  $0.08\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Для РТЛ анализа образцы дополнительно облучали дозой 10 kGy при температуре 77 К. Энергию активации рассчитывали по формуле, предложенной в [12].

Толщина оксидных пленок составляла от 8 до 250 и 125 nm для Al и Be соответственно. Малые толщины оксидных пленок оценивали по формуле Стромейера [13] применительно к рентгено-фотоэлектронным спектрам, а относительно большие толщины определяли гравиметрическим методом.

## Обсуждение результатов

Облучение  $\gamma$ -квантами при температуре 77 К радиационно окисленных алюминиевых пластинок в контакте с водой приводит к появлению ряда пиков РТЛ при температурах 170, 220 и 320 К (рис. 1, кривая 1). Низкотемпературный пик при 170 К с энергией активации  $E_a = 0.38\text{ eV}$  может быть связан с термостимулированной люминесценцией хемосорбированного кислорода. Согласно [12], кислородный пик в области 150–170 К, обусловленный растворенным кислородом и другими кислородсодержащими газами, был обнаружен также при радиационном возбуждении термолюминесценции в полимерах. Интенсивность пика с максимумом при 170 К сильно зависит от времени контакта алюминия с водой при  $\gamma$ -облучении в системе Al/ads.H<sub>2</sub>O, т.е. от толщины радиационно окисленной пленки. С увеличением этой толщины от 8 nm до  $0.250\text{ }\mu\text{m}$  интенсивность пика увеличивается в  $\sim 6$  раз и появляется другой пик при 175 К с энергией активации 0.42 eV. Асимметричный пик при 220 К также расщепляется на два сравнительно узких пика, причем пик при 320 К фактически не изменяется (рис. 1, кривые 2, 3). По-видимому, узкий пик при  $T = 175\text{ K}$  связан с термостимулированной адсорболоминесценцией молекулярного кислорода — продукта радиационно-гетерогенного разложения воды на поверхностно-локализованных дырочных центрах типа  $O^-$  [13–15]. В пользу этого свидетельствуют как разгорание люминесценции пика при 175 К после дополнительной адсорбции высушенного  $O_2$  в ячейке с исследуемой системой, так и ее тушение после длительной откачки данной системы при  $T \geq 773\text{ K}$ . Эмиссия электронов, сопровождаемая свечением в видимой области спектра, при адсорболоминесценции кислорода на алюминии наблюдалась и авторами [14–17]. Адсорбция кислорода на дырочных центрах в оксиде алюминия ( $Al_2O_3$ ) обнаружена также методами ЭПР (холодный сигнал  $g_{cp} = 2.009$ ), фото- и термодесорбции и термолюминесценции [14].

Пики при 195 и 230 К с энергиями активации 0.50 и 0.65 eV принадлежат гидроксидам алюминия. Обра-



**Рис. 1.** Изменение кривых РТЛ оксидных пленок в зависимости от времени контакта алюминия с водой при радиационном окислении Al: 2 min (1), 5 h (2), 20 h (3), 25 days (вставка, 4).  $T = 300\text{ K}$ ,  $d\Phi_\gamma/dt = 1.03\text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ .

зование различных гидроксидов подтверждается и ИК спектрами отражения [10,18]. Размытый пик с максимумом при  $\sim 320\text{ K}$  с энергией активации 0.8–1.0 eV обусловлен термостимулированной люминесценцией хемосорбированного кислорода и других кислородсодержащих групп ( $OH^-$ ) на поверхностных электронных  $F^{+}$ - и  $F$ -центрах. При идентификации пиков РТЛ мы основывались на экспериментальных данных о взаимодействии воды с поверхностью металлов из работ [10,14–17].

Таким образом, зондирование молекулярным кислородом — продуктом радиолитического разложения  $H_2O$  в сочетании с анализом спектров термостимулированной адсорболоминесценции — позволяет определить структуру радиационно-генерированных центров и связать сосуществующие формы адсорбированных молекул с определенными центрами. Основная часть адсорбции кислорода и кислородсодержащих групп протекает с участием поверхностных дырочных центров и участвует при образовании и формировании нанооксидных пленок. Образование и формирование нанооксидных пленок исследовалось и контролировалось нами также методами ИК спектроскопии и АСМ-микроскопии [10,18]. При этом на основе электрофизических исследований установлена многостадийность протекания процесса радиационного окисления и формирования нанооксидных пленок на поверхности Al и Be [8,18,19].

Параметры РТЛ nanoоксидных пленок на поверхности алюминия и бериллия

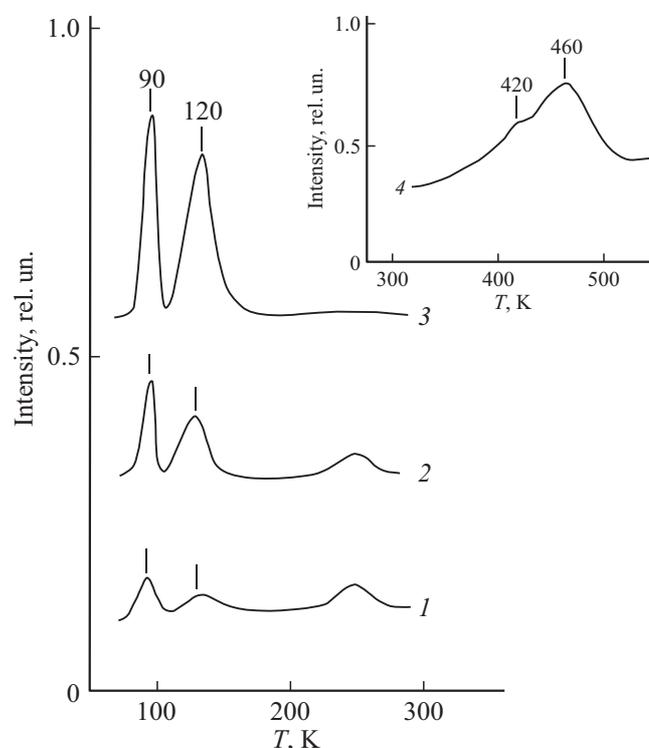
№	Образец	Температура пиков РТЛ, К	Энергия активации пиков РТЛ, eV	Толщина nanoоксидных пленок, nm
1	Nanoоксидные пленки алюминия	170	0.38	8–250
		175	0.42	
		195	0.50	
		230	0.65	
		320	0.8–1.0	
2	Nanoоксидные пленки бериллия	90	0.14	6–125
		120	0.26	
		190	0.38	
		310	0.8	

Следует отметить, что с утолщением оксидных пленок электронные центры ( $F^+$ ,  $F$ ) сами могут становиться центрами хемосорбции кислорода. Однако образование связи  $F^+$ -центра с кислородом ведет к ослаблению люминесценции как через уменьшение концентрации  $F^+$ -центров, так и вследствие растущей безызлучательной релаксации, что и наблюдается в спектрах РТЛ.

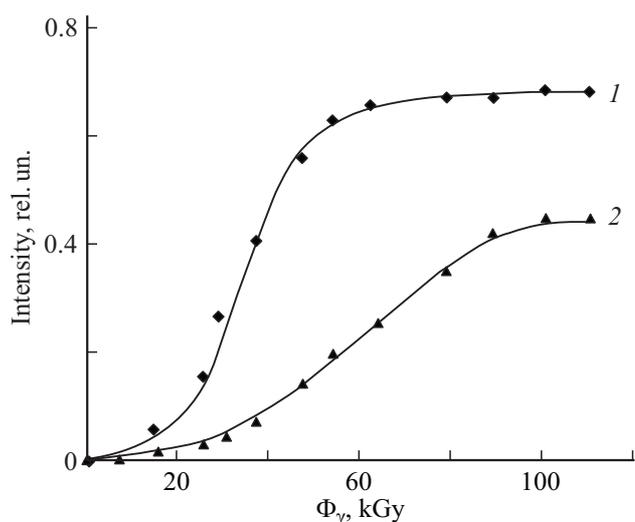
Аналогичная картина получается также при изучении РТЛ радиационно окисленных бериллиевых пластинок в контакте с водой. Так, облучение  $\gamma$ -квантами при 77 К приводит к появлению ряда пиков РТЛ при температурах 90, 190 и 310 К (рис. 2, кривая 1). Низкотемпературный пик при 90 К с энергией активации 0.14 eV связан с термостимулированной люминесценцией адсорбированного молекулярного кислорода на электронных центрах [17]. Интенсивность пика с максимумом при 90 К сильно зависит от времени контакта бериллия (или же от толщины радиационно окисленной пленки) с водой при  $\gamma$ -облучении в системе Be/ads.H<sub>2</sub>O. С увеличением этой толщины на порядок (от 6 до 125 nm) интенсивность пика увеличивается в  $\sim 2$  раза и появляется другой пик при 120 К с энергией активации 0.26 eV. По-видимому, узкий пик при 120 К связан с адсорбционной люминесценцией молекулярного кислорода на поверхностно-локализованных дырочных центрах типа  $O^-$  [13–15]. Пик при 190 К с энергией активации 0.38 eV принадлежит гидроксиду бериллия. Размытый пик с максимумом при  $\sim 310$  К с энергией активации 0.8 eV обусловлен термостимулированной люминесценцией хемосорбированного кислорода и других кислородсодержащих групп ( $OH^-$ ) на поверхностных электронных  $F^+$ - и  $F$ -центрах. При идентификации пиков РТЛ мы основывались на экспериментальных данных о взаимодействии воды с поверхностью металлов из работ [8,18,19]. В таблице приведены люминесцентные параметры nanoоксидных пленок на поверхности алюминия и бериллия.

Наблюдаемые особенности проявления многокомпонентной структуры кислородного пика РТЛ в областях 100–250 и 90–350 К (при сравнительно толстых неод-

нородных nanoоксидных пленках алюминия и бериллия) связаны как с неоднородностью самих дырочных центров, так и с тем, что радиационно-адсорбированный кислород может находиться на поверхности в различных состояниях ( $O_{ads}^{-2}$ ,  $O_{ads}^{2-}$ ,  $OH_{ads}^-$  и т.д.). Следует отметить, что с утолщением оксидной пленки радиационно стимулированная адсорбция кислорода происходит уже на границах Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Be/BeO. Поэтому рост интенсивности кислородного пика РТЛ с ростом толщины оксидной пленки следует связывать с увеличением плотности поверхностных дефектных состояний в приповерхностном



**Рис. 2.** Изменение кривых РТЛ оксидных пленок в зависимости от времени контакта бериллия с водой при радиационном окислении Be: 30 min (1), 5 h (2), 25 h (3), 25 days (вставка, 4).  $T = 300$  К,  $d\Phi_\gamma/dt = 1.03 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Рис. 3.** Зависимости интенсивностей пиков РТЛ с максимумами при 170 и 90 К от поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения в системах Al/ads.H<sub>2</sub>O и Be/ads.H<sub>2</sub>O при радиационном окислении Al (1) и Be (2) при комнатной температуре.

оксидном слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BeO, а значит, и с ростом вероятности адсорбции кислорода на этих центрах.

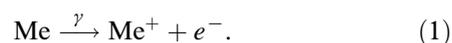
Кинетические кривые радиационного окисления алюминия и бериллия в присутствии воды, т.е. зависимости интенсивностей ( $I$ ) пиков РТЛ хемосорбированного кислорода при температурах 170 и 90 К от поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения в системах Al(Be)/ads H<sub>2</sub>O, показывают, что кривые состоят из (i) участков в области малых доз, характеризующих начальный индукционный период, связанный с „залечиванием“ биографических дефектов в металле, (ii) из линейных областей, обусловленных в основном образованием и генерацией радиационно-активных поверхностных центров с последующим взаимодействием их с кислородом, вследствие которого и формируется nanoоксидная пленка, и наконец, (iii) из стационарной области насыщения (рис. 3) [9,10,20].

Наблюдаемая кинетическая закономерность образования хемосорбированного кислородно-оксидного слоя полностью согласуется с результатами работ по оптическому исследованию накопления радиационных дефектов в  $\gamma$ -облученных оксидах алюминия и бериллия [21,22] и указывает на хемосорбционную пассивацию металла. При этом поглощенная доза, соответствующая началу хемосорбционной пассивации алюминия (рис. 3, кривая 1) и бериллия (рис. 3, кривая 2), составляют  $\Phi_\gamma \geq 55$  и  $\Phi_\gamma \geq 85$  kGy соответственно. Скорость окисления, определяемая по линейным областям в случае алюминия в  $\sim 3$  раза превышает скорости окисления бериллия. Кинетика радиационного окисления показывает, что в рассматриваемой области поглощенной дозы осуществляется классическая пассивация поверхностным nanoоксидным слоем, регулируемая диффузией.

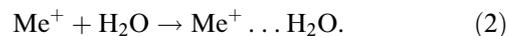
Оксидная пленка будет препятствовать проникновению промежуточных релаксирующих продуктов радио-

лиза H<sub>2</sub>O в реакционное пространство и таким образом тормозить дальнейший ее рост. Сравнительный анализ данных РТЛ исследований показывает, что при окислении алюминия и бериллия в водной среде при комнатной температуре происходит наноструктурирование поверхности этих металлов, сопровождающееся образованием и формированием nanoоксидных пленок. В таблице приведены люминесцентные (РТЛ) параметры nanoоксидных пленок алюминия и бериллия.

При гетерогенном радиолизе воды в контакте с металлом (алюминием и бериллием) воздействию  $\gamma$ -квантов подвергаются как вода, так и бериллий. Поскольку металлы представляют собой остов из положительных ионов, погруженный в электронный газ, то возбуждение и ионизацию в них создают только дефекты, возникающие при упругих соударениях. Такими дефектными центрами являются радиационно-индуцированные активные поверхностные состояния (ионы, локализованные заряды, анионные вакансии, радиационные дефекты типа пар Френкеля и т.д.). Образование радиационных дефектов (Me<sup>+</sup>) схематически можно представить в виде



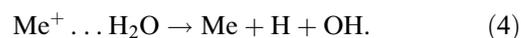
На радиационно-активных центрах происходит адсорбция молекул воды с образованием комплексов (Me<sup>+</sup>...H<sub>2</sub>O):



В результате каскада электронных процессов, происходящих в металле, из него выходит вторичное электронное излучение (1), т.е. в контактирующую среду эмитируют дельта-электроны [23]. При этом основную роль играют тепловые электроны, возникающие в результате упругих столкновений электронов первого поколения ( $e^-$ ) с атомами металла при эффекте Комптона. Поскольку эффективное сечение комптоновского рассеяния внутри бериллия по сравнению с сечениями фотоэффекта и образования электрон-позитронной пары на порядок больше, можно не учитывать эти процессы [1–3,23]. При рекомбинации комплексов Me...H<sub>2</sub>O с тепловыми электронами происходит возбуждение



а затем распад молекул воды по механизму



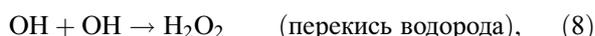
Промежуточные продукты радиолиза могут взаимодействовать с поверхностноактивными состояниями Me:



т.е. образуются гидриды и гидроксиды бериллия.

Образование поверхностных гидроксидов подтверждается появлением полос поглощения валентных колебаний групп OH в области  $3600\text{--}3460\text{ cm}^{-1}$ , а появление в ИК спектре полос в области  $2000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  можно рассматривать как доказательство образования на поверхности металла связи Me–H типа Al(Be)–H и поверхностных гидридов алюминия и бериллия Al(Be) H<sub>2</sub> [24,25].

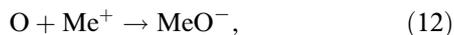
Другими продуктами радиолиза воды в системе MeO–H<sub>2</sub>O являются:



Образование на поверхности адсорбированного состояния молекулярного O<sub>2</sub><sup>-</sup>:



и кислородных дырок O<sup>-</sup>:



подтверждается измерениями РТЛ и ИК данными. Согласно [9,10], полоса поглощения с максимумом при  $1250\text{ cm}^{-1}$  относится к адсорбированному кислороду O<sub>2ads</sub><sup>-</sup>.

Образовавшиеся по (12) дырочные центры мигрируют вовнутрь и взаимодействуют с объемными атомами бериллия.

## Заключение

Методом РТЛ изучено окисление алюминия и бериллия в контакте с водой при комнатной температуре и при радиационном воздействии. Зарегистрированы пики РТЛ в областях 100–250 К (для алюминия) и 80–300 К (для бериллия) с энергиями активации 0.38–0.65 eV, которые связаны с термостимулированной адсорбции хемолуминесценцией кислорода и содержащих его групп на поверхностно-локализованных центрах при  $\gamma$ -облучении. Изучена кинетика радиационного окисления алюминия и бериллия и выявлена его радиационно-хемосорбционная пассивация при поглощенных дозах  $\Phi_\gamma \geq 55$  и  $\Phi_\gamma \geq 85\text{ kGy}$ . Показано, что при радиационном окислении Al и Be в контакте с водой на поверхности металлов в рассматриваемой области поглощенной дозы ( $\Phi_\gamma = 0.5\text{--}120\text{ kGy}$ ) при комнатной температуре формируется оксидная наноструктура, которая в дальнейшем играет определяющую роль в радиационных процессах. Обсужден возможный механизм процесса радиационного окисления.

## Список литературы

- [1] Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980. 185 с.
- [2] Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат, 1980. 401 с.
- [3] Седов В.М., Нечаев А.Ф., Петрик И.Г. и др. Радиационная химия теплоносителей ядерных установок. Межфазные процессы. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 58 с.
- [4] Платонов П.А., Турсунов И.Е., Леуит В.И. // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1987. В. 2 (40). С. 65.
- [5] Кузнецов А.М. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 5. С. 45.
- [6] Gadzhieva N.N. // J. Appl. Spectr. 2005. V. 72. P. 471.
- [7] Гаджиева Н.Н. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 3. С. 34.
- [8] Gadzhieva N.N., Garibov A.A., Ismailov Sh.S., Nurmamedova F.N. // Int. J. Mater. Sci. Appl. 2014. V. 3. P. 16.
- [9] Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 9. С. 1.
- [10] Гаджиева Н.Н., Гарибов А.А., Исмаилов Ш.С. // ВАНТ. Сер. физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2007. № 6. С. 36.
- [11] Лукаев А.К. // Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 5.
- [12] Кулешов В.Н., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Наука, 1991. 223 с.
- [13] Strohmeier B.R. // Surf. Interf. Anal. 1990. V. 15. P. 51.
- [14] Кузнецов В.Н., Лисаченко А.А. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. В. 1. С. 222.
- [15] Климовский А.О., Лисаченко А.А. // Хим. физ. 1987. Т. 6. № 7. С. 969.
- [16] Kaseto B. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 20. P. 1114.
- [17] Rosenwaks S., Steele R.E., Broida H.P. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 1963.
- [18] Gadzhieva N.N., Nurmamedova F.N. // Protection of Metals and Phys. Chem. of Surface. 2012. V. 48. P. 419.
- [19] Гаджиева Н.Н., Гарибов А.А., Нурмамедова Ф.Н., Исмаилов Ш.С. // Вопросы атомной науки и техники. 2012. № 5. Т. 81. С. 21.
- [20] Кортков В.С., Мильман И.И. // Изв. вузов. Физика. 1996. В. 11. С. 145.
- [21] Hara M., Domen K., Onishi T., Nozoye H. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6.
- [22] Hara M., Domen K., Kato M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. N 23. P. 1717.
- [23] Аккерман А.Ф., Грудский М.Я., Смирнов Б.Б. Вторичное электронное излучение в твердых телах под действием  $\gamma$ -квантов. М.: Энергоиздат, 1986. 168 с.
- [24] Давыдов Д.А. // Вопросы атомной науки и техники. 2010. В. 2. С. 39.
- [25] Давыдов Д.А., Бирюков А.Ю., Холопова О.В., Морковников В.Е., Мельникова С.Н., Сорокин С.И., Колбасов Б.Н. Электронный ресурс. Режим доступа. <http://iterru.ru/vant.2006.P.2>.