

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ**

---

*На правах рукописи*

**НУШАБА НУБАРЯК кызы ГАДЖИЕВА**

**СПЕКТРОСКОПИЯ РАДИАЦИОННО - СТИМУЛИРОВАННЫХ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ**

**2225.01- Радиационное материаловедение**

**2209.01- Оптика**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора физических наук**

**БАКУ-2018**

**Работа выполнена в Институте Радиационных Проблем  
Национальной Академии Наук Азербайджана**

**Официальные оппоненты:**

член корреспондент НАНА, доктор  
химических наук, профессор **Ислам Ибрафил оглы Мустафаев**

доктор физико-математических наук,  
профессор **Керим Рагим оглы Аллахвердиев**

доктор физико-математических наук,  
профессор **Аяз Идаят оглы Байрамов**

**Ведущая организация:** Кафедра «Химическая физика  
наноматериалов» Бакинского Государственного Университета

Защита диссертации состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 года в \_\_\_\_\_  
часов на заседании Специализированного Совета Д.01.221 при  
Институте Радиационных Проблем Национальной Академии Наук  
Азербайджана по адресу: AZ 1143, г.Баку, ул.Б.Вагабаде 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
Радиационных Проблем НАН Азербайджана

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 года

**Ученый секретарь**

**Специализированного Совета Д.01.221,**

**доктор химических наук,  
профессор**

**Теймур Нематулла оглы Агаев**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время развитие радиационного материаловедения, радиационного катализа, ядерной, космической, лазерной техники и нанотехнологий и технологий с применением излучений и высокоэнергетических частиц привело к образованию нового перспективного направления - радиационно-гетерогенных процессов (РГП) в контакте с различными фазами. Получение пакета экспериментальных данных и информации по изучению РГП с применением комплексных физико-химических методов, включая и спектроскопических, способствует открытию также новых возможностей для решения ряда проблем на поверхности металлов и их оксидов.

Возрастающий интерес к исследованиям в области РГП процессов, в основном, связан со следующими факторами:

- применение радиационной технологии для использования ядерной энергии при получении энергоносителей;
- решение экологических проблем по техногенному загрязнению атмосферы, водных бассейнов и почвы с различными углеводородами;
- влияние структурных и биографических дефектов, локализованных состояний на приповерхностных слоях оксидных диэлектриков в контактирующих с ними средах; решение проблем, связанных с безопасностью и селективностью процессов, протекающих в этих средах;

Спектроскопическое изучение процессов радиационно-стимулированной адсорбции и радиолиза (радиационно-химического превращения) некоторых полярных и неполярных молекул на поверхности металлов (Be, Al) и их оксидов ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также процессов радиационного и радиационно-термического окисления и гидрирования их поверхностей позволяет выявить основные кинетические закономерности, протекающие в этих процессах и установить роль промежуточных поверхностно-активных релаксирующих частиц. Вместе с этим одной из наиболее актуальных проблем современной физики и химии является изучение радиационных и температурных изменений и эффектов в самих оксидах, происходящих под действием гамма-радиации и температуры. Комплексное решение этих вопросов с применением различных физико-химических, преимущественно спектроскопических методов, позволяют выявить механизмы РГП и круг

вопросов, которые, в основном, обусловили цель и задачи данной диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Радиационная химия гетерогенных процессов» в соответствии с планом НИР Института Радиационных Проблем НАН Азербайджана, рег. №0114158

**Целью данной диссертационной работы является** выявление механизма радиационных и термических эффектов в оксидах, получение спектрокинетических закономерностей процессов адсорбции, радиолиза, окисления и гидрирования на поверхности металлов Be, Al и их оксидов ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в контакте с водой и углеводородами, а также установление роли промежуточных поверхностно-активных частиц и приповерхностного состояния в этих процессах.

Для достижения этой цели были **поставлены следующие задачи:**

- изучить радиационные, термические эффекты и аномалии в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$  под воздействием температуры и  $\gamma$ -радиации, выявить влияние предварительной термической обработки и радиации на спектроскопические, оптические, люминесцентные и диэлектрические свойства  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$ , определить оптические параметры и исследовать дозиметрические характеристики  $\text{BeO}$ , термообработанного при температурах 1270- 1720К;

- спектроскопически изучить кинетические закономерности накопления адсорбционно-активных центров адсорбции полярных и неполярных молекул воды и метана и их дейтерозамещенных на поверхности оксидов алюминия и бериллия методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, установить механизм взаимодействия поверхностных гидроксильных и алкильных радикальных групп со структурными дефектами, имеющие разные электронные конфигурации, выявить эффекты малых доз и изотопического замещения;

- изучить радиационно-стимулированные процессы адсорбции, радиолиза и окисления на поверхности алюминия и бериллия в контакте с водой;

- получить спектрокинетические закономерности этих процессов методами ИК ОАС и РТЛ, экспериментально подтвердить роль поверхностных кислородных дырочных центров, генерируемых  $\gamma$ -облучением и других кислородсодержащих групп при формировании оксидных пленок;

- установить механизмы радиационно-стимулированной адсорбции воды на поверхности Al и Be;

- установить механизмы и стимулирующую роль радиации в процессе окисления металлов, Al и Be; по электрофизическим исследованиям выявить многостадийность протекания процесса окисления в области поглощенной дозы ( $\Phi_\gamma=0,5\div 150$  кГр);

- изучить радиационно-стимулированные процессы адсорбции, радиолиза и гидрирования на поверхности алюминия и бериллия в контакте с н-гексаном, получить кинетические закономерности этих процессов методами ИК ОАС и РТЛ, зарегистрировать и идентифицировать поверхностные промежуточные продукты радиолиза н-гексана, выявить многостадийность протекания процесса гидрирования на основе электрофизических исследований в области поглощенной дозы ( $\Phi_\gamma=0,5\div 150$  кГр), исследовать влияния предварительно наноструктурированной поверхности на процесс радиолиза н-гексана и на радиационно-химический выход молекулярного водорода, провести АСМ - исследование рельефа поверхности радиационно-гидрированного алюминия

**Научная новизна.** В работе развивалось новое научное направление- спектроскопия радиационно-гетерогенных процессов (СРГП) адсорбции, превращения, окисления и гидрирования на границе раздела фаз вещество/оксид, металл и металл - оксидные системы. Эти исследования представляются актуальными как с научной точки зрения, так и практической, в частности:

- в области преобразования тепловой и радиационной составляющих ядерной энергии с помощью теплоносителя-водорода;

- в области радиационного материаловедения для выявления влияния приповерхностного состояния конструкционных материалов на радиационные и радиационно-термические превращения теплоносителя воды в контакте с этими материалами;

- в области радиационной физики и химии поверхностей металл и металл-оксидных систем для получения новых экспериментальных данных.

Выявление механизмов и кинетических закономерностей адсорбции, адсорбции, радиолиза и гидрирования н-гексана в гетеросистемах Al/н-гексан и Be/н-гексан. Изучение вопроса радиационного гидрирования поверхности металлов алюминия и бериллия представляется важным для решения фундаментальной проблемы водородного охрупчивания;

Выявление кинетических закономерностей накопления адсорбционно-активных центров адсорбции полярных и неполярных молекул воды и метана и их дейтерозамещенных на поверхности оксидов алюминия и бериллия; по кинетическим закономерностям адсорбции выявление эффектов малых доз и изотопического замещения.

**Основные научные положения, выносимые на защиту:**

- влияние предварительной термической обработки и радиации на спектроскопические, люминесцентные и диэлектрические свойства  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$ , определение оптических параметров и исследование дозиметрических характеристик  $\text{BeO}$ , термообработанного при температурах 1270-1720K;

- установление кинетических закономерностей накопления адсорбционно-активных центров адсорбции полярных и неполярных молекул воды и метана и их дейтерозамещенных на поверхности оксидов алюминия и бериллия;

- выявление механизма взаимодействия поверхностных гидроксильных и алкильных радикальных групп со структурными дефектами, имеющие разные электронные конфигурации, выявление эффекта малых доз по кинетическим закономерностям адсорбции воды и метана на поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$ ;

- изучение радиационно-стимулированных процессов адсорбции, радиолиза и окисления на поверхности алюминия и бериллия в контакте с водой и получение спектрокинетических закономерностей этих процессов;

- подтверждение роли поверхностных кислородных дырочных центров, генерируемых  $\gamma$ -облучением и других кислородсодержащих радикальных групп при формировании оксидных пленок на поверхности  $\text{Al}$  и  $\text{Be}$ ;

- установление механизма и стимулирующей роли радиации в процессе окисления  $\text{Al}$  и  $\text{Be}$  на основе сравнительного анализа термического и радиационно-термического окисления в области температур 300÷900K;

- подтверждение влияния предварительно наноструктурированной поверхности на процесс радиолиза  $n$ -гексана и на радиационно-химический выход молекулярного водорода;

- выявление промежуточных поверхностно-активных продуктов превращения  $n$ -гексана в гетеросистемах  $\text{Al}/n$ -гексан и  $\text{Be}/n$ -гексан;

- выявление многостадийности формирования оксидного и гидридного слоев на поверхности алюминия и бериллия в контакте с водой и н-гексаном в области поглощенной дозы  $\Phi_{\gamma}=0,5\div 150$  кГр.

**Практическая значимость.** Полученные спектрокинетические закономерности радиационно-стимулированной адсорбции и радиационно-каталитического превращения воды и углеводородов в присутствии оксидов алюминия и бериллия могут быть использованы при разработке научных основ подбора эффективных катализаторов для радиационной технологии.

Результаты по изучению радиационно-стимулированных гетерогенных процессов в контакте с металлами могут быть использованы в области радиационного материаловедения при подборе материалов для радиационно-химических процессов и в решении проблем окисления, гидрирования и водородной безопасности, а изучение водородного гидрирования и охрупчивания имеет важное военно-стратегическое значение и могут быть применены в военно-атомной технике.

Данные по изучению радиационных и термических эффектов в термообработанном оксиде бериллия позволяют рекомендовать его для использования в качестве термолюминесцентного дозиметра в области сравнительно малых доз и низких температур.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации регулярно докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях, семинарах и симпозиумах:

II республиканская конференция по физике твердого тела, Ош, 1989; Республиканская научная конференция «Физика-93», Баку, 1993; Baku international congress of energy, ecology, economy. Baku, 1995; Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Кемерово, 1998; Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Кемерово, 2001; II Eurasian Conference on “Nuclear Science and its application”, Almaty, 2002; Харьковская научная ассамблея «Оптика, оптоэлектроника и технология», Харьков, 2003; 4<sup>th</sup> International Conference “Nuclear and radiation physics” Almaty, 2003; Second International Conference on “Technical and physical problems in power engineering” (TPE-2004), Tabriz, 2004; 3d Eurasian Conference on “Nuclear science and its application”, Tashkent 2004; XVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 2004; Международная научно-техническая конференция «Информационные и электронные

технологии в дистанционном зондировании», Баку, 2004; 8<sup>th</sup> International Conference Solid State Physics, Almaty, 2004; 8<sup>th</sup> Baku International Conference “Energy, ecology, economy” in association with UNESCO and Urmia University, Iran, Baku, 2005; IV Баховская конференция по радиационной химии, Москва, 2005; Сборник трудов международной конференции «Физика 2005», посвященной 60-летию ИФ НАН, Баку, 2005; Тезисы 5-й международной конференции «Ядерная и радиационная физика», Алматы, 2005; 17-ая Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, Крым, 2006; Международная конференция «Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах», Харьков, 2006; 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007; 6-ая Международная конференция по «Ядерной и радиационной физике», Алматы, 2007; X Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», (ФХП-10), Кемерово, 2007; 8-ая Международная конференция «Ядерной и радиационной физике», Алматы, 2011; 5-ая Всероссийская конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий», Москва, 2012; International Conference “Nuclear Science and its application”, Samarkand, 2012; VII Eurasian conference “Nuclear science and its application”, Baku, 2014; Международная научная конференция «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики», Сумгаит, Азербайджан, 2018; LXVIII International Conference «Nucleus 2018», Voronezh, Russia, 2018.

**Защищаемые положения.** В диссертационной работе обобщены экспериментальные результаты по спектроскопическому изучению радиационно-стимулированных гетерогенных процессов адсорбции, радиолиза полярных (вода) и неполярных (метан, н-гексан) молекул и их дейтерозамещенных на поверхности металлов (Al, Be) и их оксидов ( $Al_2O_3$ , BeO), а также окисления и гидрирования поверхностей этих металлов. Рассматривались термические и радиационные эффекты в самих оксидах, обусловленные влиянием предварительной термической обработки и гамма-радиации.

В соответствии с этим к защите выносятся следующие основные положения:

- влияние предварительной термической обработки и радиации на спектроскопические, люминесцентные и диэлектрические свойства  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  и BeO, определение оптических параметров и исследование



дозиметрических характеристик BeO, термообработанного при температурах 1270÷1720K;

- выявление кинетических закономерностей накопления адсорбционно-активных центров адсорбции полярных и неполярных молекул воды и метана и их дейтерозамещенных на поверхности оксидов алюминия и бериллия;

- выявление механизма взаимодействия поверхностных гидроксильных и алкильных радикальных групп со структурными дефектами, имеющими разные электронные конфигурации, выявление эффекта малых доз по кинетическим закономерностям адсорбции воды и метана на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BeO;

- получение спектрокинетических закономерностей радиационно-стимулированных процессов адсорбции, радиолиза и окисления на поверхности алюминия и бериллия в контакте с водой;

- подтверждение роли поверхностных кислородных дырочных центров, генерируемых  $\gamma$ -облучением и других кислородсодержащих радикальных групп при формировании оксидных пленок на поверхности Al и Be;

- установление механизма и стимулирующей роли радиации в процессе окисления Al и Be на основе сравнительного анализа термического и радиационно-термического окисления в области температур 300÷900K;

- выявление влияния предварительно наноструктурированной поверхности на процесс радиолиза n-гексана и на радиационно-химический выход молекулярного водорода;

- выявление промежуточных поверхностно-активных продуктов превращения n-гексана в гетеросистемах Al/n-гексан и Be/n-гексан;

- выявление многостадийности формирования оксидного и гидридного слоев на поверхности алюминия и бериллия в контакте с водой и n-гексаном в области поглощенной дозы  $\Phi_\gamma=0,5\div 150$  кГр.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 71 научных трудах, в том числе опубликованных в 31 статьях, в иностранных (27) и республиканских (7) научных журналах. Получены 1 авторские свидетельства, выпущена 2 книги.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 347 страницах компьютерного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающей 242 работы, содержит 67 рисунков и 12 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, научная новизна, практическая ценность проделанной работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, данные об апробации и публикации, кратко изложено основное содержание каждой главы.

**Аналитический обзор** посвящен научно-исследовательским работам, по изучению радиационно-стимулированных гетерогенных процессов в оксидах и металлах в различных средах. Проанализированы работы, в которых рассматривалась роль адсорбции в радиационно-стимулированных электронных процессах в оксидах, в частности в оксидах при адсорбции выявлена роль поверхностно-зарядовых состояний. Показано, что изменение поверхностно-зарядовых состояний обуславливает изменение физико-химических, электрофизических и диэлектрических свойств оксидных материалов. Приведены литературные данные по радиационно-стимулированным процессам в системах металл-вода и металл-углеводород, проанализированы работы по адсорбции, радиолизу воды и углеводов, а также по окислению и гидрированию металлов. Показано, что эти процессы в отдельности сами по себе представляются сложными и их изучение имеет принципиальное значение для решения многочисленных проблем в областях радиационного материаловедения и техники. На основе проведенного литературного анализа установлено, что изучение этих процессов имеет фрагментальный характер и вопросы, связанные с протеканием радиационных процессов в гетерогенной системе металл-углеводороды изучены недостаточно. К тому же в литературе фактически отсутствуют экспериментальные данные, полученные спектроскопическими методами в вышеназванных процессах.

**Первая глава** посвящена влиянию предварительной термической обработки и радиации на спектроскопические, люминесцентные и диэлектрические свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$ , определению оптических параметров и исследованию дозиметрических характеристик  $\text{BeO}$ , термообработанного при температурах 1270÷1720К. На основе спектроскопических (ИК, КР и НПВО) исследований при учете РФА, ДТА и АСМ – данных установлено, что возрастание доли упорядоченности проявляет себя в динамике кристаллической решетки. Так как, наряду с собственными

объемными решеточными поперечными (TO) и продольными (LO) колебательными модами, между ними формируются поверхностные оптические моды (SO-моды), в частности, поверхностные поляритоны (Рис.1). Образование поверхностных поляритонов, связанных со существованием поли и монокристаллических фаз на обработанных образцах BeO и их температурные особенности четко проявляются в дисперсионных зависимостях реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ), а также в функции  $\text{Im}\epsilon^{-1}$ . Из этих соотношений для образцов BeO определены оптические параметры исходных (необработанных) и обработанных при температурах 1270÷1720К.

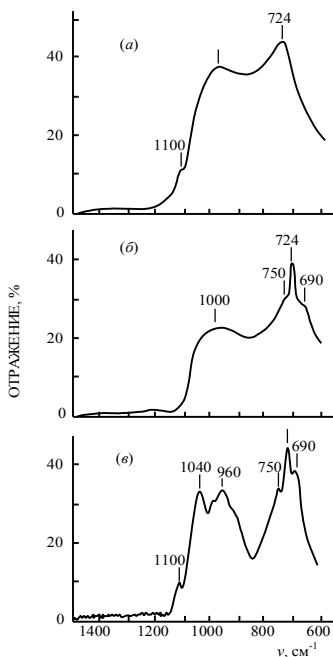


Рис.1. ИК-спектры отражения исходного (а), термообработанного при температурах  $T=1470$  (б) и  $1720\text{K}$  (в) образцов BeO.

В данной главе рассматриваются и обсуждаются также результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$   $\gamma$ -облученных и необлученных обработанных при  $1720\text{K}$  и исходных образцов BeO в широком

диапазоне температур  $T=80\div 500\text{K}$ . Наблюдались аномалии в диэлектрических параметрах  $\text{BeO}$ , обработанного при  $1250\div 1720\text{K}$ . По сравнению с исходными образцами в температурной области  $200\div 350\text{K}$  на зависимости  $\epsilon(T)$  обнаруживается сравнительно узкая яма с минимумом при  $252\text{K}$  (Рис.2).

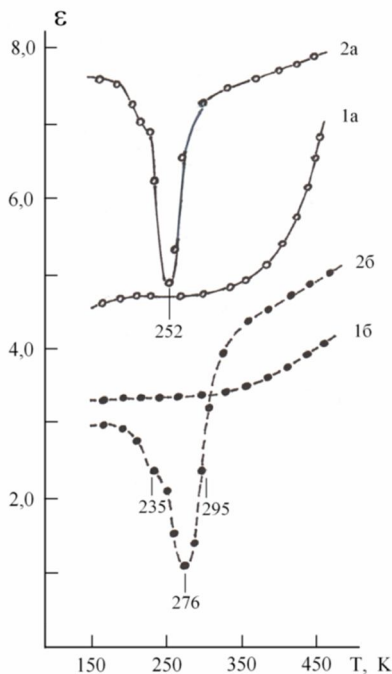


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  исходных и термообработанных при  $T=1720\text{K}$  образцов  $\text{BeO}$  до ( кривые 1а, 2а) и после  $\gamma$ -облучения дозой  $10\text{ кГр}$  (кривые 1б и 2б) (Измерения проведены в режиме охлаждения).

При гамма-облучении с дозой  $10\text{ кГр}$  в обработанных образцах обнаруживается уширение и смещение этого минимума в сторону высоких температур на  $24\text{K}$  и появлению дополнительных ям с минимумами при  $235$  и  $295\text{K}$ . Температурное положение наблюдаемого эффекта при  $T=276\text{K}$  совпадает с максимумом пика РТЛ этих же образцов  $\text{BeO}$  и находится в температурных областях аномалий различных структурно-чувствительных характеристик. Предпола-

гается, что наблюдаемый эффект связан структурно-конформационной перестройкой.

Выяснение природы наблюдаемых аномалий в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов оксида бериллия, обработанных при температурах  $1250 \div 1720\text{K}$  и влияния различных внешних факторов на их поведение требует дополнительных экспериментальных доказательств. Поэтому изучение в широком диапазоне температур  $80 \div 550\text{K}$  структурных изменений и влияния  $\gamma$ -излучения на характер этих изменений представляет особый интерес. Эти исследования важны также с точки зрения использования  $\text{BeO}$  в качестве термолюминесцентного дозиметра ионизирующих излучений. В этом аспекте, с этой целью получены и изучены кривые радиотермолюминесценции (РТЛ) (Рис.3).

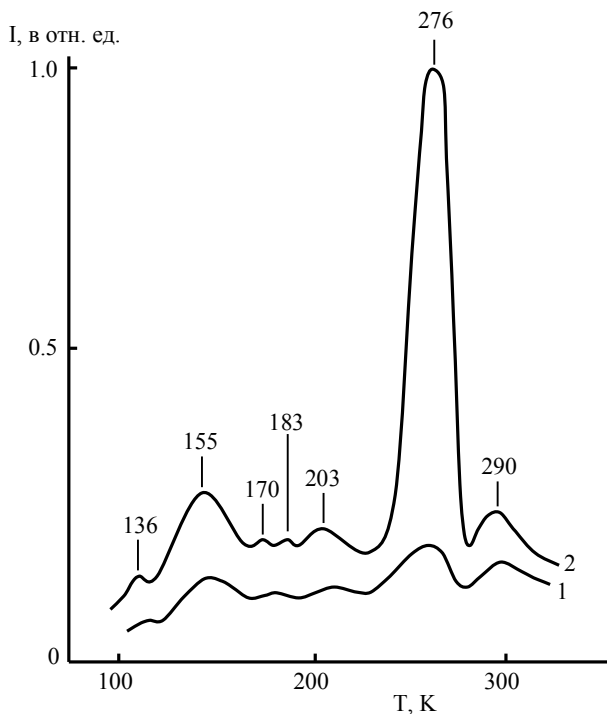


Рис.3. Кривые термолюминесценции оксида бериллия обработанного при  $1720\text{K}$  и облученного дозами 5 (1) и  $10\text{ кГр}$  (2).

Интенсивный пик РТЛ с максимумом при 276К с энергией активации 0.50 эВ регистрируется только в обработанных ВеО и имеет ряд особенностей. Дозовая зависимость интенсивности РТЛ данного пика в области малых доз имеет линейный характер. Определение дозиметрических характеристик позволяет использовать термообработанный при 1720К ВеО в качестве термолюминесцентного дозиметра в области малых доз  $0,5 \leq \Phi_\gamma \leq 2$  кГр и сравнительно низких температур  $T=276$ К (относительно известного дозиметра на основе ВеО, имеющего дозиметрический пик при  $T=458$ К). Выявленные термические и радиационные эффекты, а также аномалии объяснены в рамках модели флуктуационной перестройки структуры.

В данной главе рассмотрены и изучены поверхностные и радиационные эффекты, роль дисперсности при обнаружении радиационных дефектов в  $\gamma$ -оксиде алюминия по оптическим спектрам диффузного отражения и термограмм, а также радио и фотолюминесценция  $\gamma$ -оксида алюминия.

На основе сравнительного анализа показано, что облучение  $\gamma$ -квантами дисперсного  $\gamma$ - $Al_2O_3$  наводит поглощение в области  $h\nu \leq 6\text{эВ}$ , обусловленное генерацией электронных ( $F^+$ ) и дырочных ( $V$ ) центров. Выявлена многокомпонентная структура  $V$ -центров ( $V^+$ ,  $V^-$  и  $V_{OH}$ ), которая подтверждалась наличием структурных подсистем на термограммах.

**Во второй главе** приведены результаты спектрокинетических закономерностей накопления адсорбционно-активных центров на поверхности ВеО и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , модифицированной  $\gamma$ -радиацией.

С помощью метода ИК-спектроскопии диффузного рассеяния света изучены спектрокинетические закономерности адсорбции полярных (вода) и неполярных (метан) молекул и их дейтерозамещенных на поверхности оксидов алюминия и бериллия (Рис.4).

Установлено, что под действием  $\gamma$ -квантов центры адсорбции этих молекул при комнатной температуре возникают по молекулярным и диссоциативным механизмам. Выявлено, что в системах  $\gamma$ - $Al_2O_3(ВеО)/\text{адс.}H_2O(D_2O)$ ,  $CH_4(CD_4)$ , подвергнутых воздействию  $\gamma$ -квантов взаимодействие поверхностных гидроксильных и алкильных радикальных групп с катион-анионными вакансиями (или анион-катионными вакансиями) происходит парно и не зависит от изотопического состояния этих групп. Установлено, что в радиационно-стимулированных системах  $\gamma$ - $Al_2O_3(ВеО)/\text{адс.}H_2O(D_2O)$  свободные гидроксильные группы взаимодействуют с катионами,

водородно-связанные группы- с ионизированными ( $F^+$ ,  $F^{2+}$ ,  $V^-$ ,  $V^{2-}$ ), а молекулярная вода-с нейтральными ( $F^0$ ,  $V^0$ ) и с ионизированными центрами.

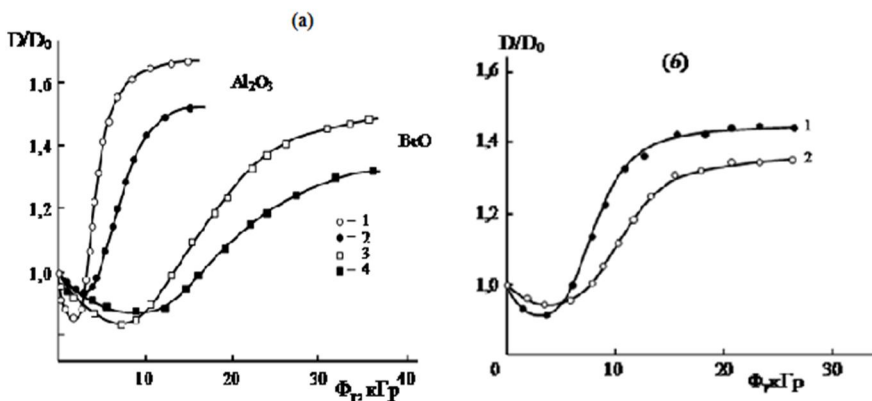


Рис.4. (а) Зависимость относительных оптических плотностей полос изолированных  $\nu = 3690$  (1),  $3730 \text{ см}^{-1}$  (2),  $3630$  (3) и  $3720 \text{ см}^{-1}$  (4) ОН-групп от поглощенной дозы в  $\gamma$ -облученном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,2) и  $\text{BeO}$  (3,4) с последующей адсорбцией паров воды;

(б) Зависимость относительных оптических плотностей полос молекул воды от поглощенной дозы в  $\gamma$ -облученном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{BeO}$  (2) с последующей адсорбцией паров воды.

Показано, что проявление эффекта малых доз ( $\Phi_\gamma = 2,5 \div 25 \text{ кГр}$ ) в спектрокинетических закономерностях накопления радиационно-адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\text{CH}_4$  ( $\text{CD}_4$ ) и их промежуточных активных частиц на поверхности оксидов связано с изменением механизма взаимодействия их со структурными дефектами, имеющими разные электронные конфигурации.

Аналогично адсорбции полярных молекул, в кинетических кривых накопления метана и алкильных (метильных) групп наблюдается неглубокая яма при  $\Phi_\gamma = 25 \text{ кГр}$ , которая смещается в сторону больших доз  $\sim$  на порядок по сравнению с полярными молекулами.

К тому же образовавшаяся яма в области эффекта малых доз отличается глубиной и шириной и имеет асимметрию со стороны больших доз вследствие деформации адсорбированных молекул в

поле, формируемом поверхностными катион-анионными или анион-катионными вакансиями.

**В третьей главе** приводятся результаты исследования радиационно-стимулированных процессов адсорбции, радиолитического окисления на поверхности алюминия в контакте с водой. Методами ИК ОАС и РТЛ изучено радиационное окисление алюминия в контакте с водой. По изменению кривых РТЛ при  $T=175\text{K}$  ( $E_a=0,42\text{эВ}$ ) на зависимости от времени контакта алюминия с водой экспериментально подтверждена роль поверхностных кислородных дырочных центров, генерируемых  $\gamma$ -облучением, и хемосорбированного кислорода при формировании оксидных пленок. Изучена кинетика радиационного окисления и выявлена его радиационно-хемосорбционная пассивация при поглощенных дозах  $\Phi_\gamma \geq 40\text{ кГр}$ . По ИК-спектрам отражения по изменению полосы валентного колебания связи Al-O ( $\nu=950\text{см}^{-1}$ ) прослежено формирование оксидных пленок.

Установлено, что радиационно-стимулированная адсорбция воды на поверхности алюминия при комнатной температуре происходит по молекулярным и диссоциативным механизмам. Выявлено, что радиационное разложение воды в гетеросистеме Al/адс. $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается образованием поверхностных гидроксидов и гидридов, а также формированием оксидной пленки на поверхности Al.

Изучены спектрокинетические закономерности термического и радиационно-термического окисления Al водой при  $300\div 900\text{ K}$ . На основе сравнительного анализа выявлена стимулирующая роль радиации в процессе окисления. Найдено, что при  $T < 873\text{K}$  механизмы термического и радиационно-термического окисления одинаковы. В этих температурах реализуется классический процесс пассивации собственным оксидом, регулируемый диффузией и окисление происходит по параболическому механизму. При  $T \geq 873\text{K}$  осуществляется межкристаллическая газовая коррозия, процесс носит разрушительный характер и окисление происходит по линейному механизму (рис.5).

Методом измерения электропроводности с учетом данных ИК спектроскопии изучен процесс окисления алюминия в системе Al- $\text{H}_2\text{O}$  под действием  $\gamma$ -облучения при комнатной температуре. С этой целью получены логарифмические зависимости поверхностного удельного сопротивления от поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения при радиационном



окислении алюминия (рис.6а, кривая 1) и бериллия (рис.6б, кривая 1) в области поглощенной дозы  $\Phi_\gamma=0,5\div 150\text{кГр}$ .

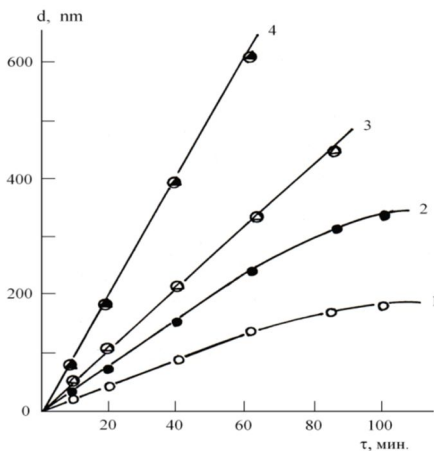


Рис.5. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности алюминия от времени контакта Al с водой при температурах 373(1), 673(2), 773(3) и 873К (4)

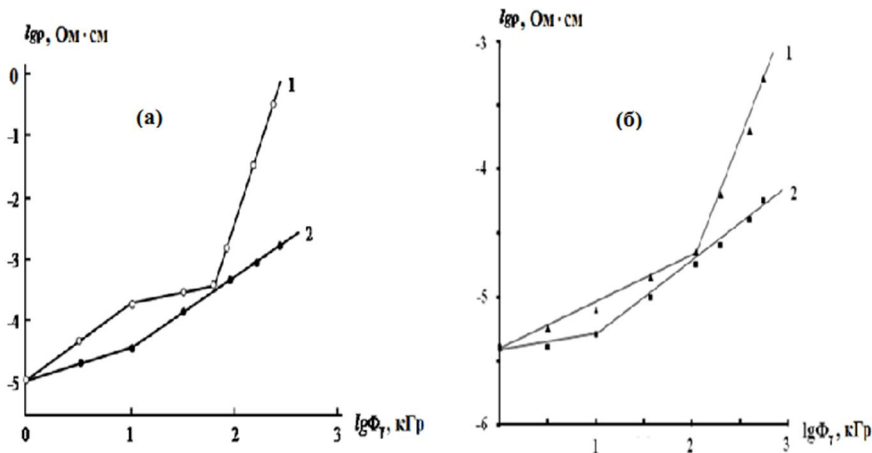


Рис.6. Логарифмические зависимости изменения поверхностного удельного сопротивления от поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения при окислении (кривые 1) и гидрировании (кривые 2) алюминия (рис.6а) и бериллия (рис.6б).

На основе наблюдаемых особенностей кинетической закономерности радиационного окисления алюминия выявлена трехстадийность протекания процесса окисления в области поглощенной дозы (0.5÷150) кГр. Показано, что переход от первой стадии к третьей сопровождается уменьшением электропроводности алюминия на 5 порядков и увеличением толщины оксидного слоя почти на порядок (рис.6а, кривая1). Дискриминированы стадии окисления алюминия, установлены их дозовые границы и рассмотрены участие и роль поверхностных релаксирующих промежуточно-активных частиц в динамике изменений процесса окисления. Обсужден возможный механизм радиационного окисления алюминия в системе Al-H<sub>2</sub>O.

**В четвертой главе** исследованы радиационно-стимулированные процессы адсорбции, радиолиза и окисления на поверхности бериллия в контакте с водой. Методами РТЛ и ОАС изучен процесс радиационного окисления бериллия в контакте с водой. Показана роль поверхностных кислородных дырочных центров, генерируемых под действием  $\gamma$ -облучения при формировании оксидных пленок (Рис.7).

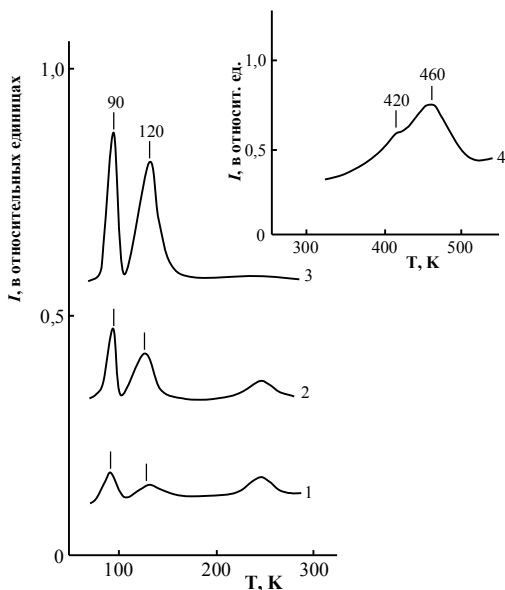


Рис.7. Изменение кривых РТЛ оксидных пленок от зависимости времени контакта бериллия с водой при радиационном окислении Be: 30 мин (1), 5 ч (2) и 25 ч (3) ( $T=300$  К,  $d\Phi_{\gamma}/dt = 1.03$  Гр/с).

Выявлено, что при образовании и формировании оксидного слоя основную роль играют как молекулярный кислород (незаряженный  $[O_2]_{\text{адс}}$  и заряженный  $[O_2^-]_{\text{адс}}$  формы), так и хемосорбированный кислород ( $O_{\text{адс}}^-$ ), а также другие кислородсодержащие группы ( $OH^-$ ). Изучена кинетика радиационного окисления Ве по зависимости оптической плотности полосы поглощения валентного колебания Ве-О ( $\nu=1100 \text{ см}^{-1}$ ) от времени контакта бериллия с водой при воздействии  $\gamma$ -квантов. Выявлено, что окисление происходит по параболическому закону, согласно которому реализуется классическая радиационная пассивация собственным оксидом, регулируемая диффузией. На основе полученных экспериментальных данных предложен возможный механизм радиационного окисления в системе Ве/адс.Н<sub>2</sub>О.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности металлического бериллия до и после радиационно-термической обработки в водной среде при температурах 473÷773К при воздействии гамма-квантов. Показано, что радиационно-термическая модификация рельефа поверхности бериллия сопровождается формированием оксидных структур, дефектность, которых определяется температурой и временем облучения. По спектрам отражения прослежено формирование оксидных слоев в зависимости от времени облучения и установлена неоднородность их структур. Выявлено, что радиационное окисление протекает в двух стадиях и приводит к уменьшению поверхностной электропроводимости бериллия на  $\sim 2$  порядка.

Исследования методом ИК-отражательно-абсорбционной спектроскопии кинетики радиационно-термического окисления бериллия в водяных парах и накопления молекулярного водорода в системе Ве/адс.Н<sub>2</sub>О при температурах 473÷673К показали, что окисление происходит по параболическому закону и контролируется диффузией атомов бериллия и/или кислорода через пассивирующий оксидный слой. В формировании оксидного слоя активно участвует поверхностно-адсорбированный молекулярный кислород  $\pi-O_2$ .

С увеличением температуры от 473 до 673К концентрация молекулярного водорода в системе Ве/адс.Н<sub>2</sub>О увеличивается почти на порядок.

Выявлено, что кинетика накопления молекулярного водорода характеризуется наличием двух линейных областей и наблюдается скачкообразное изменение скорости образования молекулярного водорода. С ростом температуры от 473 до 673К скорость

образования молекулярного водорода увеличивается в  $\sim 16$  раз. Константы скоростей образования водорода ( $H_2$ ) экспоненциально зависят от температуры, а энергии активации процесса составляют  $E_a = 12$  и  $34$  Дж/моль.

На основе сравнительного анализа логарифмической зависимости поверхностного удельного сопротивления от поглощенной дозы гамма облучения ( $\lg p \sim f(\Phi_\gamma)$ ) для термического и радиационно-термического окисления Ве подтверждена стимулирующая роль радиации в процессе окисления. На основе этой зависимости установлено, что процесс окисления протекает в две стадии. Изучена ВАХ радиационно-термически окисленных образцов бериллия и выявлена тенденция отклонения от омического закона в зависимости от времени его контакта с водой, что связано с образованием оксидного слоя на поверхности Ве с различной толщиной.

**В пятой главе** представлены результаты исследований радиационно-стимулированных процессов адсорбции, радиолиза и гидрирования на поверхности бериллия и алюминия в контакте с н-гексаном. Изучены закономерности радиационно-стимулированной адсорбции н-гексана на поверхности алюминия и бериллия при комнатной температуре. Установлено, что при действии  $\gamma$ -квантов центры адсорбции н-гексана на поверхности алюминия и бериллия при комнатной температуре возникают по молекулярным и диссоциативным механизмам. Исследована кинетика адсорбции н-гексана в системах Al (Ве)–н-гексан, в области поглощенных доз  $5 \leq \Phi_\gamma \leq 50$  кГр, обнаружена его активированная диссоциативная хемосорбция, сопровождающаяся образованием алюминий(бериллий) алкилов и поверхностных гидридов. Предложен возможный механизм процесса.

Установлено, что облучение гетеросистем алюминий(бериллий)–н-гексан  $\gamma$ -квантами в области поглощенной дозы  $5 < \Phi_\gamma \leq 50$  кГр приводит к радиационно-химическому разложению н- $C_6H_{14}$ . В отличие от гомогенной фазы, радиолиз н-гексана в присутствии алюминия и бериллия сопровождается образованием промежуточных продуктов разложения – поверхностных гидридов алюминия и бериллия, алюминий(бериллий) алкилов и  $\pi$ -комплексов олефинов (Рис. 8).

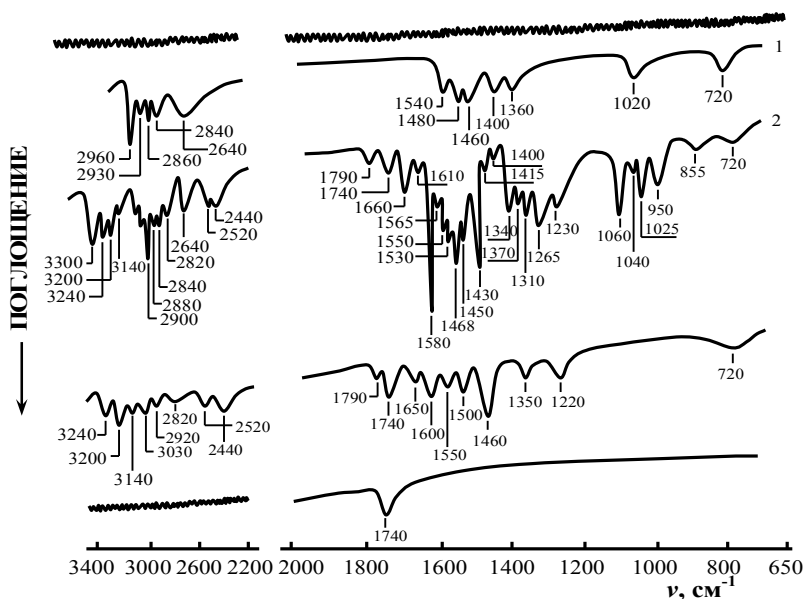


Рис.8. ИК-спектры поглощения системы Ве-н-гексан: 1- исходной, 2- 4-после  $\gamma$ -радиолиза при  $\Phi_\gamma=10$  (2) , 30(3) и 50 кГр (4).

Показано, что полный радиолиз н-гексана осуществляется при значении  $\Phi_\gamma=30\div40$ кГр, ниже которого происходит его частичное разложение, а выше - наступает стационарная область насыщения. Изучена кинетика накопления молекулярного водорода и определен его радиационно-химический выход, который составляет  $G_{\text{алс}}(\text{H}_2)=24,8$  молекул/100эВ. Выявлено, что при радиолизе н-гексана на поверхности алюминия и бериллия водород частично аккумулируется в виде гидрида Al (Ве). Установлено, что процесс радиационно-стимулированного гидрирования при комнатной температуре на поверхности алюминия, контактирующего с н-гексаном, при  $\gamma$ -облучении в области поглощенных доз от 0,5 до 120 кГр протекает в две стадии (Рис.6а, кривая 2). Переход от первой стадии ко второй происходит при дозах  $\sim 10$  кГр. Переход ко второй стадии при более высоких дозах облучения сопровождается уменьшением электропроводности алюминия в  $\sim 35$  раз и увеличением на порядок толщины образующегося гидридного слоя. АСМ – анализ этих структур показывает, что радиационное гидрирование алюминия при контакте с н-гексаном сопровождается образованием углеродных

структур. На рис.9 показаны 3d-изображения поверхности исходного (а), окисленного (б) и гидрированного (в) образцов алюминия.

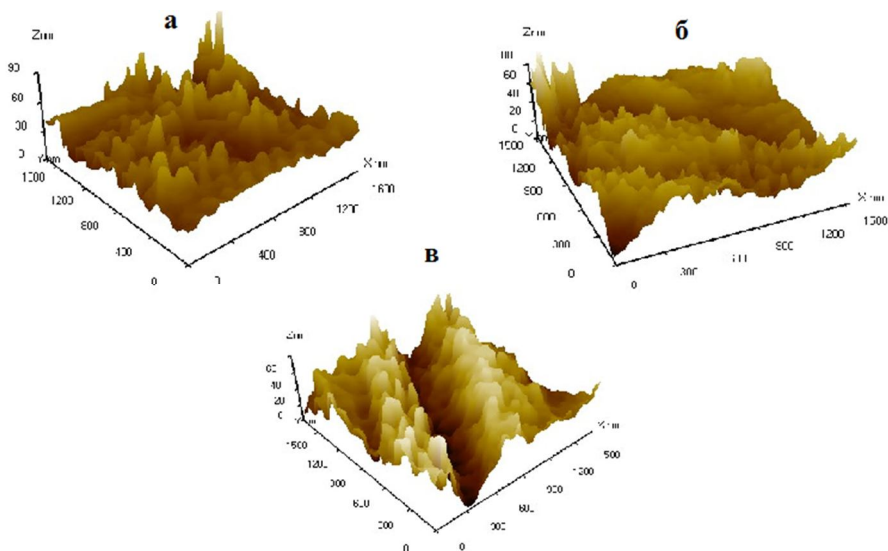


Рис.9. 3d-изображения поверхности исходного (а), окисленного (б) и гидрированного (в) образцов алюминия

Поверхность исходной пластины Al с тонкой естественной оксидной пленкой характеризуется дефектностью с высокой степенью плотности (а), окисление (б) и гидрирование (в) алюминия сопровождается изменением рельефа приповерхностного состояния. При этом в отличие от радиационного окисления поверхности Al, радиационное гидрирование сопровождается образованием углеродных трубочкоподобных наноструктур.

Изучен радиолит н-гексана в гетерогенной системе радиационно-окисленный алюминий - н-С<sub>6</sub>H<sub>14</sub> при комнатной температуре. Рассмотрено влияние наноструктурированной поверхности Al на ход процесса радиационно-химического разложения н-гексана. На основе кинетики накопления H<sub>2</sub> определены значения скоростей образования W(H<sub>2</sub>) и радиационно-химического выхода G<sub>общ.</sub>(H<sub>2</sub>) молекулярного водорода. Выявлено, что уменьшение толщины оксидных пленок на ~ 2 порядка приводит к увеличению скорости образования водорода в ~ 7 раз (от 1.1 до 7.6x10<sup>15</sup> г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>), при этом значение выхода H<sub>2</sub> увеличивается от 4.3 до

8.2 молекул/100эВ). Выявлено, что эффективное влияние поверхности на ход процесса разложения н-гексана осуществляется при значениях толщин оксидных пленок, соизмеримых со значениями свободного пробега носителей зарядов в металлах и их оксидах. Полученные результаты объяснены различием степени дефектности поверхностей радиационно-окисленных пластинок алюминия и увеличением плотности радиационно-генерированных центров, что подтверждается их АСМ – изображениями и РТЛ - измерениями.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Обнаружение в термообработанных образцах ВеО при 1250÷1750К нового дозиметрического пика при температуре 276К и изучение его основных дозиметрических параметров дает возможность рекомендовать ВеО в качестве термoluminesцентного дозиметра  $\gamma$  -ионизирующих излучений в области сравнительно низких температур и малых доз  $0,5 \leq \Phi_{\gamma} \leq 12 \text{ кГр}$ . Выявлено, что в термообработанных необлученных и  $\gamma$ -облученных образцах наблюдаются аномалии и радиационные эффекты на температурных зависимостях диэлектрических характеристик (низкочастотной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь), которые объясняются в рамках модели флуктуационной перестройки структур.

2. Показано, что термическая модификация поверхности ВеО при температурах 1250÷1750 К приводит к образованию поверхностных мод, в том числе поляритонов. Показано, что облучение  $\gamma$ -квантами дисперсного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к поглощению в области  $h\nu \leq 6\text{эВ}$ , обусловленное генерацией электронных ( $F^+$ ) и дырочных ( $V$ ) центров. Выявлена многокомпонентная структура V-центров ( $V^{\cdot}$ ,  $V^{\bar{\cdot}}$  и  $V_{\text{OH}}^{\bar{\cdot}}$ ).

3. Установлено, что под действием  $\gamma$ -квантов центры адсорбции полярных и неполярных молекул и их дейтерозамещенных на поверхности оксидов алюминия и бериллия возникают по молекулярному и диссоциативному механизмам. Выявлено, что в системах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{ВеО})/\text{адс.Н}_2\text{О}(\text{D}_2\text{О})$ ,  $\text{СН}_4(\text{CD}_4)$ , подвергнутых воздействию  $\gamma$ -квантов взаимодействие поверхностных гидроксильных и алкильных радикальных групп с катион - анионными вакансиями (или анион - катионными вакансиями) происходит парно и не зависит

от изотопического состояния этих групп. Установлено, что в радиационно-стимулированных системах  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{BeO})/\text{адс.Н}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$  свободные гидроксильные группы взаимодействуют с катионами, водородно-связанные группы - с ионизированными ( $\text{F}^+$ ,  $\text{F}^{2+}$ ,  $\text{V}^+$ ,  $\text{V}^{2+}$ ), а молекулярная вода - с нейтральными ( $\text{F}^0$ ,  $\text{V}^0$ ) и с ионизированными центрами.

4. Выявлено, что проявление эффекта малых доз в спектрокинетических закономерностях накопления радиационно-адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ ,  $\text{CH}_4(\text{CD}_4)$  и их промежуточных активных частиц на поверхности оксидов связано с изменением механизма взаимодействия их со структурными дефектами, имеющие разные электронные конфигурации.

5. Показано, что радиационное и радиационно-термическое окисление алюминия и бериллия в контакте с водой при температурах 473÷873К при воздействии гамма квантов происходит по параболическому закону и регулируется диффузией. При  $T \geq 873\text{K}$  происходит межкристаллическая газовая коррозия на поверхности алюминия, что описывается линейной зависимостью толщины оксидной пленки от времени контакта Al с водой. Установлено, что при формировании нанооксидных пленок основную роль играют поверхностные кислородсодержащие ион-радикальные группы, генерированные  $\gamma$ -облучением. Скачкообразное изменение (в ~16 раз) скорости образования молекулярного водорода и увеличение его концентрации на порядок обусловлено различием степени окисления и дефектности поверхности пластинок бериллия

6. Показано, что радиационно-стимулированная адсорбция н-гексана на поверхности алюминия и бериллия происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Показано, что в области поглощенных доз  $\Phi_\gamma = 5 \div 50$  кГр обнаруживается активированная диссоциативная хемосорбция н-гексана. Выявлено, что радиационно-химическое разложение н-гексана сопровождается образованием поверхностных алюминий (бериллий) алкилов,  $\pi$ -комплексов олефинов и гидридов. Показано, что эффективное влияние поверхности на ход процесса разложения н-гексана осуществляется при значениях толщин оксидных пленок, соизмеримых со значениями свободного пробега носителей зарядов в металлах и их оксидах.

7. Выявлено, что радиационно-стимулированное окисление алюминия в области поглощенной дозы 0,5÷150 кГр протекает в трех



стадиях, а при гидрировании – в двух стадиях. Показано, что при окислении переход от первой стадии к третьей сопровождается уменьшением электропроводности алюминия на 5 порядок. При гидрировании переход от первой стадии ко второй приводит к уменьшению электропроводности в ~35 раз. В обоих процессах толщины оксидного и гидридного слоев увеличиваются на порядок.

8. Установлено, что процессы радиационно-стимулированного окисления и гидрирования бериллия в области поглощенной дозы  $0,5 \div 150 \text{ кГр}$  протекает в двух стадиях. Показано, что при окислении переход от первой стадии ко второй сопровождается уменьшением электропроводности на ~ 2 порядка. При гидрировании переход от первой стадии ко второй приводит к уменьшению электропроводности на один порядок.

Наблюдаемые эффекты связаны конкуренцией одновременно образовавшихся поверхностных (s) и подповерхностных (г) атомов при  $\gamma$ -облучении, в результате чего создаются дополнительные поляризационные рассеивающие центры, которые приводят к скачкообразному изменению электропроводности.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих публикациях:**

1. Gadzhieva N.N. Study of peculiarities of methane adsorption and radiolysis in  $\gamma$ -alumina surface by IR-spectroscopy method / Abstracts of the third Baku international congress of energy, ecology, economy. Baku, 19-22 September, 1995, p.213

2. Гаджиева Н.Н., Гарибов А.А. Изучение адсорбции и радиолитического разложения метана на поверхности  $\gamma$  - окиси алюминия методом ИК - спектроскопии в диффузно-рассеянном свете // Журнал прикладной спектроскопии, 1998, т.65, №1, с.34-39

3. Гаджиева Н.Н. Спектроскопическое изучение радиационно – плазменно-гетерогенных превращений  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) на поверхности  $\text{BeO}$  / Сборник трудов сектора РИ АН Азербайджана «Актуальные проблемы радиационных исследований», 1999, выпуск 5, с.36-50

4. Гаджиева Н.Н. Влияние дисперсности  $\gamma$  - окиси алюминия на процессы адсорбции и радиолитического разложения метана // Известия НАНА, серии физико-математических и технических наук, 2002, в.22, №32, с.54-59

5. Гаджиева Н.Н. ИК спектроскопическое исследование радиолитического и плазмолитического разложения метана на поверхности окиси алюминия // Журнал проблемы энергетики, 2002, № 1-2, с.79-85

6. Gadzhieva N.N. Revealing of size effect in the adsorption and radiolysis processes of the methane on the surface of BeO / *Материалы докладов Харьковской научной ассамблеи «Оптика, оптоэлектроника и технология»*, Украина, Харьков, 21-26 апреля 2003, с.17-21
7. Gadzhieva N.N. Methane adsorption and plasma-assessed catalytic conversion on the surface of  $\gamma$  - alumina // *High Energy chemistry*, 2003, v.37, №31, p.38-43
8. Gadzhieva N.N. The radiation corrosion of aluminium / *Proceedings of second International Conference on “Technical and physical problems in power engineering” (TPE-2004)*. 6-8 September 2004 Tabriz – Iran, p.502-504
9. Гаджиева Н.Н. О фазовых переходах в  $\gamma$ -облученных термообработанных BeO // *MAA-nin elmi məcmuələr jurnalı*, 2004, cild 6, №1, s.160-166
10. Гаджиева Н.Н. Изучение радиационно-стимулированной адсорбции и радиолитиза воды на поверхности алюминия методом ОАС / *Доклады девятой международной конференции посвященной 50-летию КГУ «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9)*, 22-25 сентября, 2004, Кемерово, т.1, с.505-508
11. Gadzhieva N.N. Radiothermoluminescence of oxide layers being created during radiation – thermal oxidation in Al-H<sub>2</sub>O / *Abstracts of the 3d Eurasian Conference on “Nuclear science and its application”*. 5-8 October 2004, Tashkent, Uzbekistan, p.276-277
12. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А. Изучение радиационно-стимулированной адсорбции и радиолитиза воды на поверхности алюминия методом ОАС // *Известия НАНА, серии физико-математических технических наук*, 2004, №5, с.120-125
13. Gadzhieva N.N. Thermoluminescence of gamma – irradiated beryllium oxide / *Proceedings 8<sup>th</sup> Baku International “Energy, ecology, economy” congress in association with UNESCO and Urmia University*. Iran, Baku 1-3 June 2005, p.600-602
14. Гаджиева Н.Н. Исследование радиационных дефектов в оксиде алюминия по спектрам диффузного отражения / *Сборник трудов международной конференции «Физика 2005», посвященной 60-летию ИФ НАН*. 7-9 июня, 2005, Баку, Азербайджан, №52, с.201-204
15. Gadzhieva N.N. Effect of heat treatment in the range 1250-1750K on the radiothermoluminescence of BeO // *Journal Inorganic materials*, 2005, v.41, №8, p.827-829

16. Gadzhieva N.N. Oxidation and accumulation of  $H_2$  in the aluminum water system under the radiation-thermal action // Journal of applied spectroscopy, 2005, №4, v.72, p.471-477

17. Hacıyeva N.N., Məhərrəmov A.M. Termoluminesentqamma-doziometrik materialın alınması üsulu // Patent № 20050032, 28.04.2006

18. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А., Исмаилов Ш.С. Исследование радиационного окисления алюминия в системе алюминий-вода методами электропроводности и инфракрасной спектроскопии / Труды 17-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 4-9 сентября, 2006, Алушта, Крым, с.329-330

19. Гаджиева Н.Н. Особенности радиотермолюминесценции  $\gamma$ -оксида алюминия / Труды 17-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 4-9 сентября, 2006, Алушта, Крым, с.51-52

20. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А. Особенности радиационно-стимулированной адсорбции  $n$ -гексана на поверхности алюминия // Журнал физическая химия, 2007, т.81, №5, с.915-918

21. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н. Низкотемпературная радиационная адсорбция  $n$ -гексана на поверхности алюминия / Труды докладов Международной конференции «Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах» посвященная 100-летию со дня рождения академика Б.Г. Лазарева. 20-22 июня, 2006, Харьков, Украина, с.285-286

22. Гаджиева Н.Н. Радиационное окисление алюминия в контакте с водой // Журнал защита металлов, 2007, т.43, №4, с.413-417

23. Гаджиева Н.Н. Особенности радиационно-стимулированной адсорбции простых молекул на поверхности дисперсных оксидов в области малых доз / Тезисы докладов 18-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23-28 сентября, 2007, т.4, с.396

24. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н. Радиационно-стимулированное гидрирование поверхности алюминия в контакте с  $n$ -гексаном // Журнал физика и химия обработки материалов, 2007, №6, с.27-31

25. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А., Исмаилов Ш.С. Исследование радиационного окисления алюминия в системе алюминий-вода методами электропроводности и инфракрасной спектроскопии // Журнал вопросы атомной науки и техники (ВАНТ) серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (91), 2007, №6, с.36-39

26. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А. Спектроскопическое исследование радиационной очистки воды, загрязненной углеводородами / Abstract the third International Conference Ecological Chemistry, 20-21 may 2005, Chisinau, Republic of Moldova, pp.94-95

27. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н. Радиационно-стимулированное гидрирование алюминия в контакте с н-гексаном // Материалы X Международной Конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах», (ФХП-10), Кемерово, 10-12 октября, 2007, т.1, с.26-28

28. Гаджиева Н.Н. Радиационно-химическое превращение н-гексана на поверхности алюминия / Материалы X Международной Конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах». (ФХП-10), Кемерово, 10-12 октября, 2007, т.1, с.23-25

29. Гаджиева Н.Н. Влияние наноструктурированной поверхности алюминия на процессы радиолитического разложения н-гексана / АМЕА Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nüvə enerjisinin dinc məsələlərlə istifadəsi perspektivləri” Beynəlxalq konfransın materialları. 3-4 noyabr, 2009, Bakı, s.50-52

30. Gadzhieva N.N. A study of the radiation –chemical transformation of n-hexane on the surface of aluminum // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, v.8, №4, p.785-790

31. Гаджиева Н.Н. Закономерности радиационного окисления поверхности алюминия, контактирующего с водой // Журнал физика и химия обработки материалов, 2010, №3, с.34-38

32. Гаджиева Н.Н., Гарибов А.А., Нурмамедова Ф.Н. Термическое окисление бериллия в контакте с водой // АМЕА-nın Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, 2010, №2, s.45-47

33. Gadzhieva N.N. Effect of nanostructural surface of radiation – oxidized aluminum on radiolytic processes in n-hexane // Protection of metals and Physical chemistry of surface, 2010, v.46, №2, p.222-226

34. Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н. Окисление и накопление молекулярного водорода в системе бериллий-вода при радиационно-термическом воздействии / Тезисы 8-й Международной конференции «Ядерной и радиационной физике». 20-23 сентября 2011, Алматы, Казахстан, с.81

35. Гаджиева Н.Н. Исследование процесса формирования оксидных наноструктур на поверхности алюминия при радиационном воздействии / Тезисы 8-й Международной конференции «Ядерная и радиационная физика», 20-23 сентября, 2011, Алматы, Казахстан, с.60

36. Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н., Алиев С.М. Кинетика накопления молекулярного водорода в системе бериллий – вода при радиационно – термическом воздействии / Материалы 5-й Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий», Москва, 2012, с.5-7

37. Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н. Радиационное окисление бериллия в воде // Журнал физической химии, 2012, т.86, №9, с.1599-1604

38. Gadzhieva N.N., Nurmamedova F.N. Oxidation and accumulation of molecular hydrogen in beryllium water system upon radiation – thermal treatment // Protection of metals and physical chemistry of surface, 2012, v.48, №4, p.419-423

39. Гаджиева Н.Н., Гарибов А.А., Нурмамедова Ф.Н., Исмаилов Ш.С. Микроскопическое исследование поверхности радиационно - термически окисленного бериллия // Журнал вопросы атомной науки и техники, 2012, №5(81), с.21-26

40. Gadzhieva N.N., Garibov A.A., Nurmamedova F.N. Effect of the surface of beryllium on radiolysis water processes upon radiation thermal treatment /International Conference “Nuclear Science and its application”, Samarkand, Uzbekistan, September 25-28, 2012, p.405-406

41. Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н. Электрофизические свойства поверхности радиационно-термически окисленного бериллия в водной среде / Тезисы 9-й Международной конференции «Ядерной и радиационной физике», 24-27 сентября 2013, Алматы, Казахстан, с.87-88

42. Гаджиева Н.Н. Радиационно – химическое превращение н-гексана на поверхности кремния / “AMEA Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” mövzusunda VIII konfransın tezislər məcmuəsi. 20-21 noyabr 2013, Bakı, Azərbaycan, s.32-33

43. Gadzhieva N.N., Garibov A.A., IsmailovSh.S., Nurmamedova F.N. The electrophysical properties of the surface of radiation. Thermal oxidized beryllium in water medium // International Journal of Materials Science and Applications, 2014, v.3, №6-1, p.16-19

44. Gadzhieva N.N. An IR spectroscopy study of the radiation chemical transformation of n-hexane on the silicon surface // Russian Journal Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2014, v.50, №4, p.460-465

45. Gadzhieva N.N. An IR spectroscopic study of the radiation-stimulated adsorption of n-hexane on the silicon surface // Australian Journal of technical and natural sciences, 2014, v.4, №7-8, p.111-115

46. Gadzhieva N.N. Radiation – stimulated adsorption of n-hexane on of silicon / Proceedings of VII Eurasian conference “Nuclear science and its application”. October, 2014, Baku, Azerbaijan, p.213-214

47. Gadzhieva N.N. Infrared spectroscopy study of radiation-chemical transformation of n-hexane on a beryllium surface // J.optics and spectroscopy,2017,v.123,№1,p.21-25

48. Gadzhieva N.N. Infrared spectroscopy study of radiation-induced adsorption of n-hexane on a beryllium surface // J.optics and spectroscopy,2017,v.123,№1,p.26-29

49. Gadzhieva N.N.,MagerramovA.M.Radiothermoluminescence of oxides nanostructures on surfaces of radiation-oxidized aluminum and beryllium.// J.optics and spectroscopy,2018,v.124,№3,p.323-327

50. Gadzhieva N.N.Optical properties of the surface of radiation-thermally oxidized aluminum and beryllium //Journal of Radiation Researches, 2017, v.4, №1,p.68-74

51. Gadzhieva N.N. Features of radiation-stimulated hydrogenation of an aluminum surface //Journal of Surface Investigation:X-ray,Synchrotron and Neutron Techniques,2018,v.12,№3,p.516-519

52. Gadzhieva N.N. Study of Formation of Oxide Nanostructures on the Surface of Radiation-oxidated Aluminum // Journal Materials Science:Materials Review (MS:MR),2018,v.1,issue 1,p.1-6

53. Gadzhieva N.N.Radiation and thermal effects in beryllium and aluminum oxides.Baku,Mutaryim,2018,91 p.

54. Гаджиева Н.Н.,Нурмамедова Ф.Н. Радиационно- термическое окисление в системе бериллий-вода/Материалы международной научной конференции «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики.СГУ,24-25 мая 2018,Сумгаит,Азербайджан

55. Гаджиева Н.Н. Об особенностях радиотермо- и фотолюминесценции  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Материалы международной научной конференции «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики.СГУ,24-25 мая 2018,Сумгаит,Азербайджан

56. Gadzhieva N.N.Infrared Spectroscopy of Radiation-Stimulated Processes of Adsorption, Radiolysis andHydrogenationon the Surfaceof Metals in Contact with Hydrocarbons.In book «Spectroscopy-Principles,Advantes and Applicaions», 2018, 22p.

DOI:<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80431>

57. Gadzhieva N.N.Formation of oxide nanostructures of surface of radiation-oxidated aluminum/Book of abstracts LXVIII International Conference «NUCLEUS 2018»July 2-6,2018,Voronezh,Russia, p.95-96

58. Gadzhieva N.N. Peculiarities of radiation oxidation of aluminum surface in contact with water // Problems of atomic science and technology, 2018, v. 117, №5, p. 45-49

**NÜŞABƏ NÜBARƏK qızı HACIYEVA**

**METAL VƏ ONLARIN OKSIDLƏRİNİN SƏTHİNDƏ  
RADİASİYA-STİMULLAŞDIRILMIŞ HETEROGEN  
PROSESLƏRİN SPEKTROSKOPİYASI**

**XÜLASƏ**

Dissertasiya işi oksidlərdə radiasiya və termik effektlərin mexanizminin spektroskopik öyrənilməsinə, su və karbohidrogenlərlə təmasda Be, Al metallarının və onların oksidlərinin ( $\text{BeO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) səthində adsorbsiya, radioliz, oksidləşmə və hidridləşmə proseslərinin spektrokinetik qanunauyğunluqlarının aşkarlanmasına, bu proseslərdə aralıq səthi-aktiv zərrəciklərin və səthyanı halların rolunun müəyyən olunmasına həsr olunmuşdur.  $\text{BeO}$ -nun quruluşunun fluktasiyalı yenidən qurulması modeli çərçivəsində izah olunan spektrolüminessent və dielektrik xassələrinin temperatur asılılıqlarında radiasiya termik effektlər və anomaliyalar müəyyən edilmişdir.  $\text{BeO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -n səthində radiasiya-adsorbsiya olunmuş  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  və onların deyteroəvəzedicilərinin toplanmasının spektrokinetik qanunauyğunluqları əsasında kiçik doza və izotopik effektlər aşkar edilmişdir. Müşahidə olunan kiçik doza effekti müxtəlif elektron konfigurasiyasına malik struktur defektlərlə adsorbsiya olunmuş molekullar və onların aralıq aktiv zərrəciklərinin qarşılıqlı təsir mexanizminin dəyişməsi ilə bağlıdır. Aliminium və berilliumun  $0.5\div 150$  kQr udulma dozası oblastında radiasiya-stimullaşdırılmış oksidləşmə və hidridləşmə prosesləri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, metalların səthində nanooksid və nanohidrid təbəqələrinin formalaşması zamanı  $\gamma$ -şüalanma ilə generasiya olunmuş ion-radikal qrupları olan səthi oksigen və hidrogen əsas rol oynayır. Aşkar edilmişdir ki, radiasiya-oksidləşməsi və hidridləşməsi prosesləri çoxmərhləli xarakter daşıyır. Al və Be-un su ilə təmasda  $473\div 873\text{K}$  temperatur oblastında radiasiya və radiasiya-termik stimullaşdırılmış oksidləşməsi öyrənilmiş, oksidləşmənin mexanizmi təyin edilmiş və metalların oksidləşməsi zamanı radiasiyanın stimullaşdırıcı rolu aşkar edilmişdir.

Al və Be-un səthində n-heksanın molekulyar və dissosiativ mexanizmlərlə baş verən radiasiya-stimullaşdırıcı adsorbsiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, n-heksanın radiasiya-kimyəvi parçalanması səthi Al (Be) alkillərinin,  $\pi$ -kompleks olefinlərin və hidridlərin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur.



**GADZHIEVA NUSHABA NUBARAK**

**SPECTROSCOPY OF RADIATION-STIMULATED  
HETEROGENEOUS PROCESSES ON THE SURFACE OF  
METALS AND THEIR OXIDES**

**ABSTRACT**

The dissertation work is devoted to the spectroscopic study of the mechanism of radiation and thermal effects in oxides, the detection of the spectrokinetic regularities of adsorption, radiolysis, oxidation and hydrogenation on the surface of Be, Al metals and their oxides (BeO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in contact with water and hydrocarbons (methane, n - hexane), the establishment of the roles of intermediate surface-active particles and the near-surface state in these processes. It has been defined radiation, thermal effects and anomalies in the temperature dependences of the spectro-luminescent and dielectric characteristics of BeO, which are explained in the framework of the model of fluctuation reconstruction of structures. Effects of small doses and isotopic changes are determined in the spectrokinetic regularities of the accumulation of radiation-adsorbed H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> molecules and their deuterium substitution on the surface of BeO,  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The observed effect of small doses is associated with a change in the mechanism of interaction between adsorbed molecules and their intermediate active particles with structural defects that have different electronic configurations. The processes of radiation - stimulated oxidation and hydrogenation of aluminum and beryllium have been studied in the absorbed dose range of 0.5÷150 kGy. It is established that, surface oxygen and hydrogen, containing ion-radical groups, generated by  $\gamma$ -irradiation, play the main role in the formation of nano-oxide and nanohydride films on the surface of metals. It has been defined that the processes of radiation oxidation and hydrogenation have a multi-stage nature. It has been studied radiation and radiation-thermally stimulated oxidation of aluminum and beryllium in contact with water at temperatures of 473÷873K, established oxidation mechanisms, and revealed the stimulating role of radiation in the oxidation of metals.

The radiation- stimulated adsorption of n-hexane on the surface of Al and Be, which occurs by molecular and dissociative mechanisms has been studied. It has been revealed that the radiation-chemical decomposition of n-hexane is accompanied by the formation of surface aluminum (beryllium) alkyls,  $\pi$ -complexes of olefins and hydrides.

Avtoreferat AMEA-nın kompüter mərkəzində yığılmışdır.  
Ünvan: Hüseyn Cavid prospekti 115



**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
RADİASİYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**NÜŞABƏ NÜBARƏK qızı HACIYEVA**

**METAL VƏ ONLARIN OKSİDLƏRİNİN SƏTHİNDƏ RADİASİYA-  
STİMULLAŞDIRILMIŞ HETEROGEN PROSESLƏRİN  
SPEKTROSKOPİYASI**

**2225.01 – Radiasiya materialşünaslığı**

**2209.01 - Optika**

**Fizika üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiyanın**

**AVTOREFERATI**

**BAKI-2018**