

PACS: 61.80.Hg, 78.70.Nx

İONLAŞDIRICI ŞÜALANMANIN TƏSİRİ İLƏ NANO-SiO₂ BİRLƏŞMƏSİNDƏ YARANAN DEFEKT HALLARININ SPEKTROSKOPIYASI

R.N.MEHDİYEVƏ

*AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143, B.Vahabzadə 9, Bakı, Azərbaycan
ravan.m.n@rambler.ru*

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: infraqırmızı spektroskopiya, radiasiya defekti, elektron paramaqnit rezonans, relaksasiya müddəti, ionlaşdırıcı şüalanma

REFERAT

Təqdim olunan işdə xüsusi səth sahəsi 160m² olan 20nm ölçülü hissəciklərdən ibarət SiO₂ birləşməsi ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə yaranan defekt hallarının öyrənilməsi məqsədi ilə Co-60 mənbəyi vasitəsi ilə otaq temperaturunda 25kQr, 50kQr, 75kQr, 100kQr və 200kQr kimi müxtəlif dozalarda qamma şüalarla şüalandırılmışdır. Şüalanmamış və müvafiq dozalarda şüalandırılmış nano-SiO₂ nümunələri İQ spektroskopiya metodu ilə fəza tezliyinin 400-4000sm⁻¹ diapozonunda tədqiq edilmiş və şüalanma nəticəsində yeni beş pikin meydana gəldiyi məlum olmuşdur. İşdə həmçinin ilkin və müxtəlif müddətlərdə neytron selinin təsirinə məruz qalmış nano-SiO₂ birləşməsinin “Elektron Paramaqnit Rezonans” (EPR) spektrlərinin müqayisəli analizləri aparılmışdır. Müqayisəli EPR analizindən nano-SiO₂ birləşməsində orbiti tərk etmiş elektronların sayının 4 dəfə artması məlum olmuşdur.

GİRİŞ

Nano-SiO₂ birləşməsi aqressiv mühitə kifayət qədər davamlı qeyri-üzvi maddə olmaqla yanaşı, həmçinin böyük (160 m²/q) xüsusi səth sahəsinə malikdir [1,2]. Bütün bunlarla yanaşı nano-SiO₂ birləşməsinin üçölçülü fəza strukturunun möhkəmliyi onun tətbiq sahəsinin genişlənməsinə səbəb olur [3,4]. Nano-SiO₂ birləşməsində mümkün üçölçülü fəza quruluşu onlarda yüksək diffuziya qabiliyyətinin olmasını təmin edir və nəticədə bu birləşmələrin yüksək həssaslığa malik sensor texnologiyasında tətbiqi daha real olur. Bundan əlavə nano-SiO₂ birləşməsi karbon pastasına əlavə edilərək onu daha yaxşı elektrod edə bilər. Həmçinin karbon pastasında istifadə olunan nano-SiO₂ birləşməsi onun elektrod kimi mexaniki xassələrini də artırır [5, 6].

Maddənin xassələrinin nano-miqyasda mənimlənməsinə yeni yanaşma olan nanotexnologiya bir neçə molekul ölçüsü tərtibində olan maddədə xüsusi xassələrin meydana çıxmasına imkan yaradır. SiO₂ reaktor materialı kimi praktikada

geniş tətbiq olunduğundan ionlaşdırıcı şüalanmanın onun xassələrinə təsiri böyük maraq kəsb edir. Müxtəlif modifikasiyalı nano-SiO₂ birləşməsi böyük xüsusi səth sahəsinə malik olduğundan onun daxil olduğu sistemlərin xassələri mikron tərtibli SiO₂ tərkibli sistemlərin xassələrindən kəskin fərqlənir. Məhz bu səbəbdən nano-SiO₂ birləşməsi sənayenin müxtəlif sahələrində (yüksək həssaslığa malik sensor texnologiyasında) və həmçinin tibbdə (biosensor tətbiqi) geniş tətbiq olunur [7,8]. Nano-SiO₂ birləşməsinin radiasiyaya davamlılığının öyrənilməsi məqsədilə nano-SiO₂ birləşməsi infraqırmızı oblastda şüalanmadan əvvəl və sonra tədqiq edilmişdir.

Məlumdur ki, infraqırmızı spektrometriyadan materialın tərkibində olan qatışıqları müəyyənləşdirmək və seçilmiş nümunənin strukturunu analiz etmək üçün istifadə olunur. SiO₂ birləşməsi üzərində bu günə qədər kifayət qədər təcrübələr aparılmışdır və alınmış nəticələr müvafiq elmi əsərlər şəklində dərc edilmişdir [9,10,11]. Lakin hal-hazırda nanotexnologiya sürətlə inkişaf edir və nano ölçülü SiO₂ birləşməsi müasir elmi tədqiqat-

çıların diqqət mərkəzindədir. Tədqiq olunan işdə bir neçə original məqalələrdən sitat gətirilərək nano-SiO₂ birləşməsinin qamma şüalanmadan öncə və sonra struktur analizləri aparılmışdır. İQ spektrlərin təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, şüalanmamış nümunədə dörd pik mövcud olduğu halda, 200kQr şüalanmış nümunədə doqquz pik müşahidə olunur. Şüalanmamış nümunədə mövcud dörd pik və şüalandırılmış nümunədə yaranmış əlavə beş pik, təqdim olunan məqalədə ətraflı izah edilmişdir.

EPR tədqiqatları üçün təqdim olunan nano-materialın xüsusi səth sahəsi 160m²/q, ölçüləri 20nm və təmizliyi 99,5%-dir və istifadə olunan nümunənin bir sıra parametrləri öncəki tədqiqatlardan öyrənilmişdir [1-3]. Nümunələr Sloveniyanın Lyublyana şəhərində Jozef Stefan İnstitutunun “Reaktor Mərkəzində” TRIGA Mark II yüngül su (light water pool type reactor) tipli tədqiqat reaktorunda mərkəzi (kanal A1) kanalda 2·10¹³n/sm²san sel sıxlığına malik neytron seli ilə tam güc rejmində (250kVt) şüalandırılmışdır. Qeyd edək ki, bu kanalda tam güc rejmində mövcud neytron selinin parametrləri termal neytronlar üçün 5.107·10¹²n/sm²san (1±0.0008, E_n<625eV), epitermal neytronlar üçün 6.502·10¹²n/sm²san (1±0.0008, E_n~625eV÷0.1MeV), sürətli neytronlar üçün 7.585x10¹²n/sm²san (1±0.0007, E_n>0.1MeV) və nəhayət bütün neytronlar üçün mərkəzi kanalda sel sıxlığı 1.920x10¹³n/sm²san (1±0.0005) kimidir [4,5]. Beləliklə mərkəzi kanalda neytronların orta enerjisi təqribən epitermal neytronların enerjisinə (E_n~625eV÷0.1MeV) uyğun gəlir. İlkin və müxtəlif müddətlərdə (kəsilməz olaraq 5, 10, 15 və 20 saat) şüalandırılmış nümunələrin elektron paramaqnit rezonans (EPR) tədqiqi Sloveniyanın Lyublyana şəhərində Jozef Stefan İnstitutunun “Condensed Matter Physics F5” lobaratoriyasında “Bruker ELEXSYS E500 EPR spectrometer with high-Q resonator” cihazında tam (5000G) və seçilmiş (100G) aralıqlarda müxtəlif güc (2mVt÷20mVt) rejimlərində ölçülmüşdür.

SiO₂ birləşməsi kristallik və amorf şəkildə təbiətdə geniş yayılmışdır və müxtəlif tip tətbiq sahələrinə malikdir. Belə ki, bu birləşmələr elektronika və texnologiyada xüsusən, kosmik elektronika və nüvə texnologiyalarında çox geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Beləliklə, təqdim olunan işdə is-

tifadə olunan nano-SiO₂ birləşməsi hal-hazırda mikro ölçülərdə nüvə və kosmik elektronikada çox geniş tətbiq olunur və onların gələcəkdə tətbiq sahələrinin nano səviyyədə olması qaçılmazdır. Məhz buna görə də neytron şüalanmanın təsirinə məruz qalmış bu birləşmələrin elektron paramaqnit rezonans (EPR) spektrləri araşdırılmış, təsir nəticəsində əmələ gəlmiş lokal defektlər müəyyənləşdirilmişdir. İonlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında bu lokal defektlər tərəfindən tutulan elektronlar nanobirləşmənin elektrofiziki və fiziki xassələrində kəskin dəyişikliklər yaratdığından bu tədqiqatların aparılması çox aktualdır.

Tədqiqat işində əsas məqsəd yüksək təmizliyə malik nano-SiO₂ birləşməsinin strukturunda neytron selinin təsiri ilə yaranan defektləri müəyyənləşdirmək, qiymətləndirmək və səciyyələndirmək olduğundan əsasən neytronun təsiri nəticəsində yaranmış defektlərdə lokallaşan elektronlar nəzərdən keçirilmişdir.. Bundan əlavə, EPR spektrlərinin tədqiqi ilə, həmçinin nano SiO₂ tozunun atom modelinə əsasən E_s' nöqtəvi defektlərinin atomar təbiətini izah etməyə çalışmışıq. Ümumiyyətlə atom miqyasında nöqtəvi defekt modellərinin əsas xüsusiyyətləri EPR spektrlərinin tədqiqi ilə öyrənilir və alınmış nəticələr təcrübi və ya nəzəri əldə edilən digər spektroskopik nəticələr ilə müqayisə olunur. [15]. EPR tədqiqatları bu defektləri atom miqyasında qiymətləndirməyə imkan verir və qeyd edilən sərbəst elektronların dalğa funksiyası ilə qarşılıqlı təsirini (digər sərbəst elektron və nüvələr) əhatə edir. Beləliklə, qonşu atomların yalnız şəklini çəkmək deyil, həmçinin nümunə daxilində kristal sahədə paramaqnit qarşılıqlı təsir mərkəzlərini müşahidə etmək imkanı verir. EPR prinsipləri və tətbiqləri haqqında nəzəri və texniki məlumatları ətraflı olaraq bir çox kitab və məqalələrdə tapmaq olar [16-22]. Təqdim olunan işdə müxtəlif müddətlərdə neytron selinin təsirinə məruz qalmış nanobirləşmənin EPR spektrləri ətraflı nəzərdən keçirilmişdir.

TƏCRÜBƏ

Tədqiqatda xüsusi səth sahəsi 160m² olan 20nm ölçülü hissəciklərdən ibarət toz halında nano-SiO₂ birləşməsindən istifadə olunmuşdur [1,2]. Tədqiqat AMEA-nın Radiasiya Problemləri

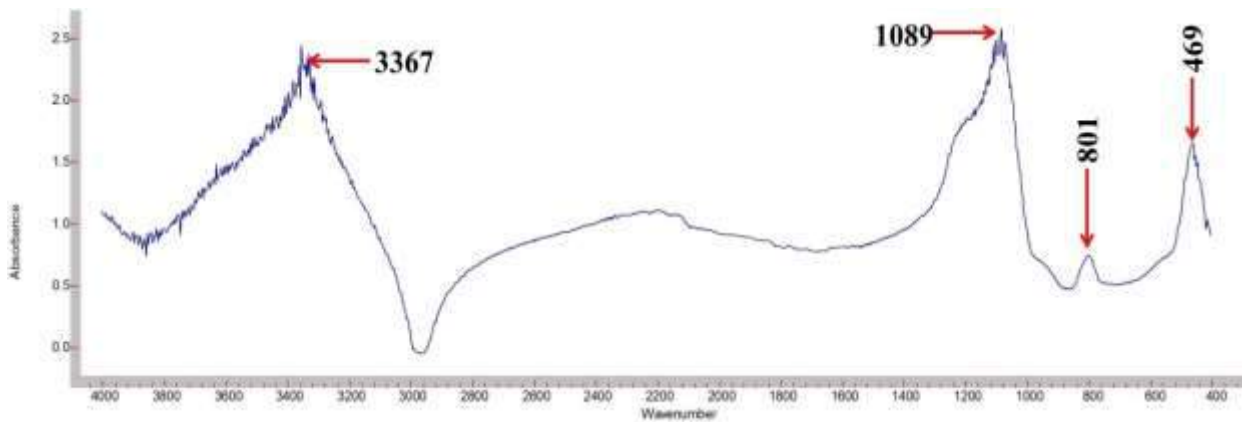
İnstitutunun “Şüalanma mərkəzində” 27rad/san aktivliyə malik Co-60 mənbəyi ilə otaq temperaturunda şüalandırılmış nümunələr üzərində aparılmışdır. Nümunələr 25kQr, 50kQr, 75kQr, 100kQr və 200kQr kimi müxtəlif dozalarda şüalandırılmışdır. İQ təcrübəsi üçün şüalandırılmış və şüalanmamış nümunələr KBr (1:100) birləşməsi ilə bərk qatışıq halında diametri 7mm, hündürlüyü 1mm olan silindir formasında presformanın köməyiylə 0,5kN/sm² təsyaqdə presləmə yolu ilə hazırlanmışdır. Şüalanmamış və müvafiq dozalarda şüalandırılmış nano-SiO₂ nümunələrinin infraqırmızı spektrləri “Varian 640 FT-IR” cihazında dalğa ədədinin (fəza tezliyinin) 400÷4000sm⁻¹ diapozonunda çəkilmişdir. Digər tərəfdən, ilkin və neytron şüalanmadan sonrakı halda “elektron spin rezonansı” (ESR və ya EPR) nəzərdən keçirilmişdir. Təcrübələr zamanı istifadə olunan nümunələr Sloveniyanın Lyublyana şəhərində Jozef Stefan İnstitutunun “Reaktor Mərkəzində” TRIGA Mark II yüngül su (light water pool type reactor) tipli tədqiqat reaktorunda mərkəzi (kanal A1) kanalda 2x10¹³n/sm²san sel sıxlığına malik neytron seli ilə tam güc rejmində (250kVt) şüalandırılmışdır. Nano-SiO₂ birləşməsi toz halında xüsusi şəraitdə alüminium konteynerlərə doldurularaq reaktorun kanallarına uyğun şəkildə hazırlanıb. Hazırlanmış sınaq nümunəsi ilk olaraq beş dəqiqə şüalandırılmış və aktivlik analizləri aparılmışdır. Sonra digər 4 nümunə 4 qrupa ayrılmış və 5, 10, 15, 20 saat kimi müxtəlif müddətlərdə, hər biri ayrı-ayrılıqda kəsilməz olaraq sel sıxlığının 2x10¹³n/sm²san qiymətində mərkəzi kanalında (Kanal A1) tam güc

(250kVt) rejmində şüalandırılmışdır. Sonra nümunələr hər biri 5mq olmaqla hündürlüyü 5mm, iç diametri 2,5mm olan silindr formalı yüksək təmizliyə malik kvars borucuqlara doldurulub. İlkin və şüalanmadan sonra nümunələrin EPR analizləri “Bruker ELEXSYS E500 EPR spectrometer with high-Q resonator” cihazında 5000G genişlikdə, mərkəzi sahənin 3300G qiymətində aparılmışdır (Full sweep analysis, sweep=5000 G=0.5T at center field of 3300 G=0.33T)

MÜZAKİRƏLƏR VƏ NƏTİCƏ Şüalanmadan öncə İQ spektral analiz

Şüalanmamış nümunənin İQ spektral analizində əsas məqsəd şüalanmadan sonra yarana biləcək dəyişikliyi, yeni pikləri asanlıqla müşahidə etməkdir. Qamma şüalanmaya məruz qalmış digər nümunələrdə aparılan təcrübələrə analogi olaraq, nano-SiO₂ şüalanmamış nümunəsi üçün də ölçmələr fəza tezliyinin 400÷4000sm⁻¹ aralığında aparılmışdır. Şüalanmadan öncə alınmış spektrə nəzər salsaq görürük ki, fəza tezliyinin 400÷4000sm⁻¹ intervalında nümunədə dörd kəskin pik mövcuddur (Şəkil 1). Nümunədə mövcud olan üç pik, 469, 801 və 1089sm⁻¹ fəza tezliyininə malik piklər müxtəlif modifikasiyalı Si-O rabitələrinə uyğundur.

İnfaqırmızı spektrdə müşahidə olunan 3367sm⁻¹ fəza tezliyində malik pik nano-SiO₂ birləşməsində adsorbsiya olunan su molekullarında mövcud olan O-H rabitələrinə uyğundur.



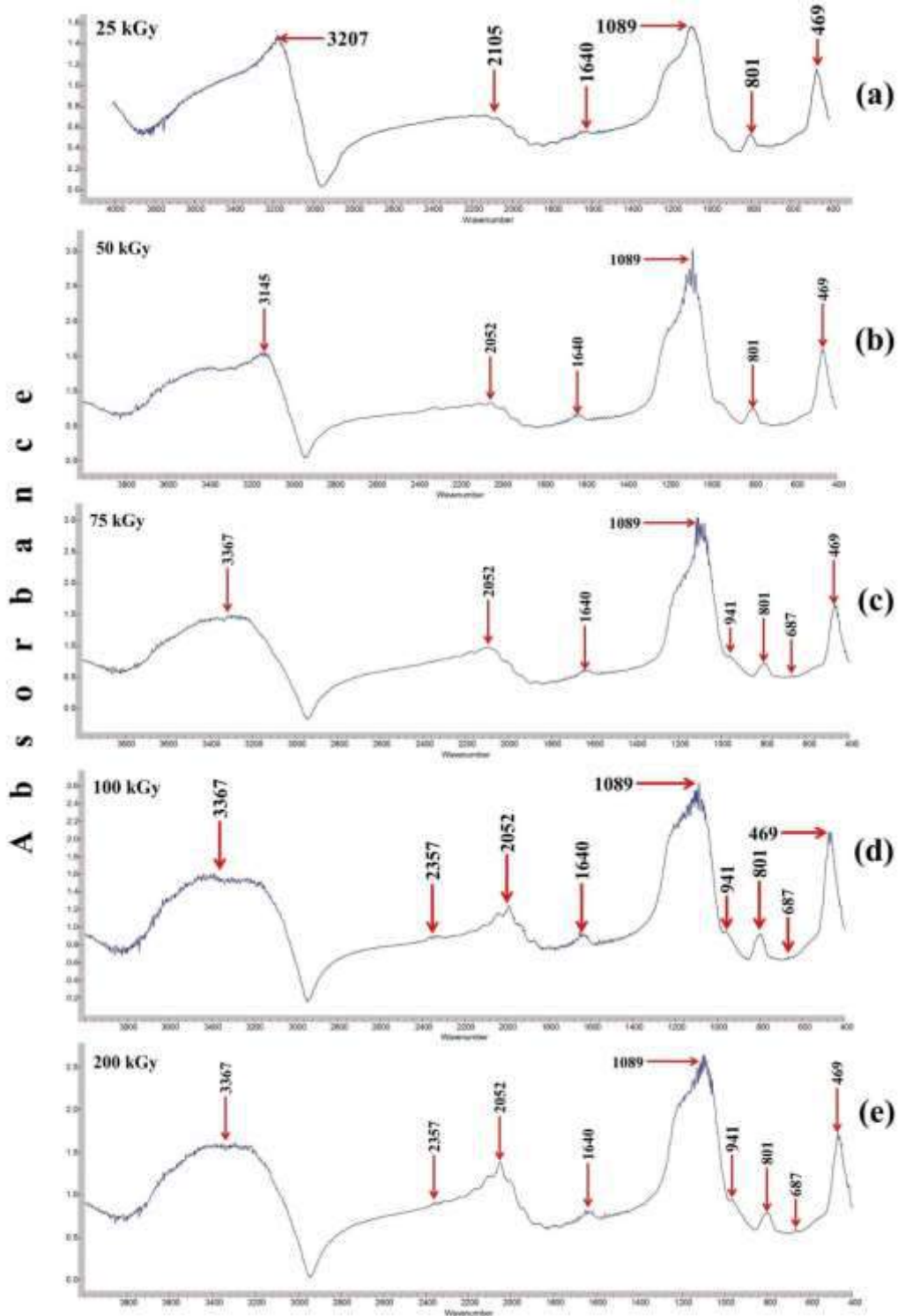
Şəkil 1

Şüalanmamış nano-SiO₂ birləşməsinin infraqırmızı spektri.

Şüalanmadan sonra İQ spektral analiz

Şüalanmadan sonra nano-SiO₂ sisteminin infraqırmızı spektrində mövcud piklərlə yanaşı

yeni piklər meydana gəlmişdir. Yaranan yeni piklərin miqdarı və kəskinlik dərəcəsi şüalanma dozasının artması ilə artır (Şəkil 2).



Şəkil 2

Müxtəlif dozalarla şüalandırılmış nano-SiO₂ birləşməsinin İQ spektrləri (a - 25kQr, b - 50kQr, c - 75kQr, d - 100kQr, e - 200kQr).

İlkin olaraq 25kQr dozalı şüalanmaya məruz qalmış nano SiO₂ birləşməsinin İQ spektrini nəzərdən keçirək (Şəkil 2a). Spekrtdən görüldüyü kimi fəza tezliyinin 2000÷2200 və 1600÷1700sm⁻¹ aralıqlarında yeni piklər formalaşmağa başlayır (şəkildə bu aralıqlar 2107 və 1640sm⁻¹ kimi qeyd edilmişdir). Fəza tezliyinin 2000÷2200sm⁻¹ aralığında formalaşan pik nümunədə Si-H birləşməsinin yaranmasını deməyə əsas verir. Yeni formalaşan fəza tezliyinin 1600÷1700sm⁻¹ aralığındakı pik isə nümunədə radiasiya defektlərinin yaranmasının ilkin mərhələsidir. Şüalanma dozasının 50kQr qiymətində çəkilmiş İQ spektr, 25kQr şüalanma dozasında çəkilən spektrə çox yaxın alınmışdır (Şəkil 2b). Lakin bu halda fəza tezliyinin 1640 və 2052sm⁻¹ qiymətlərində mövcud piklər nisbətən aşkar müşahidə olunur.

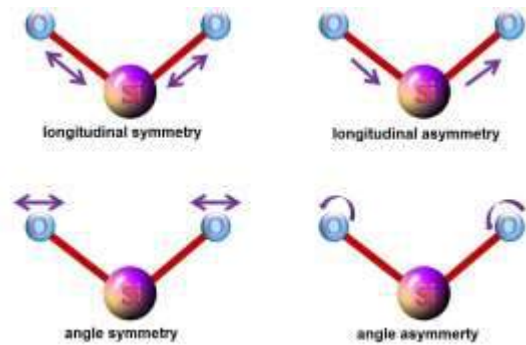
75kQr şüalandırılmış nümunənin İQ spektrində fəza tezliyinin 687 sm⁻¹ qiymətində yeni pik formalaşmağa başlayır ki, bu da yeni modifikasiyalı Si-O rabitəsini izah edir (Şəkil 2c).

Bundan əlavə İQ spektrdə fəza tezliyinin 941sm⁻¹ qiymətində də yeni pikin yarandığı müşahidə olunur və bu pik Si-OH rabitəsinə uyğundur. Bu zaman fəza tezliyinin 3367sm⁻¹ qiymətinə uyğun pikin genişlənməsi nümunədə yeni R-OH radikalının artması kimi izah oluna bilər. Nümunənin nisbətən yüksək dozalarda (100 və 200kQr) şüalanması zamanı mövcud piklər kəskin şəkildə müşahidə olunur, xüsusən fəza tezliyinin 2052sm⁻¹ qiyməti daha qabarıq pik şəklində görünür (Şəkil 2d, 2e). Bu halda belə mülahizə yürütmək olar ki, nisbətən yüksək dozalarda Si-H rabitələrinin miqdarı nümunədə artır. Bundan əlavə şüalanma dozasının 100 və 200kQr qiymətlərində fəza tezliyinin 2357sm⁻¹ qiymətində zəif pik müşahidə olunur ki, bu da Si-C birləşməsinə (və ya atmosferdən adsorbsiya olunan CO₂ qazına) uyğundur.

200kQr dozada şüalandırılmış nano-SiO₂ birləşməsinin İQ spektrində piklərin sayı digərləri ilə müqaisədə maksimumdur və bütün piklər aşkar görünür. Məhz buna görə də bu, spektrdə mövcud bütün piklərə uyğun birləşmələri qısa olaraq təhlil edək. İlk öncə infraqırmızı spektrdə müxtəlif piklərə uyğun Si-O rabitələrində vibrasiyaların tipini müəyyən edək. Belə ki, fəza tezliyinin 1089sm⁻¹ qiymətinə Si-O asimmetrik uzununa vibrasiya, fəza tezliyinin 801sm⁻¹ qiymətinə Si-O simmetrik

uzununa vibrasiya və fəza tezliyinin 469sm⁻¹ qiymətinə Si-O asimmetrik bucaq vibrasiyası uyğun gəlir [12].

Şüalanmanın nisbətən yüksək dozalarında fəza tezliyinin 687sm⁻¹ qiymətində yeni pik meydana gəlir ki, bu da Si-O rabitəsinin simmetrik bucaq vibrasiyasına uyğundur. Simmetrik və asimmetrik uzununa və bucaq simmetriyası növləri əyani olaraq Şəkil 3-də təsvir edilmişdir. Ümumiyyətlə nano-SiO₂ birləşməsinin İQ analizi zamanı şüalanmamış və şüalanmadan sonra mövcud piklərə uyğun rabitələr simvolik olaraq cədvəldə göstərilmişdir.



Şəkil 3

SiO₂ birləşməsinin simmetrik və asimmetrik uzununa və bucaq simmetriyası növlərinin əyani təsviri.

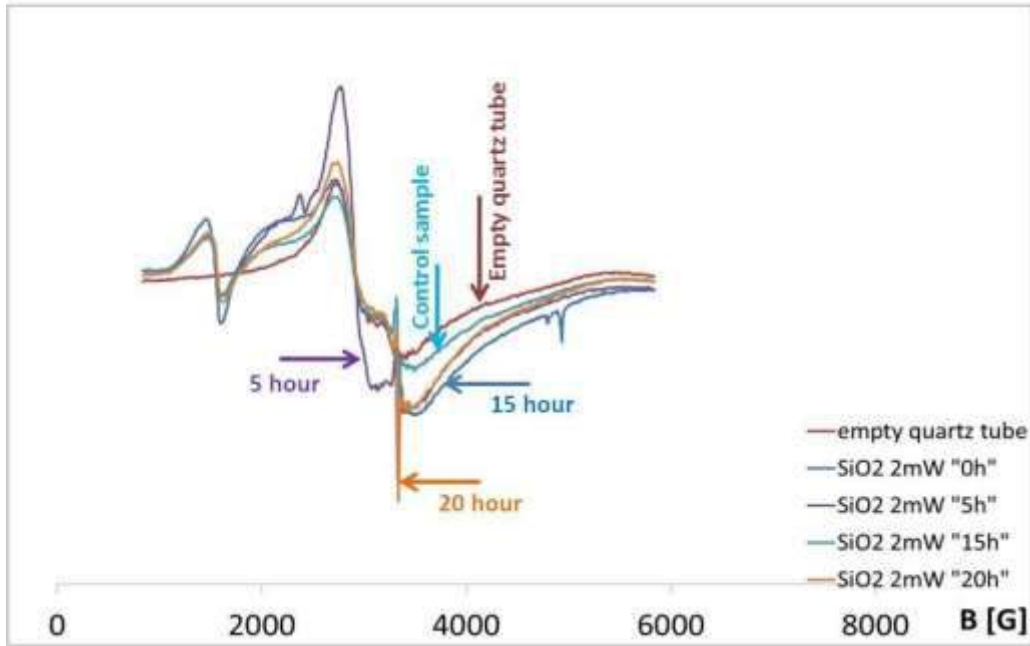
Cədvəldən də görüldüyü kimi şüalanmadan öncə nümunədə dörd pik mövcud idi, amma şüalanma nəticəsində yeni beş pik meydana gəlmişdir ki, bunların da tipi cədvəldə təsvir edilmişdir. Yaranmış yeni piklərdən ikisi (fəza tezliyinin 687 və 1640sm⁻¹ qiymətlərinə uyğun piklər) sırf Si-O rabitələrinə qamma şüalanmanın təsiri nəticəsində yaranmışdır. Digər yeni üç pik (fəza tezliyinin 941, 2052 və 2357sm⁻¹ qiymətlərinə uyğun piklər) isə nümunədə olan su və digər qatışıqlarla əlaqədardır.

Neytron selinin təsiri altında EPR tədqiqi

İlkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO₂ birləşməsinin EPR spektrləri “geniş diapozon”, “seçilmiş diapozon” və “seçilmiş diapozonda doyma həddi” kimi üç halda çəkilmişdir. İlk olaraq geniş diapozonda çəkilmiş spektrləri nəzərdən keçirək (Şəkil 4).

Nano-SiO₂ birləşməsinin İQ spektrində mövcud piklərə uyğun rabitələr.

Mövcud birləşmə	Müşahidə olunan fəza tezlikləri (sm ⁻¹)					
	Şüalanmamış	25kQr şüalanmış	50kQr şüalanmış	75kQr şüalanmış	100kQr şüalanmış	200kQr şüalanmış
Si-O bucaq assimetriyası	469	469	469	469	469	469
Si-O bucaq simmetriyası	yoxdur	yoxdur	yoxdur	687	687	687
Si-O uzununa simmetriya	801	801	801	801	801	801
Si-OH	yoxdur	yoxdur	yoxdur	941	941	941
Si-O-Si uzununa assimetriya	1089	1089	1089	1089	1089	1089
Radiasiya defekti	yoxdur	1640	1640	1640	1640	1640
Si-H	yoxdur	2105	2052	2052	2052	2052
Si-C	yoxdur	yoxdur	yoxdur	yoxdur	2357	2357
R-OH	3367	3367	3367	3367	3367	3367



Şəkil 4

Geniş aralıqda ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO₂ birləşməsinin EPR spektrləri.

Qeyd edək ki, bu diapozonda nümunələr 5000G genişlikdə, mərkəzi maqnit sahəsinin 3300G və gücün 2mVt qiymətində çəkilməmişdir. Bu halda alınan spektrləri üç hissəyə bölmək olar: birinci hissə sahənin təqribən 1200G÷1700G, ikinci hissə sahənin 1700÷2500G və üçüncü hissə sahənin 2500G÷3500G aralıqlarındadır. Aşağı sahələrdə (birinci hissə), yəni sahənin 1500G ətrafında yüksək qiymətli g-faktor (3.5÷5) müəyyən edildi ki, bunun da neytron şüalanmanın nəticəsi olması

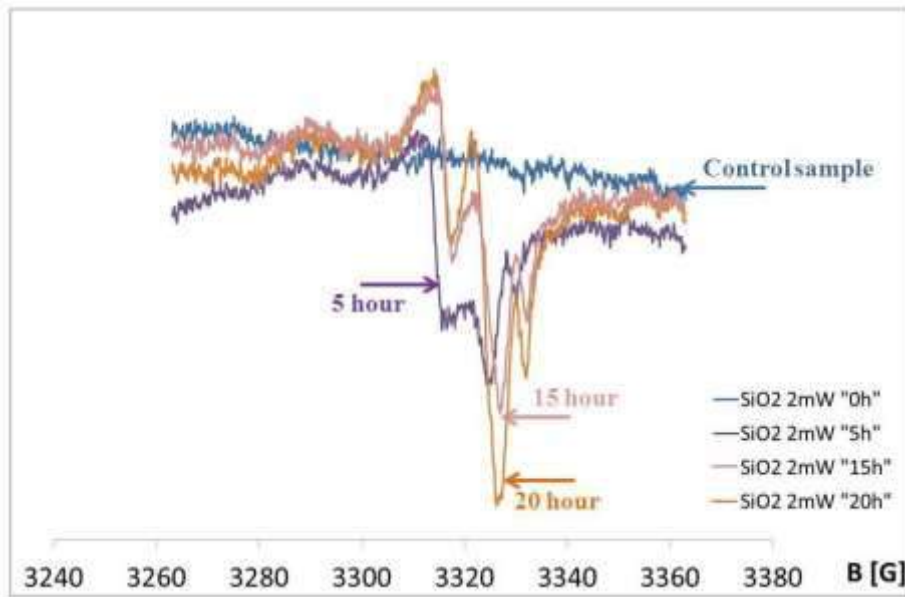
şübhəlidir. Belə ki, bu hal çox sürətlə relaksasiya olunur (orbital elektron yönəlməsi) və güman olunur ki, hər hansı keçid metalıdır və ya hər hansı digər atomda d orbitini xarakterizə edir. Sahənin 2500G qiyməti ətrafında (ikinci hissə) g-faktorunun aralıq qiyməti (2.5÷3) müəyyən edilib ki, bunun da sürətlə relaksasiya olunması (orbital elektron yönəlməsi) müşahidə olunmuşdur. Digər hala uyğun olaraq ola bilsin ki, bu hər hansı metal keçididir və ya hər hansı digər atomda d orbitini

xarakterizə edir (güman ki, bu neytron şüalanmanın nəticəsi deyil). Sahənin 3330G ətrafında (üçüncü hissə) g-faktorunun sərbəst elektrona uyğun ($g=2,002$) qiyməti tapıldı və bu halın relaksasiyası çox zəifdir. Bu hal birbaşa neytron şüalanmanın təsirinin nəticəsidir. Belə ki, spektrin eninin sabitliyi və pikin hündürlüyünün şüalanma müddətinə mütənasib olaraq artması bunu deməyə əsas verir. Alınmış bu piklərin sahələrinin müqayisəsi nəticəsində məlum olmuşdur ki, maksimum şüalanma müddətində orbiti tərk etmiş və hər hansı “tələ” vəziyyətində lokallaşmış elektronların sayı təqribən 4 dəfə artmışdır. Belə ki, bu halda alınmış spektrləri nəzərdən keçirərkən piklərin eninin təqribən eyni, lakin sahələrinin (beləliklə də hündürlüklərinin) təqribən dörd dəfə artması neytron şüalanmanın təsiri ilə nümunələrdə elektronların sayının 4 dəfə artmasını deməyə əsas verir. Neytron şüalanmanın təsiri ilə yaranmış lokal defektlər şüalanma zamanı ayrılan elektronları sanki “tələyə” salır və şüalanmadan sonra elektronlar mövcud “tələlər”də uzun müddət “yaşaya” bilirlər. Nanobirləşmədə neytron selinin təsirindən sonra yaranmış “tələlər”in sayının və beləliklə də elektron sayının 4 dəfəyə qədər artmasını Şəkil 4-dən rahatlıqla müşahidə etmək olur. Buradan sərbəst elektron sayının 4 dəfə artması görünür. Belə ki, ilkin nümunədə defekt sayı $5.0E+16$ qədər və 20 saat şüalanmadan sonra

$2.1E+17$ qədər olmuşdur. Lokallaşmış halları daha dəqiq müşahidə etmək üçün seçilmiş aralıq (100G genişlikdə) spektrlərini nəzərdən keçirək (Şəkil 5).

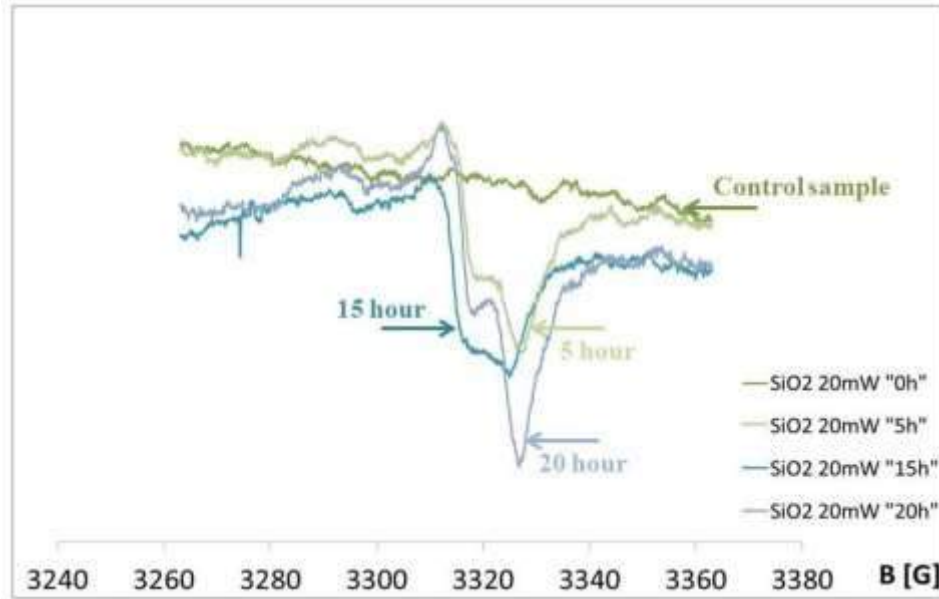
Bu halda neytron şüalanmanın təsiri nəticəsində g-faktorunun 2.0 qiyməti ətrafında relaksasiya sürətlərinə görə kəskin fərqli 3 lokal halın yarandığı müşahidə olunur. Biz burada hər üç halda g dəyərini hesablamışıq: 5 saat üçün ($g_1=2.023426$, $g_2=2.017947$, $g_3=2.014311$), 15 saat üçün ($g_1=2.022815$, $g_2=2.017340$, $g_3=2.013706$) və 20 saat üçün ($g_1=2.022206$, $g_2=2.017037$, $g_3=2.013102$). Qeyd edək ki, bu lokal hallar ümumilikdə relaksasiya müddətinə görə digər hallardan (g-faktorun $2.5 \div 5$ qiymətləri ilə müqaisədə) daha çox dayanıqlıdır. Bu isə nanobirləşmənin bir çox fiziki xassələrində, o cümlədən elektrofiziki xassələrində mühüm dəyişikliklər yarada bilər.

Lokal halların dayanıqlılıq dərəcəsini və piklərin təmizliyini müəyyən etmək üçün “seçilmiş diapozonda doyma həddi”ni (100G genişlikdə) nəzərdən keçirək (Şəkil 6). Seçilmiş aralıqda demək olar ki, doyma həddi düşən kvantların sel sıxlığı on dəfə artdıqda (uyğun olaraq gücün on dəfə artması 2mVt-dan 20mVt-a qədər) müşahidə edilir. Şəkil 5 və 6-ı müqaisə etsək asanlıqla görürük ki, yalnız iki lokal hal güclü dayanıqlıdır, digər bir hal (hər birində $g_2=2.014311$, $g_2=2.013706$ and $g_2=2.013102$) isə yüksək enerji sıxlığında (Şəkil 6) sanki itir.



Şəkil 5

Seçilmiş aralıqda ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO₂ birləşməsinin EPR spektrləri.



Şəkil 6

Seçilmiş aralıqda doyma həddində ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO₂ birləşməsinin EPR spektrləri.

Beləliklə, nanobirləşməyə əlavə enerji verməklə (məsələn qızdırmaqla) neytron şüalanmanın effektini azaltmaq olar. Lakin son iki lokal hal nümunəyə verilən enerjiden (məsələn yüksək temperaturalarda qızdırılma zamanı) asılı olmayaraq uzun müddət dayanıqlı olaraq qala bilər.

NƏTİCƏLƏR

İQ spektrlərin təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, şüalanmamış nümunədə dörd pik mövcud olduğu halda, 200kQr şüalanmış nümunədə doqquz pik müşahidə olunub. Belə ki, şüalanma nəticəsində yeni beş pik meydana gəlir və alınmış yeni piklərdən ikisi (fəza tezliyinin 687 və 1640sm⁻¹ qiymətlərinə uyğun piklər) sırf Si-O rabitələrinə qamma şüalanmanın təsiri nəticəsində yaranmışdır. Digər yeni üç pik (fəza tezliyinin 941, 2052 və 2357sm⁻¹ qiymətlərinə uyğun piklər) isə nümunədə olan suyun şüalanma nəticəsində parçalanma məhsullarının nano SiO₂ hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsirindən meydana gəlir. Beləliklə, şüalanmadan öncə, fəza tezliyinin 469, 801, 1089 və 3367sm⁻¹ qiymətlərinə uyğun piklər mövcud idi ki, bunlardan da 469sm⁻¹ qiymətinə Si-O asimmetrik bucaq vibrasiyası, 801sm⁻¹ qiymətinə Si-O simmetrik uzununa vibrasiya, 1089sm⁻¹ qiymətinə Si-O asimmetrik uzununa vibrasiya və 3367sm⁻¹

qiymətinə O-H rabitələri uyğundur. Şüalanmadan sonra yaranmış yeni 687, 941, 1640, 2052 və 2357sm⁻¹ fəza tezlikli piklərdən, fəza tezliyinin 687sm⁻¹ qiymətinə Si-O rabitəsinin simmetrik bucaq vibrasiyası, 941sm⁻¹ qiymətinə Si-OH birləşməsi, 1640sm⁻¹ qiymətinə radiyasiya defektləri, 2052sm⁻¹ qiymətinə Si-H birləşməsi və 2357sm⁻¹ qiymətinə Si-C birləşməsi (və ya atmosferdən adsorbsiya olunan CO₂ qazı) uyğundur.

Neytron şüalanmaya məruz qalmış SiO₂ nanobirləşməsinin EPR spektrlərinin analizləri nəticəsində məlum olmuşdur ki, nümunədə geniş diapozonda üç qiymətdə g - faktor mövcuddur. Sahənin 1500G ətrafında yüksək qiymətli g - faktor (3.5÷5) müəyyən edildi və bu halın çox sürətlə relaksasiya olunduğu tapıldı (orbital elektron yönəlməsi). Sahənin 2500G qiyməti ətrafında g-faktorunun aralıq qiyməti (2.5÷3) müəyyən edilib ki, bunun da sürətlə relaksasiya olunması (orbital elektron yönəlməsi) müşahidə olunmuşdur. Güman olunur ki, hər iki halda hər hansı metal keçidi mövcuddur və ya hər hansı digər atomda d orbiti xarakterizə olunur. Sahənin 3330G ətrafında g-faktorunun sərbəst elektrona uyğun qiyməti tapıldı və müəyyən edildi ki, bu halın relaksasiyası çox zəifdir. Tam sahədə müqayisəli EPR spektrlərindən məlum olmuşdur ki, neytron şüalanmanın təsiri ilə

nano-SiO₂ birləşməsində orbitdən təcrid edilmiş elektronların sayı 4 dəfə artmışdır. Seçilmiş aralıkların analizi göstərdi ki, orbitdən təcrid edilmiş mövcud elektronlar relaksasiya müddətlərinə görə fərqlənən dörd lokal hallarda cəmləşmişdir. İlkin

və neytron şüalanmanın təsirinə məruz qalmış nanobirləşmənin doyma həddinə qədər aparılan digər EPR spektrlərinin müqayisəli analizi, mövcud 4 lokal haldan ikisinin daha çox dayanıqlı olduğunu göstərdi.

1. E.M.Huseynov, A.A.Garibov, R.N.Mehdiyeva. *Calculation of the specific surface area of SiO₂ nanopowder and getting nano-SiO₂-H₂O systems*, *Azerbaijan Journal of Physics*, **XIX** №1 (2013) 10-15.
2. A.A.Garibov, R.N.Mehdiyeva, E.M.Huseynov. *Synthesis methods of nano-SiO₂ powder*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXXII** №5 (2012) 83-152.
3. T.Grzybek, J.Klinik, D.Olszewska, H.Papp, J.Smarzowski. *The influence of montmorillonite treatment on structure, sorption properties and catalytic behaviour. Pt. 1: Zirconia pillared clays modified with manganese as denox catalyts*, 30-059, *Polish Journal of Chemistry*, №30 (2001) 857-868.
4. A.Afkhami, M.Tayyebbeh, H.Ghaedi, H.Khanmohammadi. *Construction of a chemically modified electrode for the selective determination of nitrite and nitrate ions based on a new nanocomposite*, *Electrochim. Acta*, **66** (2012) 255-264.
5. A.Walcarius. *Electroanalysis with Pure, Chemically Modified and Sol-Gel-Derived Silica-Based Materials*, *Electroanalysis*, **13** (2001) 701-718.
6. M.R.Ganjali, N.Motakef-Kazami, F.Faridbod, S.Khoei, P.Norouzi. *Determination of Pb²⁺ ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica*, *Journal of Hazardous Materials*, **173** (2010) 415-419.
7. Fangting Chi, Lianghong Yan, Hongwei Yan, Bo Jiang, Haibing Lv, Xiaodong Yuan. *Ultra-low-refractive-index optical thin films through nanoscale etching of ordered mesoporous silica films*. Optical Society of America, *Optics Letters*, **37** (2012) 1406-1408.
8. Yadan Ding, Xueying Chu, Xia Hong, Peng Zou, Yichun Liu. *The infrared fingerprint signals of silica nanoparticles and its application in immunoassay*, *Applied Physics Letters*, **100** 013701-1, 3 (2012).
9. M.Klevenz, S.Wetzel, M.Moller, A.Pucci. *Evaporation and Condensation of SiO and SiO₂ Studied by Infrared Spectroscopy*, *Society for Applied Spectroscopy*, **64** (2010) 298-303.
10. R. van Boekel, M.Min, C.Leinert, L.B.F.M.Waters, A.Richichi, O.Chesneau, C.Dominik, W.Jaffe, A.Dutrey, U.Graser. *The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks*, *The Netherlands, Nature Publishing Group*, **432** (2004) 479-482.
11. H.P.Gail. *Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. Metamorphosis of the silicate dust complex*, *Astrophys.*, **413** (2004) 571-591.
12. J.S.Bhaskar, G.Parthasarathy, N.C.Sarmah. *Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks*, *Indian Academy of Sciences, Council of Scientific and Industrial Research, India*, (2008).
13. L.Snoj, G.Zerovnik, A.Trkov. *Computational analysis of irradiation facilities at the JSI TRIGA reactor*, *Applied Radiation and Isotopes*, **70** (2012) 483-488.
14. L.Snoj, M.Ravnik. *Calculation of power density with MCNP in TRIGA reactor*, In: *Proceedings of the International Conference "Nuclear Energy for New Europe 2006"*, Portoroz, Slovenia, (2006) 102.
15. D.L.Griscom. In G. Pacchioni, L.Skuja, D.L.Griscom, editors, *"Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology"*, page 117. *Kluwer Academic, Dordrecht, Book 2, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Erice, Italy*, (2000).
16. Charles P.Poole. *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, *Dover Publications, New York, second edition, USA*, (1996).
17. M.Jivanescu, A.Stesmans, S.Godefroo, M.Zacharias. *Electron Spin Resonance analysis of Si-nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, № 9 (2007) 721-726.

18. W.Futako, N.Mizuochi, S.Yamasaki. *In situ ESR Observation of Interface Dangling Bond Formation Processes During Ultrathin SiO₂ Growth On Si(111)*, *Physical Review Letters*, **92**, №10, 105505 (2004)1-4.
19. M.Jivanescu, A.Stesmans, S.Godefroo, M.Zacharias. *Influence of point defects on the photoluminescence of phase-separated SiO/SiO₂ superstructures revealed by electron spin resonance Nanospec conference book, Bad-Honnef, Germany*, (2007).
20. A.Stesmans, M.Jivanescu, S.Godefroo, M.Zacharias. *Paramagnetic point defects at SiO₂/nanocrystalline Si interfaces*, *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 023123.
21. D.Hiller, R.Zierold, J.Bachmann, M.Alexe, Y.Yang, J.W.Gerlach, A.Stesmans, M.Jivanescu, U.Muller, J.Vogt, H.Hilmer, P.Loper, M.Kunle, F.Munnik, K.Nielsch, M.Zacharias. *Low temperature silicon dioxide by thermal atomic layer deposition: Investigation of material properties*, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 064314.
22. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi. *Defects induced by gamma irradiation in silica*, in *Nuclear and Condensed Matter Physics*, Ed. A. Messina, AIP, (2000) 7-10.
23. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi, M.Leone. *g-ray induced bleaching in silica: conversion from optical to paramagnetic defects*, *Physical Review B*, **61** (2000) 1946-1951.
24. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi, M.Leone. *Generation of 7.4mT ESR doublet induced by g-rays in amorphous-SiO₂*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **166-167** (2000) 465-469.
25. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi, M.Leone. *Paramagnetic defects creation by gamma irradiation in amorphous silica*, *Applied Magnetic Resonance*, **19** 3/4; (2000)579-585.

SPECTROSCOPY OF DEFECTS IN THE NANO-SiO₂ COMPOUND BY THE EFFECT OF IONIZING RADIATION

R.N.MEHDIYEVA

SiO₂ compound consisting of 20-nm-sized particles with a special surface area of 160 m² has been irradiated with gamma rays at various doses, such as 25kGy, 50kGy, 75kGy, 100kGy and 200kGy at room temperature through the ⁶⁰Co-source. SiO₂ samples non-irradiated and irradiated in appropriate doses were investigated by IR spectroscopy in the range of 400-4000cm⁻¹ and it was found out five new peaks to be formed as a result of the radiation.

The comparative analyses of the "Electronic Paramagnetic Resonance" (EPR) spectra of SiO₂ compound initial and irradiated with neutron flux at different periods have been carried out. It has been determined from the comparative EPR analysis that the number of electrons that have left the orbits in the nano-SiO₂ compound has been increased four times.

СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ, ОБРАЗОВАВЩИХСЯ В СОЕДИНЕНИИ НАНО-SiO₂ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

P.H.MEXTIEVA

В настоящей работе SiO₂, состоящий из частиц размером 20нм, со специальной поверхностной площадью 160м², был облучен гамма-лучами источника Co-60 при дозах, 25кГр, 50кГр, 75кГр, 100кГр и 200кГр при комнатной температуре с целью изучения образовавшихся дефектов под действием ионизирующего излучения. Необлученные и подвергшиеся облучению при различных дозах наночастицы SiO₂ были исследованы методом ИК-спектроскопии при частоте 400-4000 см⁻¹; было обнаружены пять новых пиков.

Приведен сравнительный анализ спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наночастиц SiO₂ необлученных и подвергшихся воздействию нейтронного потока в течении разных периодов времени. Из сравнительного анализа ЭПР определено, что число электронов, покинувших орбиты в nano-SiO₂, увеличилось в четыре раза.