

PACS 61.05.cp; 68.37.Hk; 81.70.Pg

NANO-ZrO₂-İN RENTGEN FAZA, SKANEDİCİ ELEKTRON MİKROSKOP VƏ DIFFERENSIAL TERMİKİ ANALİZ METODLARI İLƏ TƏDQIQI

G.T.İMANOVA, T.N.AĞAYEV, S.H.CABAROV, İ.Ə.MƏMMƏDYAROVA

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143, Bakı, B. Vahabzadə, 9
gunel_ismayilova55@mail.ru

Daxil olub: 17.12.2019
Çapa verilib: 28.02.2020

Açar sözlər: nano-ZrO₂, RF (rentgen faza), SEM (skanedicli elektron mikroskop), DTA (differensial termik analiz), DT (differensial termik), TG (termoqravimetrik).

REFERAT

Ritveld metodu ilə nano-ZrO₂ birləşməsinin otaq temperaturunda və normal şəraitdə rentgen difraksiyası spektri çəkilmiş və kristal quruluşu müəyyən olunmuşdur. Nano-ZrO₂ nümunəsinin dəqiq ölçüləri skanedicli elektron mikroskopunda təyin edilmişdir. Nanohissəcikli ZrO₂-in səthində gedən struktur dəyişiklikləri, faza və modifikasiya keçidləri DT və DTA ayrılarda, kütlə itkisinin temperaturdan asılılığı isə TG ayrıləri vasitəsi ilə qeyd edilmişdir.

GİRİŞ

Radiasiya materialşünaslığı və eləcə də radiasiya-heterogen proseslərə son dövrlərdə marağın artması enerji mənbələrinin qənaətinin gündəmdə olması, nüvə energetik sistemlərin perspektiv inkişaf istiqamətləri, nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi, nüvə enerjisinin effektiv çevrilməsi yollarının aşkar edilməsi birbaşa atom-hidrogen energetikası ilə sıx bağlıdır. Bu zaman məlum olmuşdur ki, radiasiya-katalitik aktiv oksid birləşmələrdə enerji daşıyıcılarının miqrasiyası həmin oksidlərin tərkibi, struktur nizamlılığı, elektrofiziki xassələrdən asılı olaraq müxtəlif intervalda dəyişir.

Ona görə də radiasiya-katalitik aktiv oksidlərdə effektiv enerji ötürülmə məsafəsi bu interval ölçülərlə məhdudlaşır və bu da öz növbəsində radiasiya-katalitik aktivliyi, hissəciklərin ölçülərindən asılılığını bir daha göstərir. Beləliklə, bu tələblərə cavab verə bilən nano-Me, MeO oksidlərini (Zr, ZrO₂) qeyd etmək olar.

Radiasiya-katalitik oksid birləşmələrinin aktivliklərinə hissəcik ölçülərinin təsirinin öyrənməsi, atom-hidrogen energetikasında nüvə reaktorlarının enerjisinin çevrilməsi kimi aktual elmi-texniki problemlərlə sıx bağlıdır. Suyun radiasiya-katalitik parçalanması nəticəsində molekulyar hidrogenin alınmasında sirkonium dioksid hissəciklərinin ölçülərinin təsiri böyük maraq kəsb edir. Bu məqsədlə sirkonium dioksidin təmsalında hissəcik ölçülərindən asılı olaraq suyun radiasiya-katalitik parçalanmasında aktivliklər təsirinin öyrənilməsi aktual olaraq qalır [1-6]

Radiasiyaya davamlı materialların axtarışı, onların müxtəlif fiziki xassələrinin tədqiqi və bu xassələrin dozadan asılı olaraq dəyişmə mexanizminin müəyyən edilməsi vacibdir [7-9]. Radiasiyaya davamlılığına görə nüvə reaktorlarında işlənmə qabiliyyətinə malik oksidlərdən və o cümlədən Zr və nano-ZrO₂ daha mühüm əhəmiyyətə malikdirlər. Nanohissəcikli sirkonium dioksid birləşməsi mikro və makro ölçülü oksidlərdən fərqli olaraq bir çox hallarda özünə məxsus xassələri ilə fərqlənir. Bunun əsas səbəbi nanooksidlərdə həcmdə gedən proseslərin demək olar ki, tam olaraq səthdə gedən proseslərlə əvəz olunmasıdır.

Sirkonium nano hissəciklərinin quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, bu birləşmədə sintez metodundan asılı olaraq monoklin, tetragonal və kubik fazalar müşahidə edilə bilər [10-14]. Neytron difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, monoklin fazada ZrO₂ birləşməsinin kristal quruluşu P121/c1(14) fəza qrupuna malik olur və qəfəs parametrlərinin qiymətləri: a=5.1462Å, b=5.2082Å, c=5.3155Å, β=99.249° olur [15]. Daha yüksək

simmetriyaya malik tetragonal fazada P4₂/nmc (137) fəza qrupu müşahidə edilmiş, qəfəs parametrlərinin qiymətləri: $a=3.5948\text{Å}$, $c=5.1824\text{Å}$ müəyyən edilmişdir [16]. Kubik fazada isə ZrO₂ kristalları ən yüksək simmetriyaya malik olurlar. Fm-3m (225) simmetriyalı kubik fazada $a=3.5948\text{Å}$ qəfəs parametrlərinə malik olurlar [17]. Kristal quruluşunun və ölçü effektinin müxtəlifliyinə görə bu birləşmənin fiziki xassələrində və atom dinamikasında da fərqlər meydana gəlir [18]. Təqdim olunmuş iş, nano-ZrO₂-in müxtəlif metodlarla (RF, SEM, DTA) tədqiqinə həsr olunub.

EKSPERİMENTLƏRİN METODİKASI

Tədqiqat obyektı: Nanohissəcikli sirkonium dioksid (ZrO₂) nüvə reaktorlarında, radiasion texnologiyalarda ən çox istifadə olunan materiallardan biri olub, üç kristallik fazada mövcuddur. Nanohissəcikli ZrO₂ T=1400K-dən aşağı temperaturda monoklin fazada, T=1400÷2570K-də tetragonal fazada, T=2570K-dən yuxarı isə kubik fazada olur. Faktiki tetragonal və monoklinik fazalar fülorit struktura malik olan kubik fazanın törəməsi kimi təqdim oluna bilər. Tetragonal faza kubik fazadan oksigen alt qəfəsinin xüsusi dəyişməsi (bu zaman oksigen atomlarının bir hissəsi digərlərinə nisbətən sürüşür) ilə bir-birindən fərqlənir.

Monoklinik faza tetragonal fazadan ilkin halların dəyişməsi istiqamətində deformasiya yolu ilə yaranır. Baxmayaraq ki, kubik faza yüksək temperaturu sayılır, onun yüksək sıxlığa və enerjiyə malik olduğunu nəzərə alsaq, onda bu hal tetragonal fazadan az fərqlənəcəkdir. Nanohissəcikli ZrO₂ vahid qrupunda isə $E=0,052\text{eV}$ enerjiyə malik olur.

Eksperimental və nəzəri hesablamaların göstərdiyi kimi, kubik fazanın qeyri-stabilliyi, oksigenin alt qəfəsinin kubik simmetriyasının $\langle 100 \rangle$ istiqaməti boyunca pozulması tendensiyası ilə əlaqədardır. Bu istiqamət boyunca oksigen atomlarının mövqeyinin a_0 pozulması parametrlərinin d -dən asılılığı aşağıdakı ifadə ilə göstərilə bilər

$$a_0=(0,25+d)c,$$

burada c - pozulma istiqaməti boyunca qəfəs sabitidir, d isə həm müsbət, həm də mənfi qiymətlər ala bilər. Kristalın tam enerjisi d funksiyasından asılı olaraq iki minimuma malikdir. Oksigen atom-

larının mərkəzi mövqeyi ($d=0$ olduqda) kubik struktura uyğun gəlir və o stabil deyildir. d -nin təcrübi və nəzəri qiymətləri müvafiq olaraq $E=0,065$ və $0,052\text{eV}$ -a bərabərdir. Burada oksigen alt qəfəsinin pozulması təkcə tetragonal faza üçün deyil, həm də kubik faza üçün xarakterikdir.

Kubik struktur yalnız yuxarı temperaturda dayanıqlıdır. Bu zaman oksigen atomları bir minimumdan digərinə sıçrayış edir və orta hesabla kubik struktur formalaşır. Belə ki, Zr atomlarının kütləsi daha böyük olduğu üçün onlar bu sıçrayışları edə bilmirlər.

Cədvəl-də sirkonium dioksidin kristal qəfəslərinin parametrləri verilmişdir.

Cədvəl

Sirkonium dioksidin kristal qəfəslərinin parametrləri

Struktur, tip	Fəza qrupları	Parametr
Monoklinik	P2 ₁ /c	$a=5,174; 5,226; 5,156\text{Å}$ $b=5,266; 5,191; 5,082\text{Å}$ $c=5,308; 5,304; 5,229\text{Å}$ $\beta=80,8; 98,9; 99,18^0$
Tetragonal	P4 ₂ /nmc	$a=5,07; 5,094; 5,047\text{Å}$ $c=5,16; 5,177; 5,127\text{Å}$ $d_z=--; --; 0,047$
Kubik	Fm3m	$a=5,065; --; 5,043\text{Å}$ $u=--; --; 0,026$

Şəkil 1-də tədqiqat obyektı olan nanohissəcikli sirkonium dioksidin təsviri göstərilmişdir. Tədqiqat obyektı olaraq nanohissəcikli sirkonium dioksidin təmizlik dərəcəsi 99,9% olan nanohissəciciyin ölçüsü $d=20\div 30\text{nm}$, sıxlığı $\rho=0,4\div 0,6\text{q/sm}^3$ və xüsusi səth sahəsi $S=330\text{m}^2/\text{q}$ götürülmüşdür.



Şəkil 1

Nanohissəcikli ZrO₂-in təsviri

Xüsusi səth sahəsi dedikdə vahid kütlədə hissəciklərin bütün mükün olan tam səth sahəsi başa düşülür (m²/q). Nanohissəciklərdə xüsusi səth sahəsini (SSA) birbaşa və ya dolayı yolla müəyyən etmək olar.

Burada istifadə olunan bir neçə metod vardır ki, onlardan da ən geniş yayılmış metodlar “hissəciyin ölçüsünün həcmdə paylanması”, BET (Braunauer-Emmet-Teller) və Blain metodlarıdır. Göstərilən metodlar içərisində nisbətən dəqiq üsul “hissəciyin ölçü paylanması” üsuludur. Bu metod vasitəsi ilə nano ZrO₂ tozunun SSA-sı hesablanmışdır. Burada fərz etsək ki, bütün hissəciklər küre formasındadır onda hesablamamı aşağıdakı kimi apara bilərik. Belə ki, kürelərin həcmi V_{sfera} və səth sahəsi S_{sfera} uyğun olaraq belə təyin edilə bilər

$$V_{sfera} = (\pi d^3) / 6 \text{ və } S_{sfera} = \pi d^2,$$

burada d kürənin diametridir.

Bu iki düsturdan səth sahəsinin həcmə nisbətini hesablayaq

$$\frac{S_{sfera}}{V_{sfera}} = \frac{6}{d},$$

burada qəbul etsək ki, bütün hissəciklərin diametri d qədərdir, onda ümumi hissəciklərin həcmi m / ρ_n kimi təyin etmək olar (burada m ümumi kütlə, ρ_n isə nümunənin xüsusi sıxlığıdır). Bu hissəciyin həcmindən istifadə edərək, nümunədə olan ümumi hissəciklərin sayını aşağıdakı kimi təyin edə bilərik

$$n = \frac{m_{nüm.}}{\frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot \rho_n}$$

buradan nümunənin xüsusi səth sahəsini (SSA) aşağıdakı kimi hesablaya bilərik

$$S = n \cdot S_{hiss.} = \frac{6 \cdot m_{nüm.}}{d \cdot \rho_n}.$$

Dəqiq SSA hesablamalarına nail olmaq üçün hissəcik ölçüləri və formaları müvafiq olmalıdır. Sonda qeyd etmək lazımdır ki, bütün hallarda aparılan hesablamalar müəyyən dəqiqliklə yerinə yetrilir və xətalıdır.

Rentgen-faza metodu. Bu metod ən müasir Alman texnologiyası ilə hazırlanmış D2 tipli ovuntu difraktometrində aparılmışdır. Bunun üçün nanohissəcik nümunələrdən dispers ovuntu hazırlanmışdır. Həmin nanohissəcik ovuntu difraktometrin qaniometrində yerləşdirilmiş və $20 < 2\theta < 80$ difraksiya bucağı aralığında nümunənin rentgen-difraksiya spektri çəkilmişdir. Bundan sonra alınmış rentgen-difraksiya spektrləri əsasında atom müstəviləri arasındakı məsafə (d), alınan spektrlərin intensivlikləri, nümunənin aid olduğu sinqoniya, qəfəsin həcmi, sıxlığı, qəfəs sabitləri və fəza qrupu təyin edilmişdir. Qəfəs parametrləri isə kristalloqrafiyanın kvadratik formulaları əsasında hesablanmışdır.

Skanedici elektron mikroskop metodu. Nano-ZrO₂-in nümunələrinin analizi ilkin halda skanedici elektron mikroskop (SEM) cihazında aparılmışdır. Bu halda maksimum 15÷20KeV elektron seli ilə çalışan SEM cihazından istifadə etmək daha məqsədyönlüdür. Belə ki, burada nano-ZrO₂ nümunələrinin uzaq fonda kiçik təsviri nəzərdən keçirilmişdir.

SEM texnologiyasında istifadə olunan elektron selinin dalğa xassəsinin cihaz daxilində verilən xarici potensialdan asılılığını qısa və sadə olaraq nəzərdən keçirək. İlk öncə dalğa xassəsinə böyütməyə etdiyi təsiri və ayırdetməni qeyd etmək lazımdır. İki nöqtə arasındakı ən qısa məsafəni görmə imkanı ayırdetmə qabiliyyəti adlanır. Məsələn, insan gözü üçün orta ayırdetmə təqribən 0,1÷0,2mm-dir və optik mikroskoplarda ayırdetmə bu qiymətdən dəfələrlə kiçikdir. Ümumi halda mikroskopun ayırdetməsi $\delta = 0,61\lambda / \mu \sin\beta$ tənliyi ilə hesablaya bilərik (burada λ - dalğa uzunluğu, μ - mühitin sındırma əmsalı və β isə böyüdücü linzada müşahidə bucağıdır).

Mühitin sındırma əmsalının və müşahidə bucağının sinusunun əksər hallarda çox az dəyişdiyini nəzərə alsaq deyə bilərik ki, mikroskopun ayırdetməsi birbaşa istifadə olunan şüanın dalğa uzunluğundan asılıdır. Belə ki, dalğa uzunluğunun artması ilə mikroskopun ayırdetməsinin ədədi qiyməti artır və beləliklə böyütməsi azalır. Məsələn ən yaxşı halda optik mikroskoplar üçün 550nm dalğa uzunluğundan istifadə etsək, onun ayırdetməsi üçün ən azı 330nm qiymətini alırıq ki, bu da iki atom arasında olan 0,2nm məsafəni (və ya ölçüləri

nano tərtibdə olan kiçik nanohissəcikləri) görmək üçün bizə imkan vermir.

SEM analizi zamanı elektron selindən istifadə olunur və bu zaman elektronun dalğa xassəsinə malik olması cihazın ayrıldıqca qabiliyyətinə öz təsirini göstərir. Belə ki, hissəciyin dualist xassəsinə əsasən elektronun de-Broyl dalğa uzunluğu üçün $\lambda = h/p = hc/E$ tənliyini yazma bilərik. Bu tənlik enerjisi E olan (və ya impulsu p olan) elektronun dalğa uzunluğunu ifadə edir. Qeyd edək ki, de-Broyl dalğa xassəsi üçün məşhur ifadəsində relyativistik effektlər nəzərə alınmadan son münasibətə $\lambda = 1,22/E^{1/2}$ ifadəsi alınır. Burada E - elektronun eV ilə ifadə olunmuş enerjisi, λ - isə onun nm ilə ifadə olunmuş de-Broyl dalğa uzunluğudur.

SEM daxilində elektron V potensialı sahədə hərəkət edir və bu zaman onun eV kinetik enerjisi $eV = m_0 v^2 / 2$ kimi təyin olunur. Biz bu tənliyə bəzi sadələşmələr apararaq elektronun impulsunu $p = m_0 v = (2 m_0 eV)^{1/2}$ kimi təyin edə bilərik. Buradan biz elektron mikroskop daxilində V potensialında hərəkət edən zaman onun dalğa uzunluğu üçün sadə halda $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}}$ ifadəsini alırıq. Bu ifadə-

dən görünür ki, sahənin potensialı dalğa uzunluğu ilə tərs mütənəsibdir və SEM cihazında potensialı dəyişərək dalğa uzunluğunu idarə edə bilərik. Qeyd edək ki, biz öncəki ifadələrdə elektronun relyativistik hərəkət etdiyini nəzərə almamışıq, lakin reallıqda elektron relyativistik hərəkət edir.

Diferensial termik analiz metodu. Temperaturdan asılı olaraq nano-ZrO₂ nümunələrinin diferensial termik analizi (DTA) aparılmış və burada baş verən faza keçidləri müəyyən edilmişdir. Həmin təcrübələr "Perlin Elmer" STA 6000, (Amerika) cihazında aparılmışdır. Aparılan ölçmə üsulları ilə sistemin temperaturdan asılı olaraq kütləsinin itgisini, birinci növ faza keçidlərinin müəyyən olunmasını hesablamağa imkan verir. Diferensial termik analiz üçün aşağıdakı ardıcıl proseslərdən istifadə olunmuşdur.

✓ polyScience analizatoruna əlavə olunmuş distillə suyu "digital temperature controller" sistemi vasitəsi ilə 16⁰C soyudularaq istilik yaranan peçin ətrafında dövrü hərəkət etməsinə əmin olmaq lazımdır ki, temperaturun yüksək qiymətlərində sistemin elektronikasına heç bir əlavə təsir göstərməsin,

✓ işçi kompüterində "Pyris Manger" proqramına daxil olub "PyrisSeries-STA6000 COM-1" pəncərəsindən cihaz ilə kompüter arasındakı işçi əlaqəsi yaradılır,

✓ sistemdə temperaturun artması ilə yanma zamanı bircinsliyin yaranması və yanma məhsullarının sistemdən aparılması məqsədi ilə təsirsiz arqon qazının sistemə dəqiqədə 20ml sürət ilə verilməsini təmin etmək lazımdır,

✓ pyrisSeries-STA 6000 səhifəsinin birinci "Sample info" hissəsində asetat turşusu və etil spirti ilə təmizlənmiş tigelin boş kütləsi çəkilir. Həmin tigelin kütləsi dəqiqliyi $\sim 10^{-6}$ q olan, cihazın öz daxilində yerləşdirilmiş elektron tərəzi vasitəsi ilə aparılır və proqramda avtomatik rejimdə qeyd olunur,

✓ nümunələr boş tigelin içərisində doldurulur və cihaza yerləşdirilir. Proqram təminatı avtomatlaşdırılmış qaydada nümunə ilə dolu tigelin kütləsindən boş tigelin kütləsini çıxaraq analiz olunacaq nümunənin kütləsini təyin edir. Məlum kütlə proqram təminatında yaddaşda saxlanılır,

✓ ikinci hissədə verilən arqon qazının 20ml/dəq olması proqram tərəfindən test olunur,

✓ üçüncü hissədə nümunələrin hansı temperatur oblastında, hansı sürət ilə qızdırılması və ya soyudulması haqqında informasiyalar daxil edilir,

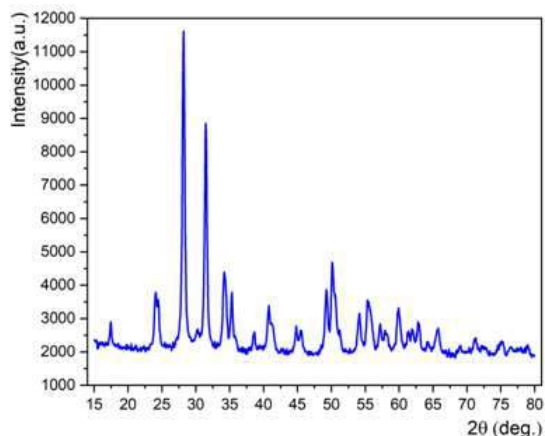
✓ dördüncü hissədə bütün dəyişikliklərin yaddaşda saxlanması qeyd olunur. Bu zaman yanma məhsullarından ayrılan qaz və digər qarışıqlar arqon qazı vasitəsi ilə daşınır,

✓ alınan termik əyriyədən yaranan endo və ekzotermik effektlərin sahəsi "Calculation" pəncərəsindən "Peak Area"-ni seçməklə temperatur xəttində seçilmiş sahədə effektin sahəsi hesablanaraq entalpiyası (milliCoul/q) kimi təyin olunur.

MÜZAKİRƏ

Nanohissəcikli ZrO₂-də faza keçidləri rentgen-qrafik metodlarla tədqiq olunmuş və Şəkil 2-də göstərilmişdir. Burada nano-ZrO₂ birləşməsinin otaq temperaturunda və normal şəraitdə alınmış rentgen difraksiyası spektri verilmişdir. Ritveld metodu ilə rentgen difraksiyası spektrinin analizindən məlum olmuşdur ki, nano-ZrO₂ birləşməsinin kristal quruluşu P121/c1fəza qruplu monoklin simmetriyaya uyğundur. Qəfəs parametrlərinin

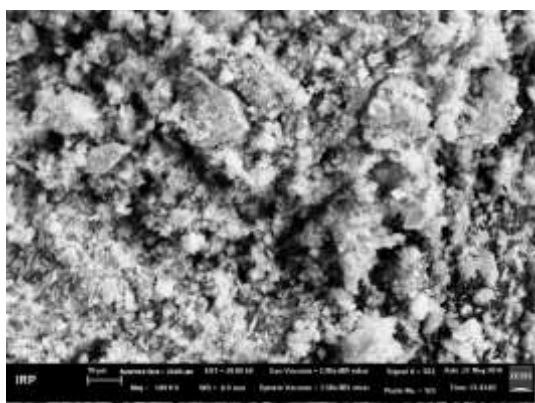
qiymətləri: $a=5.1481\text{Å}$, $b=5.1962\text{Å}$, $c=5.3132\text{Å}$, $\beta=99.25^\circ$, $Z=4$ alınmışdır ki, bu da əvvəlki quruluş tədqiqatları zamanı alınmış qiymətlərə uyğun gəlir [15]. Rentgen-faza metodu ilə təyin olunmuşdur ki, istifadə olunan nümunələr monoklin mərkəzi simmetrik kristallik quruluşa malikdir.



Şəkil 2

Nano-ZrO₂ birləşməsinin otaq temperaturunda və normal şəraitdə alınmış rentgen difraksiyası spektri

Nümunələrin dəqiq ölçülərini tədqiq etmək məqsədi ilə skanedici elektron mikroskopundan istifadə olunmuşdur. Toz halında olan nanohissəciklərinin morfoloqiyasının mikrofotografı Şəkil 3-də verilmişdir.



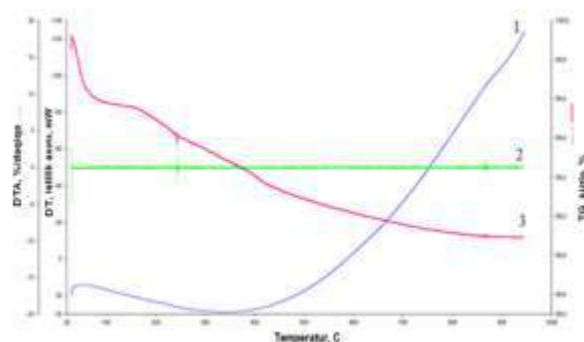
Şəkil 3

Nano ölçülü ZrO₂ hissəciklərinin səthinin mikrofotografı

Şəkildən görünür ki, tədqiqat obyeki həqiqətən də, nanometr (nm) tərtibindədir. Əsasən nanohissəciklərin ölçüsü $\approx 25\div 30\text{nm}$ tərtibində olub və numunə üzərində qeyd olunmuş ölçülərə uyğun-

dur. Müəyyən edilmişdir ki, oksid ZrO₂ birləşməsi toz halında bir neçə nm ölçülü hissəciklər əmələ gətirə bilirlər. Lakin, mürəkkəb oksidlərin tərkibində olduqda isə hissəciklərin ölçülərində artma baş verir. Məsələn, CaZrO₃ birləşməsinin hissəcikləri 100nm ölçülərə qədər olur [19-20].

DTA metoduna əsasən temperaturdan asılı olaraq nano-ZrO₂-in faza keçidləri, struktur və modifikasiya dəyişiklikləri haqqında informasiya almağa imkan verir. Dəyişiklikləri aşkar etmək məqsədi ilə nanohissəcikli ZrO₂-in termik analizi aparılmışdır. Müşahidə olunan spektr Şəkil 4-də göstərilmişdir.



Şəkil 4

Nano - ZrO₂-in termik analizi: 1 - DT, 2 - DTA, 3 -TG.

Şəkil 4-dən görüldüyü kimi nanohissəcikli ZrO₂-də struktur dəyişiklikləri, faza və modifikasiya keçidləri DT (1), DTA (2) ayrılıqlarında, kütlə itkisinin temperaturdan asılılığı isə TG (3) ayrılıqlarında göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, TG ayrılıqlarında ümumi kütlə itkisi $T \leq 300^\circ\text{C}$ -də monoton azalır və təqribən 2.2%-dir. Ədəbiyyat materiallarından məlumdur ki, nano-ZrO₂-də $T=1170\div 2370^\circ\text{C}$ intervalında faza keçidi baş verir. Bu keçid zamanı qəfəsin parametrləri ± 0.001 tərtibində dəyişir. Zəif DTA siqnalında $T=1170^\circ\text{C}$ -də müşahidə olunan kiçik endoefekt bir daha bu keçidin mövcudluğunu sübut edir. Eləcə də, DTA siqnalında $T=2370^\circ\text{C}$ -də α -modifikasiyasının dəyişiklikləri müşahidə olunur. Temperaturun yüksək qiymətlərində isə TG ayrılıqlarında aydın dəyişikliklər müşahidə olunur [21].

NƏTİCƏ

Nano-ZrO₂ nüvə və radiasion texnologiyaları sahələrində əsasən geniş tətbiq olunduğundan

onun quruluşu, faza keçidləri, səthi morfolojiyası müxtəlif temperaturalarda ($T=300\div 2750\text{K}$) və müxtəlif fiziki metodlarla (rentgen difraktometr, SEM və DTA) tədqiq olunmuşdur. Beləliklə, məlum olmuşdur ki, tədqiq etdiyimiz nümunə monoklinik

mərkəzi simmetrik kristallik quruluşa malikdir və bu nümunədə yüksək temperaturalarda faza keçidləri müşahidə olunur.

1. A.A.Garibov, T.N.Agayev, G.T.Imanova. *Nanostructured materials based on nano-ZrO₂ in the nuclear - power engineering, Journal of radiation researches*, **1** (2014) 49-55.
2. A.A.Garibov, T.N.Agayev, G.T.Imanova. *Kinetics of radiation and thermocatalytic decomposition of water in the presence of nano-zirconium dioxide, Problems of atomic science and technology*, **5** (2015) 48-52.
3. A.A.Garibov, T.N.Agayev, G.T.Imanova. *Radiation and catalytic properties on the n-ZrO₂+n-Al₂O₃ systems in the process of hydrogen production from water, J. Nanotechnologies in Russia*, **12** (2017) 252-257.
4. A.A.Garibov, T.N.Agayev, G.T.Imanova. *Radiation-induced heterogeneous processes of water decomposition in the presence of mixtures of silica and zirconia nanoparticles, High Energy Chemistry*, **52** (2018) 145-15.
5. Т.Н.Агаев, Ш.З.Мусаева, Г.Т.Иманова, И.А.Мамедьярова. *Влияние температуры и γ -излучения на выход водорода при разложении воды на поверхности n-ZrO₂ в зависимости от размеров частиц, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXXIX** №2 (2019) 120-125.
6. Т.Н.Агаев, Г.Т.Иманова. *Исследование радиационно-термического разложения воды на поверхности нано-Zr, BDU Xəbərçər jurnalı*, №1 (2019) 55-65.
7. E.B.Asgerov. *Density functional theory calculations of the water interactions with ZrO₂ nanoparticles Y₂O₃ doped, Journal of Physics*, (2018) 1-16.
8. E.B.Asgerov. *Direct conversion of the water adsorption energy to electricity on the surface of zirconia nanoparticles, Journal Applied Nanoscience*, (2019) 1-15.
9. E.Huseynov, A.Garibov. *Fourier transform infrared spectroscopic study of gamma irradiated SiO₂ nanoparticles, International Journal of Modern Physics B*, (2018)1850074.
10. S.H.Jabarov. *Structural and thermal analysis of BaFe_{11.9}Ga_{0.1}O₁₉ and BaFe_{11.7}Ga_{0.3}O₁₉, Journal of Modern Physics B*, (2018)1-8.
11. В.И.Барбашов, Ю.А.Комыса, Г.Я.Акимов, В.М.Тимченко. *Влияние размерного эффекта на удельную проводимость частично стибилитизированного диоксида циркония, Физика твердого тела*, **50** (2008) 2165-2166.
12. G.Y.Guo, Y.L.Chen. *A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia, J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 1675-1682.
13. M.Rezaei, S.M.Alavi, S.Sahebdehfar, L.Xinmei, Z.F.Yan. *Synthesis of mesoporous nanocrystalline zirconia with tetragonal crystallite phase by using ethylene diamine as precipitation agent, J. Mater Sci.*, **42** (2007) 7086-7092.
14. M.N.Tahir, L.Gorgishvili, J.Li. *Facile synthesis and characterization of monocrytalline cubic ZrO₂ nanoparticles, Solid State Sci.*, **9** (2007) 1105-1119.
15. K.R.Whittle, S.E.Ashbrook, G.R.Lumpkin. *Neutron diffraction and MAS NMR of cesium tungstate defect pyrochlores, Journal of solid state chemistry*, **179** (2006) 512-521.
16. P.Bouvier, E.Djurado, G.Lucazeau, T.Le Bihan. *High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia, Physical Review B - Condensed Matter*, **62** (2000) 8731-8737.
17. M.Yashima, S.Sasaki, M.Kakihana, Y.Yamaguchi, H.Arashi, M.Yoshimura. *Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO₂-YO_{1.5} solid solutions, Acta Crystallographica B*, **50** (1994) 663-672.
18. S.N.Basahel, T.T.Ali, M.Mokhtar, K.Narasimharao. *Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange, Nanoscale Research Letters*, **10** (2015) 73.
19. A.Nazari, Sh.Riahi. *ZrO₂ Nanoparticles Effects on Split Tensile Strength of Self Compacting Concrete, Materials Research*, **13** (2010) 485-495.
20. R.Fazli, F.Golestani-Fard. *The effects of processing parameters on molten salt synthesis of CaZrO₃ nano-powders using oxide precursors, Powder Technology*, **257** (2014) 149-155.
21. E.M.Huseynov. *Thermal parameters investigation of neutron-irradiated nanocrystalline SiO₂ using DTA, TGA and DTG methods, J. Physica B*, (2020) 1-12.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНО-ZrO₂ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА, СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Г.Т.ИМАНОВА, Т.Н.АГАЕВ, С.Г.ДЖАБАРОВ, И.А.МАМЕДЬЯРОВА

Рентгеновский спектр соединения нано-ZrO₂ был получен при комнатной температуре при нормальных условиях методом Ритвельда и определена кристаллическая структура. Точные размеры образца нано-ZrO₂ определяли на сканирующем электронном микроскопе. Структурные изменения, фазовые и модификационные переходы на поверхности наночастиц ZrO₂ представлены на кривых DT и DTA, а температурная зависимость потери массы - на кривых TG.

INVESTIGATION OF NANO-ZrO₂ BY THE METHODS OF X-RAY PHASE, SCANED ELECTRONIC MICROSCOPE AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

G.T.IMANOVA, T.N.AGAYEV, S.H.CABAROV, I.A.MAMMADYAROVA

The X-ray diffraction spectrum of the nano-ZrO₂ compound was obtained at room temperature under normal conditions by the Ritveld method and the crystal structure was determined. Exact dimensions of the nano-ZrO₂ sample was designated on a scanning electron microscope. The structural changes, phase and modification transitions on the surface of the nanoparticles ZrO₂ were recorded in the DT and DTA curves, and the temperature dependence of the mass loss by the TG curves.