

PACS: 61.46.+w, 07.57.Ty, 33.20.Ea

## NANO TiC BİRLƏŞMƏSİNİN İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPIYA ÜSULU İLƏ TƏDQIQI

R.R.HAXIYEVA, N.M.MEHDİYEV, E.M.HÜSEYNOV R.N.MEHDİYEVA

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

Daxil olub: 14.12.2020  
Çapa verilib: 25.02.2021

Açar sözlər: Nano TiC, FTIR, nanomaterial, IQ spektroskopiyası.

### GİRİŞ

TiC nanohissəcikləri kifayət qədər davamlı qeyri-tüzi maddə olmaqla yanaşı, həmçinin böyük ( $\sim 50\text{m}^2/\text{q}$ ) xüsusi səth sahəsinə malikdir [1-5]. Üçölçülü fəza strukturuna malik TiC nanohissəciklərinin atom qarşılıqlı rabitəsinin kifayət qədər möhkəm olması onların tətbiq sahəsinin genişlənməsinə səbəb olur [6-8].

İlk metal karbid,  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ , 1992-ci ildə Guo et al. tərəfindən aşkarlanmışdır. Növbəti il Pilgrim və Duncan oxşar lazer buxarlanma təcrübələrində əldə edilmiş kubik qəfəs quruluşlu titan-karbon növlərinin müşahidələrini elan etmişlər. Klaster quruluşuna görə Pilgrim və Duncan onları titan karbid (TiC) nanokristalları olaraq təyin etdilər. TiC nanoklasterlərinin müəyyənləşdirilməsi, TiC üçün 1:1 stexiometrik nisbət göstərən üç Kartzeyen istiqamətində  $\text{N}_x\text{N}_y\text{N}_z$  atomları (Ti və ya C) olan mərkəzi-kuboid quruluşlara cavab verən klaster kütlələrində güclü zırvələri göstərən kütlə spektrlərinə əsaslandı.

Daha böyük TiC nanokristallarının, gözənlən 1:1-dən bir qədər fərqli stexiometrik nisbətləri göstərdikləri sübut edilmişdir. Təcrübə və hesablama işləri, keçid metal karbid nanoklasterlərinin düyünlərindəki karbon atomlarının rabitələrinin titan

### REFERAT

Nano TiC nümunələrinin infraqırmızı (IQ) spektrləri "Varian 640 FT-IR" cihazında fəza tezliyinin 400–4000 $\text{sm}^{-1}$  diapozonunda çəkilmişdir. Spektrlərin təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, nümunədə ümumi yənaşmada dörd kəskin pik meydana gəlir. TiC nanohissəciklərində Ti-C rabitəsinin izah edən dalğa ədədinin qiyməti müəyyən edilmişdir. Eyni zamanda, nano TiC hissəcikləri səthində mümkün digər rabitələrə uyğun dalğa ədədləri izah edilmişdir. Əlavə olaraq, TiC nanohissəciklərinin optimallaşdırılmış fəza quruluşu işdə ətraflı şərh edilmişdir.

atomları arasındakı rabitəyə nisbətən daha zəif olduğunu göstərdi. Düyün nöqtələrində karbon yerləşən mükəmməl kristal parçaları halda müşahidə edilməmişdir [9]. Məsələn,  $\text{Ti}_{13}\text{C}_{14}$  heç bir kütləspektrometrik ölçmədə təsbit edilməmişdir, lakin,  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  və  $\text{Ti}_{13}\text{C}_6$ -ya uyğun piklər tapılmışdır. Kütləspektrometriyası vasitəsi ilə klasterlərin molekulyar kütlələri təyin edilmiş və IQ spektrləri ölçmək üçün yeni hazırlanmış bir eksperimental üsul nanoklasterlər haqqında həyəcənlanma məlumatı vermişdir. Infraqırmızı rezonansla inkişaf etdirilmiş çoxfotonlu ionlaşma (IQ-REMPI) metodu, molekulyar şüalanmalardakı TiC nanokristallarına və onunla əlaqədar növlərə tətbiq edilmişdir [9-14]. Ümumi yənaşmada son zamanlar, nanomateriallərdə ətraf mühitin və ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə baş verən dəyişikliklər müəyyən qədər öyrənilmişdir [15-26]. Həmçinin nanoklasterlərin həyəcənlanma (IQ) spektrlərini ölçmək üçün digər təcrübə üsullardan da istifadə edilmişdir. IQ-REMPI spektri, şüada klasterlərin həyəcənlanma spektrləri haqqında aşağı səviyyəli məlumat verir. Məsələn, klasterdə hər hansı bir C-C rabitəsinin olub olmadığını göstərir, ancaq digər həyəcənlanmalara uyğun yalnız bir neçə rabitə müəyyən edilir.

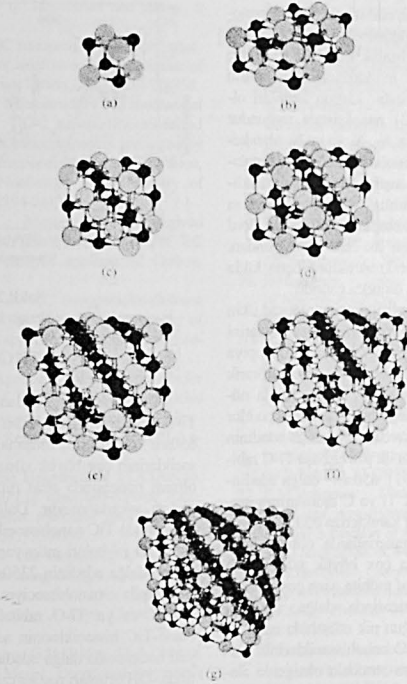
### TƏCRÜBƏ

Tədqiqatda xüsusi səth sahəsi  $\sim 50\text{m}^2/\text{q}$  olan 40-60nm ölçülü hissəciklərdən ibarət toz halında nano-TiC hissəciklərindən istifadə olunmuşdur. Qeyd edək ki, TiC-in həqiqi sıxlığının  $4.93\text{q}/\text{cm}^3$  olmasına baxmayaraq TiC nanohissəcikləri  $0.08\text{q}/\text{cm}^3$  sıxlığa malikdir. IQ spektroskopiyası təcrübəsi üçün nümunələr KBr (1:100) birləşməsi ilə bərk qatışiq halında diametri 7mm, hündürlüyü 1mm olan silindirik formasında presformanın kö-

məyilə  $0,5\text{KN}/\text{sm}^2$  təzyiqlə presləmə yolu ilə hazırlanmışdır. Nano TiC hissəciklərinin infraqırmızı spektrləri otaq temperaturunda dalğa ədədinin (fəza tezliyinin) 400–4000 $\text{sm}^{-1}$  diapozonunda "Varian 640 FT-IR" cihazında çəkilmişdir.

### NƏTİCƏ VƏ MÜZAKİRƏLƏR

Ümumi yənaşmada TiC nanohissəciklərinin optimallaşdırılmış fəza quruluşunun təsviri Şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1

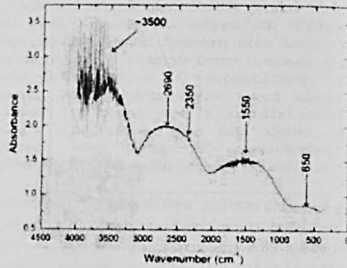
TiC birləşməsinin ümumi yənaşmada hesablanmış və optimallaşdırılmış molekulyar strukturu: (a)  $\text{Ti}_4\text{C}_4$  (2x2x2), (b)  $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$  (4x3x2), (c)  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  (3x3x3), (d)  $\text{Ti}_{18}\text{C}_{18}$  (4x3x3), (e)  $\text{Ti}_{23}\text{C}_{32}$  (4x4x4), (f)  $\text{Ti}_{63}\text{C}_{62}$  (5x5x5) və (g)  $\text{Ti}_{108}\text{C}_{108}$  (6x6x6).

Pilgrim və Duncan,  $Ti_{18}C_{18}$  (4x3x3),  $Ti_{23}C_{22}$  (5x3x3),  $Ti_{24}C_{24}$  (4x4x3),  $Ti_{27}C_{27}$  (6x3x3),  $Ti_{30}C_{30}$  (5x4x3),  $Ti_{32}C_{32}$  (4x4x4) və  $Ti_{36}C_{36}$  (6x4x3) kimi mükəmməl və kəsilmiş TiC nanokristallarının strukturunun müşahidəsini aparmışdılar (Şəkil 1). Bu klaster növlərinin molekulyar şüalanmalarında mövcudluğu Helden və digərləri tərəfindən təsdiqlənmişdir [10,27]. Digər tərəfdən,  $Ti_{40}C_{40}$  (5x4x4),  $Ti_{50}C_{50}$  (5x5x4) və  $Ti_{63}C_{62}$  (5x5x5) kimi daha böyük TiC nanokristalları aşkar edilmişdir (Şəkil 1f).  $Ti_{13}C_{14}$  heç bir kütlə-spektrometr ölçməsinə təsbit edilməmiş, lakin,  $Ti_{14}C_{13}$  və  $Ti_{13}C_{14}$  ya uyğun piklər müəyyən edilmişdir.  $Ti_{14}C_{13}$  nanoklasteri səkkiz düyün nöqtəsində Ti atomları olan kubik (3x3x3) NaCl kristallik quruluşa malikdir, burada  $Ti_{13}C_{14}$  kristalit mərkəzində titan atomu olan və düyün nöqtələrində karbon atomları olmayan kəsilmiş (3x3x3) nanokristala uyğundur (Şəkil 1c). Ümumiyyətlə,  $N_x$ ,  $N_y$  və ya  $N_z$  olan keçid metal karbid nanokristallarında düyün nöqtələrində karbon atomları çatışmır. Bu nəticə vanadium karbid nanokristallarının kütlə spektrlərindən əldə edilmişdir. 48Ti izotopunu kütləsi ilə dörd karbon atomunun kütləsi üstə-üstə düşdüyündən, TiC nanokristallarının mikrostrukturunu üçün kütlə spektrlərinin ətraflı izahı olduqca çətindir.

Nümunənin IQ analizində əsas məqsəd ilkin yavaşmada TiC nanohissəciklərində fəza rəqslərini asanlıqla müşahidə etməkdir. IQ spektroskopiyası analizlərdən alınmış spektrə nəzər salsaq görərik ki, fəza tezliyinin 400-4000 $cm^{-1}$  intervalında nümunədə ümumiyyətlə dörd kəskin pik mövcuddur (Şəkil 2). Nümunədə mövcud olan dalğa ədədinin 650 $cm^{-1}$  qiymətinə uyğun ilk pik bərabər Ti-C rabitəsi ilə əlaqədardır [27-31]. 650 $cm^{-1}$  dalğa ədədində müşahidə olunan pik Ti və C atomlarının arasındakı vibrasiyanı aşkar xarakterizə edir.

Digər növ namateriallarda olduğu kimi TiC nanohissəcikləri də çox böyük xüsusi səth sahəsinə malikdir və ətraf mühitə qarşı çox həssasdır. Məhz bunun nəticəsində dalğa ədədinin 1550 $cm^{-1}$  qiymətinə uyğun pik müşahidə edilmişdir. Belə ki, bu pik TiC nanohissəciklərinin səthində olan C atomlarının ətrafında oksigenlə əlaqəli olaraq yaratdığı C-O rabitələrini xarakterizə edir. Digər tərəfdən dalğa ədədinin 2350 $cm^{-1}$  və 2690 $cm^{-1}$  qiymətlərində müşahidə olunan piklər isə, ehtimal olunur ki, səthdə olan Ti atomlarının

ətraf mühitdəki su molekulları və ya oksigen ilə qarşılıqlı əlaqəsi nəticəsində meydana gələn Ti-OH və ya Ti-O rabitələrini izah edir. Lakin bəzi yavaşmalarda dalğa ədədinin 2500 $cm^{-1}$  qiyməti ətrafında müşahidə olunan piklər bu tip birləşmələrdə müxtəlif səbəblərdən meydana gələn defektlərdə izah olunur. İnfraqırmızı spektrdə 3500  $cm^{-1}$  ətrafında müşahidə olunan fəza tezliyini malik pik nano-TiC hissəciklərinin adsorbsiyası olunan su molekullarında mövcud olan O-H rabitələrinə uyğundur.



Şəkil 2  
Nano TiC hissəciklərinin infraqırmızı spektri.

## NƏTİCƏ

Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, Ti-C rabitəsini izah edən pik dalğa ədədinin 650 $cm^{-1}$  qiymətində müşahidə edilir. TiC nanohissəciklərinin çox böyük xüsusi səth sahəsinə malik olması nəticəsində ətraf mühitə daha çox həssas olması aşkarlanmışdır. Dalğa ədədinin 1550 $cm^{-1}$  qiymətində TiC nanohissəciklərinin səthində mövcud C-O rabitələri müəyyən edilmişdir. Digər tərəfdən dalğa ədədinin 2350 $cm^{-1}$  və 2690 $cm^{-1}$  qiymətlərində nanohissəcicinin səthində yerləşən Ti-OH və ya Ti-O rabitələri qeydə alınmışdır. Nano-TiC hissəciklərinin adsorbsiyada icra qabiliyyəti nəticəsində dalğa ədədinin -3500 $cm^{-1}$  qiymətində -OH qrupları nəzərə çarpır.

- Xiao Liu et al. *Effects of cooling rate and TiC nanoparticles on the microstructure and tensile properties of an Al-Cu cast alloy*, *Materials Science and Engineering: A*, **790** (2020) 139737.
- Zhi-hao Zhu et al. *Synergistic effects of hybrid (SiC+TiC) nanoparticles and dynamic precipitates in the design of a high-strength magnesium matrix nanocomposite*, *Materials Chemistry and Physics*, **259** (2021) 124048.
- K.B.Nie et al. *Effect of extrusion temperature on microstructure and mechanical properties of a low-alloying and ultra-high strength Mg-Zn-Ca-Mn matrix composite containing trace TiC nanoparticles*, *Journal of Magnesium and Alloys*, **8** (2020) 676-691.
- Rui Yang et al. *TiC nanoparticles enhanced ultrasonic treatment for microstructure refinement of A356 alloy*, *Materials Letters*, **277** (2020) 128358.
- Kai-bo NIE et al. *Microstructure and mechanical properties of TiC nanoparticle-reinforced Mg-Zn-Ca matrix nanocomposites processed by combining multidirectional forging and extrusion*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **30** (2020) 2394-2412.
- J.M.Molina-Jordá. *Mesophase pitch-derived graphite foams with selective distribution of TiC nanoparticles for catalytic applications*, *Carbon*, **103** (2016) 5-8.
- Minzhi Wang et al. *TiC nanoparticles-chitosan composite film for the direct electron transfer of myoglobin and its application in biosensing*, *Bioelectrochemistry*, **86** (2012) 46-53.
- V.A.Popov et al. *Application of nanodiamonds for in situ synthesis of TiC reinforcing nanoparticles inside aluminium matrix during mechanical alloying*, *Diamond and Related Materials*, **75** (2017) 6-11.
- G.V.Helden, D. van Heijnsbergen, M.A.Duncan, G.Meijer. *IR-REMPI of vanadium-carbide nanocrystals: Ideal versus truncated lattices*, *Chem. Phys. Lett.*, **333** (2001) 350-357.
- G.Von Helden, D. van Heijnsbergen, G.Meijer. *Resonant ionization using IR light: A new tool to study the spectroscopy and dynamics of gas-phase molecules and clusters*, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 1671-1688.
- D. van Heijnsbergen, G.V.Helden, M.A.Duncan, A.J.A.van Rooij, G.Meijer. *Vibrational spectroscopy of gas-phase metal-carbide clusters and nanocrystals*, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 4983-4986.
- G. von Helden, A.G.G.M.Tielens, D. van Heijnsbergen, M.A.Duncan, S.Hony, L.B.F.M.Waters, G.Meijer. *Titanium carbide nanocrystals in circumstellar environments*, *Science*, **288** (2000) 313-317.
- D.Van Heijnsbergen, M.A.Duncan, G.Meijer, G.Von Helden. *Infrared spectroscopy of TiC<sub>2</sub> 'met-car' cations*, *Chem. Phys. Lett.*, **349** (2001) 220-225.
- D.Van Heijnsbergen, A.Fielicke, G.Meijer, G.Von Helden. *Structure determination of gas-phase niobium and tantalum carbide nanocrystals via infrared spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 013401.
- E.M.Huseynov, T.G.Naghiyev, U.S.Aliyeva. *Thermal parameters investigation of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using DTA, TGA and DTG methods*, *Physica B: Condensed Matter*, **577** (2020) 411788.
- E.M.Huseynov. *Thermal stability and heat flux investigation of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using DSC spectroscopy*, *Ceramics International*, **46** (2020) 5645-5648.
- E.Huseynov, A.Jazbec, I.Snoj. *Temperature vs. impedance dependencies of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)*, *Applied Physics A*, **125** (2019) 91-98.
- E.Huseynov, A.Garibov. *Effects of neutron flux on the temperature dependency of permittivity of 3C-SiC nanoparticles*, *Silicon*, **9** (2017) 753-759.
- E.Huseynov, A.Jazbec. *EPR spectroscopic studies of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)*, *Silicon*, **11** (2019) 1801-1807.
- E.M.Huseynov. *Electrical impedance spectroscopy of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)*, *Applied Physics A*, **124** (2018) 19-25.
- E.M.Huseynov. *Neutron irradiation, amorphous transformation and agglomeration effects on the permittivity of nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)*, *NANO*, **13** (2018) 1830002.
- E.M.Huseynov. *Dielectric loss of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) as a function of frequency and temperature*, *Solid State Sciences*, **84** (2018) 44-50.
- E.M.Huseynov. *Current-voltage characteristics of neutron irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)*, *Physica B: Condensed Matter*, **544** (2018) 23-27.
- E.Huseynov, A.Jazbec. *Trace elements study of high purity nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using k0-INAA method*, *Physica B: Condensed Matter*, **517** (2017) 30-34.
- E.Huseynov. *Permittivity-frequency dependencies study of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)*, *NANO*, **12** (2017) 1750068.

26. E.Huseynov, et al. *Effects of neutron flux on the nano silica particles: ESR study, Modern Physics Letters B*, **30** (2016) 1650115.
27. M.Patzschke, D.Sundholm. *Density-Functional-Theory Studies of the Infrared Spectra of Titanium Carbide Nanocrystals*, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 12503-12508.
28. Y.Kimura et al. Titanium carbide particles as pre-solar grains, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **343** (2003) 385-389.
29. C.Oshima, T.Aizawa, M.Wuttig, R.Souda, S.Otani, Y.Ishizawa, H.Ishida, K.Terakura. Surface-phonon dispersion-curves of TiC(100), *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 7510-7517.
30. Joon-Yeob Lee, Wan-Kuen Jo. Control of Methyl Tertiary-Butyl Ether via Carbon-Doped Photocatalysts under Visible-Light Irradiation, *Environmental Engineering Research*, **17** (2012) 179-184.
31. A.Li. On Titanium Carbide Nanoparticles as the Origin of the 21 Micron Emission Feature in Post-asymptotic Giant Branch Stars, *The Astrophysical Journal*, **599** (2003) 45-48.

#### THE STUDY OF NANO TiC COMPOUND BY THE INFRARED SPECTROSCOPY METHOD

R.R.HAKHIYEVA, N.M.MEHDİYEYEV, E.M.HÜSEYNOV, R.N.MEHDİYEVA

Infrared (IR) spectra of nano TiC samples were shooting in the 400–4000 $\text{cm}^{-1}$  range of a space frequency in the “Varian 640 FT-IR” device. It has been revealed as a result of the analysis of spectra that four sharp peaks appear in the sample in general approach. In TiC nanoparticle wave number explaining Ti-C bonds has been defined. At the same time, wave numbers corresponding to other possible bonds in nano TiC particle have been explained. Additionally, optimized space structure of TiC nanoparticle has been explained comprehensively.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ TiC МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Р.Р.ГАХЫЕВА, Н.М.МЕХТИЕВ, Е.М.ГУСЕЙНОВ, Р.Н.МЕХТИЕВА

Инфракрасные (ИК) спектры образцов нано-TiC снимали на приборе “Varian 640 FT-IR” FT-IR в диапазоне 400–4000 $\text{см}^{-1}$  пространственной частоты. Было обнаружено, что образец имеет четыре острых пика в общем приближении. Вычислено значение волнового числа, определяющего связь Ti-C в наночастицах TiC, а также объясняются волновые числа, соответствующие другим возможным связям на поверхности наночастиц TiC. Кроме того, подробно описана оптимизированная пространственная структура наночастиц TiC.