

PACS: 65.80.+n, 61.80.Hg, 67.80.Gb

**SİLİSİUM KARBİD (3C-SiC) NANOKRİSTALLARINA  
NEYTRON SELİNİN TƏSİRİNİN  
DSC SPEKTROSKOPİYASI İLƏ ÖYRƏNİLMƏSİ**

**E.M.HÜSEYNOV<sup>\*\*</sup>, Ü.S.ƏLİYEV<sup>\*\*\*</sup>, M.N.MİRZƏYEV<sup>\*\*\*</sup>**

*<sup>\*\*</sup>Mülli Nüvə Tədqiqatları Mərkəzi*

*<sup>\*\*</sup>Bakı Dövlət Universiteti*

*<sup>\*\*\*</sup>AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu  
elchin.h@yahoo.com*

*Nanokristallik silisium karbid (3C-SiC) hissəcikləri TRIGA Mark II tipli tədqiqat nüvə reaktorunda 5 saata qədər neytron seli ( $2 \times 10^{13}$  n/sm<sup>2</sup>·sən) ilə şüalandırılmışdır. Eksperimental tədqiqatlar neytronlarla şüalanmadan əvvəl və sonra DSC (Differential Scanning Calorimetry), TGA (Thermogravimetric Analysis) və DTG (Differential Thermogravimetric Analysis) analizləri aparılmışdır. Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin oksidləşmə mexanizmi nəzəri və təcrübi olaraq temperaturun  $300K < T < 1300K$  intervalında öyrənilmişdir. Neytron selinin təsiri ilə kütlə və istilik selinin kinetikasında (qızma və soyuma prosesləri) effektlərin fərqli mexanizmlə baş verməsi müşahidə edilmişdir.*

**Açar sözlər:** nanokristallik 3C-SiC, neytronlarla şüalanma, termik parametrlər

Son zamanlar öz mükəmməl fiziki və kimyəvi xassələrinin kombinasiyası nəticəsində silisium karbid dünya tədqiqatçılarının diqqət mərkəzindədir [1-11]. Silisium karbid geniş qadağan olunmuş zolaq eninə (wide bandgap) malik olduğu üçün (politipdən asılı olaraq 2.4–3.3 eV) elektronikada mükəmməl təbii sahəsinə malikdir [12-19]. Eyni zamanda, SiC təbii halda (inherently) yüksək sərtliyə, ərimə temperaturuna (politipdən asılı olaraq 3000K və daha çox) kimyəvi və fiziki davamlılığa malikdir. Yarımqeçirici kimi SiC yüksək temperaturlarda funksional tətbiq sahəsinə malikdir [20-24]. Əlavə olaraq, son zamanlar nanoelektronikada yüksək fiziki və kimyəvi davamlılığa malik nano 3C-SiC, 4H-SiC və 6H-SiC politipləri geniş araşdırılır [25-29]. Yarımqeçirici kimi, nano ölçülərdə silisium karbidin tətbiqi zamanı onun p və ya n tip aşqarlanması müasir zamanda aktual məsələdir.

Neytron seli ilə şüalanma zamanı nanomaterialın elektrik, dielektrik və digər fiziki xassələrində kəskin dəyişikliklər yaranır [30-37]. Şüalanma zamanı materialın elektrik xassələrində baş verən dəyişikliklərə yanaşı termik xassa-

lərində mümkün dəyişikliyi öyrənmək məqsədilə nümunələrin DTG, DSC və TGA analizləri aparılmışdır. Nanomateriallarda xüsusi səth sahəsinin (Specific Surface Area - SSA) böyük olması səthdə istilik daşınmasında, fiziki proseslərdə və xüsusən də termofiziki proseslərdə kəskin fərqin yaranmasına səbəb olur. Nano ölçülərdə 3C-SiC hissəciklərinin DTG, DSC və TGA spektrlərində temperatur və neytron selinin təsiri ilə mümkün dəyişikliklər araşdırılmışdır. Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin termik parametrləri 300K<T<1300K temperatur intervalında neytronlarla şüalanmadan öncə və sonra müqaisəli təhlil edilmişdir.

### **Təcrübə**

Təcrübədə istifadə olunan nanomaterial 120 m<sup>2</sup>/q xüsusi səth sahəsinə, 18nm ölçülü hissəciklərə və 0.03q/sm<sup>3</sup> (həqiqi sıxlıq 3.216 q/sm<sup>3</sup>) sıxlığa malik kubik modifikasiyalı silisium karbid nanohissəcikləridir (US Research Nanomaterials, Inc., TX, USA). 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 2x10<sup>13</sup> n/sm<sup>2</sup>san sel sıxlığına malik neytron seli ilə tam güc rejimində (250kVt) şüalandırılmışdır. Mərkəzi kanalda tam güc rejimində mövcud neytron selinin parametrləri termal neytronlar üçün 5.107x10<sup>12</sup> n/sm<sup>2</sup>san (1±0.0008, E<sub>n</sub> < 625eV), epitermal neytronlar üçün 6.502x10<sup>12</sup> n/sm<sup>2</sup>san (1±0.0008, E<sub>n</sub> ~ 625eV ÷ 0.1MeV), sürətli neytronlar üçün 7.585x10<sup>12</sup> n/sm<sup>2</sup>san (1±0.0007, E<sub>n</sub> > 0.1 MeV) və nəhayət, bütün neytronlar üçün mərkəzi kanalda sel sıxlığı 1.920x10<sup>13</sup> n/sm<sup>2</sup>san (1±0.0005) kimidir [38-45]. Beləliklə, mərkəzi kanalda neytronların orta enerjisi təqribən epitermal neytronların enerjisinə (E<sub>n</sub> ~ 625eV ÷ 0.1MeV) uyğun gəlir.

Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin termik parametrləri "Perkin Elmer" STA 6000 cihazında tədqiq edilmişdir. "Perkin Elmer" STA 6000 cihazında işçi oblast 16-1000 °C, termik işləmə sürəti qızma prosesində 5 °C/dəq və soyuma prosesində 20 °C/dəq, PolyScience analizatoru və "digital temperature controller" soyuducu sistemidir. "Pyris Manger" proqram təminatından istifadə olunaraq kinetik parametrlər təyin olunmuşdur. Yanma məhsullarının sistemdən xaric edilməsi və kondensasiya prosesinin qarşısının alınması məqsədilə arqon təsirsiz qazından istifadə edilmiş və sistemə 20 ml/dəq sürətlə verilir. Standart 177,78 mg alüminium-oksüd əsaslı pəndən istifadə olunmuşdur. Termocüt üzərində yerləşdirilmiş elektron qeydedici vasitəsilə nümunənin kütləsi 10<sup>-3</sup> mq dəqiqliyi ilə təyin olunur və avtomatik rejimdə qeyd olunur. Proqram təminatı avtomatlaşdırılmış qaydada nümunə ilə dolu pənin kütləsi ilə boş pənin kütlə fərqin təyin edir. Təyin olunmuş kütlə proqram təminatında yaddaşda saxlanılır. Termik spektrlərdə yaranan endo və ekzotermik effektlərin parametrləri "Calculation" menyusundan istifadə olunmaqla hesablanır. Təcrübələrdə alınmış və sonradan hesablanmış qiymətlərə uyğun alınan bütün

nəticələr "OriginPro 9.0" proqramında qrafik olaraq təsvir edilmişdir.

### Nəzəri yanaşmalar

Məlumdur ki, nano ölçülü materiallarda xüsusi səth sahəsi kristal və mikro şəkildə tədqiq olunan materiallarla müqayisədə dəfələrlə böyükdür (təcrübələr aparılan nanokristallik 3C-SiC üçün xüsusi səthin sahəsi  $120 \text{ m}^2/\text{q}$ ). İstilik selinin nanomateriallarda axını digər materiallarla müqayisədə (səth sahəsinin böyük olması səbəbindən) fərqli mexanizmlə baş verir. Nano materiallarda səth sahəsinin istik seli axını prosesində iştirak mexanizmi aşağıdakı kimi xarakterizə olunur [46]:

$$Q = S\alpha(T_2 - T_1) \quad (1)$$

Burada  $T_1$  və  $T_2$  uyğun olaraq prosesin başlanğıc və son temperaturu,  $S$  materialın səthinin sahəsi,  $\alpha$  isə səthdə istilik axınının əmsalıdır. Diferensial şəkildə səthdə istilik axını əmsalı aşağıdakı kimi təyin olunur.

$$\alpha = -\frac{\lambda}{(T_2 - T_1)} \frac{\partial T}{\partial n} \quad (2)$$

Son bərabərliklərdən diferensial şəkildə aşağıdakı bərabərlikləri alırıq:

$$dQ = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} dS \quad (3)$$

$$dQ = \alpha(T_2 - T_1) dS$$

Adətən  $\alpha$  əmsalı materialın tipindən asılı olaraq Nusselt (Nu), Prandl (Pr), Reynolds (Re) və Grashof (Gr) kimi bir neçə kriteriya ədədləri ilə təyin olunur [46-48].

$$(Nu) = \frac{al}{\lambda}, \quad (Pr) = \frac{v}{a}, \quad (Re) = \frac{wl}{v}, \quad (Gr) = \frac{g\beta l^3(T_1 - T_0)}{v} \quad (4)$$

burada,  $\lambda$  - termik keçiricilik,  $a$  - termal diffuziya əmsalı,  $v$  - kinematik özüllük,  $l$  - xarakterik ölçülər,  $w$  - xarakterik sürət,  $g$  - qravitasiya sahəsində sürətlənmə,  $(T_1 - T_0)$  - temperatur fərqi və  $\beta$  termal genişlənmə əmsalıdır. Nəzərə alınmayan istilik miqdarı  $Q_r$ , temperatur  $T_s$  qiymətinə uyğun  $A_s$  səth sahəsi və temperaturun  $T_0$  qiymətinə uyğun  $A_0$  səth sahəsi olarsa ümumi şəkildə istilik miqdarı aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər.

$$Q_r = A_s \varepsilon_m \sigma (T_s^4 - T_0^4) \quad (5)$$

burada,  $\varepsilon_m$  - səth emissiyasından asılı olaraq emissiya əmsalı və  $\sigma$  - şüalanma sabitidir ( $\sigma = 5.77 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ). Ümumi halda vahid sətdə olan yekun enerji aşağıdakı kimidir.

$$q_r = \frac{Q_r}{A_s} \quad (6)$$

Son iki bərabərlikdən, aşağıdakı ifadəni almaq olar:

$$q_r = \varepsilon_m \sigma (T_s^4 - T_0^4) \quad (7)$$

Yaxud (2) bərabərliyinə analogi olaraq:

$$q_r = \alpha_r (T_s - T_0) \quad (8)$$

burada

$$\alpha_r = \varepsilon_m \sigma \frac{T_s^4 - T_0^4}{T_s - T_0} = \varepsilon_m \sigma (T_s + T_0)(T_s^2 + T_0^2) \quad (9)$$

Son bərabərlik şüalanma zamanı istilik daşınması kofisientini xarakterizə edir [46-47]. Seçilmiş temperatur aralığı üçün  $\Delta T = T_s - T_0$  olduğunu nəzərə alsaq, aşağıdakı ifadəni almış olarıq:

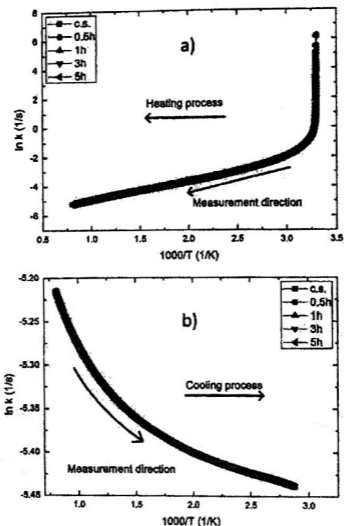
$$\alpha_r = 4\varepsilon_m \sigma T_0^3 \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{\Delta T}{T_0} \right) \quad (10)$$

Xüsusi halda  $\frac{\Delta T}{T_0}$  nisbəti çox kiçik olarsa və bunu nəzərə almasaq

$\alpha_r = 4\varepsilon_m \sigma T_0^3$  bərabərliyini alarıq. Adətən istilikdöçən cihazlar istilik axını kofisientini, konveksiyanın istilik axımını, ötürülən və şüalanan istilikləri ölçür. Kalorimetriyada G kofisientindən daha çox istifadə olunur ki, bu da istilik itkisi kofisienti adlanır. Bu isə birbaşa nümunənin bütün səthindən ötürülən istilik ilə mütənasib olaraq qiymətləndirilir.

### Nəticə və müzakirələr

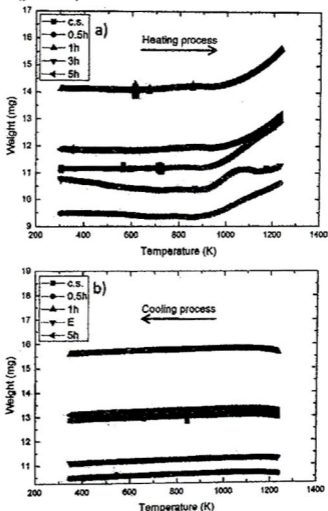
Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin neytron seli ilə şüalanmadan əvvəl və sonra aktivləşmə enerjisini Arenius yanaşması ilə qiymətləndirmək üçün  $\ln k - 1000/T$  asılılıqları şəkil 1-də verilmişdir. Qeyd edək ki, Arenius yanaşmasına əsasən qurulmuş  $\ln k - 1000/T$  asılılıqlarında əyrilərin xətti hissəsinin  $1000/T$  xətti ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensi birbaşa aktivləşmə enerjisini ifadə edir. Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin aktivləşmə enerjisi həm qızma, həm də soyuma proseslərində ayrı ayrılıqda nəzərdən keçirilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi qızma prosesində aktivləşmə enerjisi əsasən bir real qiymətə malikdir (şəkil 1a). Temperaturun kiçik qiymətlərində ( $1000/T > 3.1$ ) müşahidə olunan kənarçıxmalar, hesab olunur ki, nanomaterial daxilində adsorbsiya olunan olan əlavə su və ya digər qatışıqlarla əlaqəlidir. Eyni zamanda xətti azalan hissənin aktivləşmə enerjisinin kiçik olması adsorbsiya olunmuş su molekullarının xemosorbsiya olduğunu bir daha göstərir. Bu isə öz təstiqini soyuma prosesinin  $\ln k - 1000/T$  asılılıqlarında tapır (şəkil 1b). Belə ki, soyuma zamanı ümumi yanışmada aktivləşmə prosesini bir qiymətlə izah etmək mümkündür. Digər tərəfdən, şəkildən görüldüyü kimi neytron seli ilə şüalanma nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin aktivləşmə enerjisinə, demək olar ki, təsir etmir.



Şək. 1. Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin neytron seli ilə şüalanmadan öncə (c.s.) və (0.5h,1h,3h,5h) sonra  $\ln k - 1000/T$  asılılıqları (a – qızma prosesi, b – soyuma prosesi).

Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin neytron seli ilə şüalanmadan əvvəl və sonra kütləsinin temperaturundan asılı olaraq dəyişmə asılılıqları şəkil 2 – də təsvir edilmişdir. İlk öncə qeyd etmək lazımdır ki, aparılan eksperimentlərdən alınan nəticələr başlanğıc kütlənin ədədi qiymətindən asılı deyil və başlanğıc kütlənin fərqli olması tam texniki xarakterlidir ki, bu da heç bir fiziki məna kəsb etmir. Şəkildən görüldüyü kimi, qızma və soyuma proseslərində kütlənin dəyişmə kinetikasında fərq mövcuddur (şəkil 2a və 2b). Qızma prosesində, temperaturun təqribən  $300K < T < 1000K$  intervalında heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur (şəkil 2a). Lakin temperaturun  $1000K < T < 1300K$  intervalında, temperaturun artması ilə ümumi yanışmada kütlədə çox az miqdarda artma müşahidə olunur. Mövcud kütlə artımının səbəbi oksidləşmə ola bilər, lakin bunu təsdiqləmək üçün daha çox analitik tədqiqatlara ehtiyac vardır. "Pyris Manger" program təminatının köməyiylə, neytron selinin təsi-

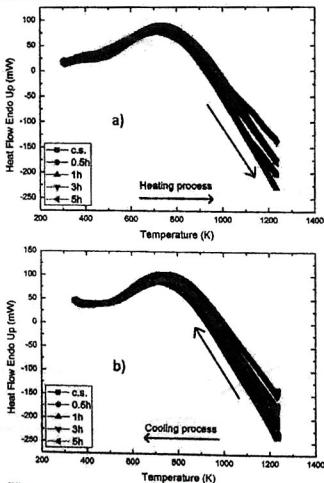
rindən öncə və sonra oksidləşmə dərəcəsinin temperatur asılılığı çıxarılmışdır. Məlum olmuşdur ki, şüalanmadan əvvəl və sonra nanomaterialda temperaturun 1270 K qiymətinə qədər oksidləşmə çox az miqdarda mövcuddur. Temperaturun təqribən 1000K qiymətinə qədər oksidləşmə, demək olar ki, tam yoxdur. Lakin temperaturun 1000K-dən böyük qiymətlərində çox cüzi oksidləşmə müşahidə olunur, bu da göstərilən intervalda kütlənin artmasına səbəb olur. Neytron selinin təsiri ilə nonakristallik SiC birləşməsində yaranan aktiv mərkəzlərə yüksək temperaturlarda O<sub>2</sub> atomunun daxil olması və soyuma prosesində kütlədə heç bir dəyişikliyin olmaması və artmış kütlənin saxlanılması, bir daha qızma prosesində mövcud olan artımın oksidləşmə ilə əlaqəli ola bilməsini təsdiqləyir (şəkil 2b).



Şək. 2. Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin neytron seli ilə şüalanmadan öncə (c.s.) və (0,5h, 1h, 3h, 5h) sonra kütləsinin temperaturundan asılı olaraq dəyişməsi (a – qızma prosesi, b – soyuma prosesi).

Fərqli müddətlərdə neytron selinin təsirinə məruz qalmış nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin istilik selinin temperaturdan asılılıq (DSC) spektri şəkil

3-də verilmişdir. Ümumi yanaşmada istilik axımının temperatur asılılığında neytronlarla şüalanmadan asılılıq çox azdır və xaosluq müşahidə olunur. Şəkillərdən görüldüyü kimi, neytronlarla şüalanmadan əvvəl və sonra nanokristallik 3C-SiC hissəciklərində baş verən termik prosesləri əsasən bir hissə ilə izah etmək olar. Digər kiçik kənarçıxma, atmosferdən adsorbsiya olunan suyun və ya digər aşqar elementlərin sistemdən çıxması kimi qiymətləndirilə bilər. Belə ki, bu mərhələ temperaturun təqribən 400K qiymətində yekulaşır (şəkil 3a). Əsas mərhələ isə temperaturun təqribən 800K qiymətinə qədər davam edir. Nanomateriallar çox böyük xüsusi səth sahəsinə (Specific Surface Area - SSA) malik və səthi aktiv olduğu üçün, ilkin yanaşmada ehtimal olunur ki, bu mərhələdə atmosferlə təmasdan səthdən asılı hala düşən su və ya digər birləşmələr nanohissəciyi tərk edir. Bu proses təqribən temperaturun 800K qiymətinə qədər davam edir.



Şəkil 3. Nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin neytron seli ilə şüalanmadan öncə (c.s.) və (0.5h,1h,3h,5h) sonra istilik selinin temperatur asılılıqları (a – qızma prosesi, b – soyuma prosesi).

Temperaturun  $800 < T < 1300\text{K}$  intervalında sistemə verilən enerji sadəcə nümunənin qızmasına sərf olunur və digər effektlər müşahidə olunmur. Lakin soyuma prosesində də anoloji halın müşahidə olunması 800K temperaturda



sistemdən asılı maddələrin sistemi tərk etməsi fərziyyəsinə müəyyən mənada ziddiyyət yaranır (şəkil 3b). Belə olan hal, adətən Debay temperaturu ilə az və ya çox dərəcədə izah olunur. Lakin baxılan haldan fərqli olaraq, ədəbiyyatlarda silisium karbid üçün Debay temperaturu 1270K-dir [49-51]. Soyuma proseslərində mövcud pik, ola bilsin ki, ətrafdan sistemə yenidən daxil olan aşqar materiallarla əlaqəlidir.

### Nəticələr

Neytronlarla şüalanmadan öncə və sonra aparılan müqaisəli analizlərdən məlum olmuşdur ki, ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında temperaturun təqribən 1300K qiymətinə qədər nanokristallik 3C-SiC hissəcikləri çox davamlı fiziki xassəyə malikdir. Şüalanmadan öncə və sonra temperaturun təqribən  $300K < T < 800K$  intervalında DSC əyriələrində bəzi effektlər müşahidə edilmişdir. Neytron selinin nanokristallik 3C-SiC hissəciklərinin aktivləşmə enerjisinə təsir etmədiyi aşkar olunmuşdur (aktivləşmə enerjisi tipik qiymətə yaxın 120kJ/mol alınmışdır). TGA və DTG analizlərindən məlum olmuşdur ki,  $300K < T < 800K$  temperatur intrervalında, demək olar ki, oksidləşmə dərəcəsi sıfıra yaxındır. Baxmayaraq ki, temperaturun təqribən  $800K < T < 1300K$  intervalında nanomaterialda az miqdarda oksidləşmə müşahidə edilmişdir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Singh G., Koyanagi T., Petrie C., Terrani K., Katoh Y. Evaluating the Irradiation Effects on the Elastic Properties of Miniature Monolithic SiC Tubular Specimens // *Journal of Nuclear Materials* 499, 107-110, 2018
2. Yigang Chen, Fang Wang, Yingjie Jia, Nan Yang, Xianming Zhang "One-Step Ethanolysis of Lignin into Small-Molecular Aromatic Hydrocarbons over nano-SiC Catalyst" *Bioresource Technology* 226, 145-149, 2017
3. Andrey A.Stepashkin, Dilyus I.Chukov, Sergey D.Kaloshkin, Ivan S.Pyatov, Magomed Ya.Deniev "Carbonized Elastomer based Composites Filled with Carbon Fillers and Silicon Carbide" *Materials Letters* 215, 288-291, 2018
4. Ekaterina Novitskaya, Hesham E.Khalifa, Olivia A.Graeve "Microhardness and Microstructure Correlations in SiC/SiC Composites" *Materials Letters* 213, 286-289, 2018
5. Abdul Majid "A Perspective on non-Stoichiometry in Silicon Carbide" *Ceramics International* 44, 2, 1277-1283, 2018
6. Felix Cancino-Trejo, Eddie Lopez-Honorato, Ross C.Walker, Romelia Salomon Ferrer "Grain-Boundary Type and Distribution in Silicon Carbide Coatings and Wafers" *Journal of Nuclear Materials* 500, 176-183, 2018
7. A.Nawaz, W.G.Mao, C.Lu, Y.G.Shen "Nano-Scale Elastic-Plastic Properties and Indentation-Induced Deformation of Single Crystal 4H-SiC" *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 66, 172-180, 2017
8. Gaurav Bajpai, Rajesh Purohit, R.S.Rana, Saurabh Singh Rajpurohit, Ajeet Rana "Investigation and Testing of Mechanical Properties of Al-Nano SiC Composites through Cold Isostatic Compaction Process" *Materials Today: Proceedings* 4,2,A, 2723-2732, 2017
9. Kaijie Ning, Kathy Lu, Kaustubh Bawane, Zhibao Hu "Spark Plasma Sintering of Silicon Carbide (SiC)-Nanostructured Ferritic Alloy (NFA) Composites with Carbon Barrier Layer" *Journal of Nuclear Materials* 498, 50-59, 2018
10. Lukasz Rogal, Damian Kalita, Anna Tarasek, Piotr Bobrowski, Frank Czerwinski "Effect