

PACS: 61.80.Hg, 75.50.Tt, 61.72.Hh

## MÜXTƏLİF NEYTRON SELİNİN TƏSİRİNƏ MƏRUZ QALMIŞ NANO H-BN HİSSƏCİKLƏRİNİN EPR TƏDQIQI

N.R.ABBASOV

*Milli Nüvə Tədqiqatları Mərkəzi*  
*nicat.rpi@gmail.com*

*Nanokristallik BN hissəciklərində paramaqnit mərkəzlər və onların təbiəti neytronlarla şüalanmadan öncə və sonra müqaisəli öyrənilmişdir. Elektron Paramaqnit Rezonans (EPR) spektroskopik analizlər maqnit sahəsinin 0.05 - 0.55 T (500 - 5500 Gauss) qiymətlərində aparılmışdır. Daha çox paramaqnit mərkəzlər müşahidə olunan 0.3270 - 0.3370 T oblastı əlavə olaraq nəzərdən keçirilmişdir. BN nanohissəciklərində neytron selinin təsiri nəticəsində yaranmış yeni paramaqnit mərkəzlərin təbiəti EPR spektrləri ilə izah edilmişdir.  $V_B$  və  $V_N$  vakansiyalarının yaranma mexanizmi neytron çevrilmələri ilə ətraflı araşdırılmışdır.*

**Açar sözlər:** Nanokristal h-BN, neytron şüalanması, EPR öyrənilməsi

### 1. Giriş

Son zamanlar bor nitrid və onun müxtəlif tip kompozitləri dünya tədqiqatçıları tərəfindən genişmiqyaslı araşdırılmaqdadır [1-9]. Mükəmməl fiziki və kimyəvi davamlılığa malik BN ekstrenal mühitlərdə geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Ümumi yanaşmada bor nitrid geniş qadağan olunmuş zolaq eninə malik yarımkeçiricidir. Eyni zamanda BN yüksək temperatur və təzyiqdə də öz xüsusiyyətlərini qoruma xüsusiyyətinə malikdir. Günümüzə qədər bor nitridin bir neçə politipi mövcuddur. Bunlardan heksaqonal, robohedral, amorf, kubik və s. modifikasiyalı bor nitrid birləşmələrini göstərmək olar. Bor nitridin fərqli modifikasiyalı birləşmələri içərisində ən geniş yayılanı və tətbiq olunanı heksaqonal qurluşlu (h-BN) politipidir. Məhz bu səbəbdən tədqiqat obyektii olaraq h-BN politipi seçilmişdir.

Digər materiallarda olduğu kimi, bor nitrid də nano ölçülərdə özünəməxsus xüsusiyyətlərə malikdir. Nanomateriallar yüksək temperaturalarda, ionlaşdırıcı mühitlərdə və mexaniki təsirlərdə fərqli davranış nümayiş etdirirlər. Ümumi yanaşmada, digər sınıfdən olan nanomateriallar üzərində neytronlarla şüalanma effektləri müəyyən qədər öyrənilmişdir [10-17]. Bor atomlarının yüksək neytron adsorbsiya qabiliyyətinə malik olması BN nanohissəciklərinin şüalanmaya həssaslığını artırma bilər. Ola bilsin ki, digər naomateriallardan fərqli olaraq BN nanohissəcikləri neytron selinə qarşı daha yüksək həssaslığa

malik olsun. Struktr yanaşmasında h-BN qrafinə oxşar olaraq laylı qurluşa malikdir. Belə ki, BN laylarında heksaedrin təpə nöqtələrində bor və azot atomları növbəli şəkildə bir-birini əvəz edir. B-N rabitəsi zamanı atomlararası məsafənin 1.446Å kimi çox az olması bu materialın yüksək davamlılığının əsasını təşkil edir [12]. Lakin ionlaşdırıcı mühitdə reflektor kimi istifadəsi zamanı atomlararası məsafə neytron çevrilmələrində ciddi rola malik olmur. Məhz bu səbəbdən h-BN nanohissəcikləri üzərində neytron selinin təsir effektlərinin öyrənilməsi son dərəcə aktual məsələdir.

Bor nitrid nanohissəciklərində sintez prosesində və ya xarici təsirlərlə fərqli tip defektlər yarana bilər. Yaranmış bu defektlərin əsasını bor və azot boşluqları təşkil edir. Adətən, bəzi növ xarici təsirlərlə (məsələn, ionlaşdırıcı şüalanma) yaranan defektlər digər defektləri dəfələrlə üstələyir. Belə olan halda, neytronlarla şüalanma zamanı yaranmış defektlər və ya paramaqnit mərkəzlər təbii haldan dəfələrlə çox olur və aydın nəzərə çarpır. Təqdim olunan işdə, neytron selinin təsiri altında h-BN nanohissəciklərində yeni yaranmış defektlər və fərqli paramaqnit mərkəzlər EPR spektroskopiyaya üsulu ilə öyrənilmişdir.

## 2. Təcrübə

Təcrübədə istifadə olunan nanomaterial 25-35 m<sup>2</sup>/q xüsusi səth sahəsinə, 70-80 nm ölçülü hissəciklərə və 2.29 q/sm<sup>3</sup> həqiqi sıxlığa malik heksaqonal modifikasiyalı BN 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 F19 kanalında 3.66x10<sup>12</sup> n/sm<sup>2</sup>san sel sıxlığına malik neytron seli ilə tam güc rejimində (250kVt) şüalandırılmışdır. Qeyd edək ki, ümumi halda tam güc rejimində mövcud neytron selinin maksimum 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 maksimum sel sıxlığı 1.920x10<sup>13</sup> n/sm<sup>2</sup>san (1±0.0005) kimidir [24-31]. Nano BN birləşməsi toz halında xüsusi şəraitdə alüminium konteynerlərə doldurularaq reaktorun kanallarına uyğun şəkildə hazırlandı. Hazırlanmış sınaq nümunəsi ilk olaraq beş dəqiqə şüalandırıldı və aktivlik analizləri aparıldı. Sonra digər 4 nümunə 4 qrupa ayrıldı və 1,6E14, 8E14, 4E15 və 2E16 n/sm<sup>2</sup> kimi müxtəlif dozalarda, hər biri ayrı-ayrılıqda kəsilməz olaraq sel sıxlığının 3.66x10<sup>12</sup> n/sm<sup>2</sup>san qiymətində F19 kanalında tam güc (250kVt) rejimində şüalandırıldı. Neytron selinin təsiri nəticəsində nümunələrin aktivliyi kifayət qədər qədər artmışdır. Bu səbəbdən bütün ölçmələr neytron selinin təsirindən təqribən 30 sutqa sonra aparılmışdır. Hazırlanmış nümunələr hər biri təqribən 50 µl (1.5mg) olmaqla hündürlüyü 5mm, iç diametri 3mm olan silindir formalı yüksək təmizliyə malik kvars borucuqlara (Wilmad) dolduruldu. İlkin

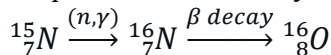
və şüalanmadan sonra nümunələrin EPR analizləri X-bandında (9.85 GHz,  $\lambda \sim 3$  sm) işləyən Bruker EMX II plus EPR spektrometrində aparıldı. Ölçmələr otaq temperaturunda aparılmışdır (tam süpürmə analizi, süpürmə = 500 G-dən 5500 G-yə qədər olan mərkəzi sahə ilə 3300 G = 0.33 T). Termal işlənmə təcrübələri 500 ° C-dən 800 ° C-ə qədər olan temperaturda bir sobada aparılmışdır.

### 3. Nəticə və müzakirələr

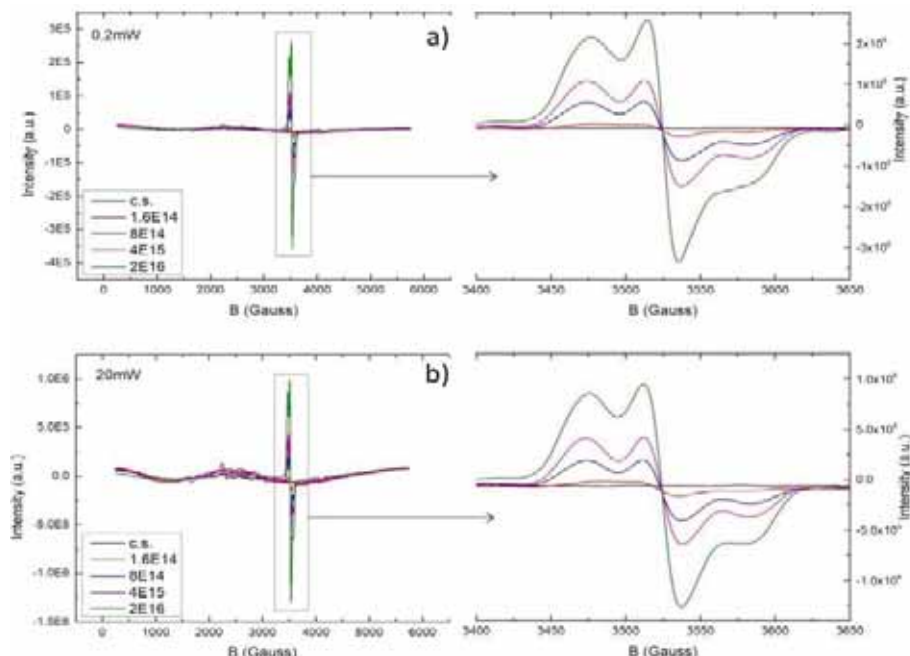
İlkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nanokristallik BN hissəciklərinin EPR spektrləri “geniş aralıqda”, “seçilmiş aralıqda” və “seçilmiş aralıqda doyma həddi” və sair kimi müxtəlif hallarda müqaisəli çəkilmişdir. İlk olaraq geniş diapozonda çəkilmiş və böyüdülmüş spektrləri nəzərdən keçirək (şəkil 1). Qeyd edək ki, bu diapozonda nümunələr 5000G genişlikdə, mərkəzi maqnit sahəsinin 3300G və gücün 0.2mVt və 20mVt qiymətlərində çəkilmişdir.

Tam EPR spektrlərindən görüldüyü kimi, gücün 0.2mVt və 20mVt qiymətlərində yalnız 3540G ətrafında güclü siqnal müşahidə olunur (şəkil 1 sol tərəf). Digər aralıqlarda ya siqnal çox zəifdir, ya da yoxdur. Tam spektrdə müşahidə olunan spektrlər bir-birini qapadığı üçün neytron selinin təsir müddətini spektrdən ayırmaq mümkün deyil. Belə olan halda, böyüdülmüş spektrləri nəzərdən keçirmək daha məqsədəuyğundur (şəkil 1 sağ tərəf). Böyüdülmüş spektrlərdə həm gücün 0.2mVt, həm də 20mVt qiymətlərdən də neytron selinin nanokristallik BN hissəciklərində yaratdığı dəyişikliklər açıq-aşkar müşahidə olunur. Böyüdülmüş spektrdən görüldüyü kimi, neytron seli ilə şüalanma dozasında mütənasib olaraq nanokristallik BN hissəciklərində iki tip paramaqnit mərkəz yaranır. Neytron selinin təsir müddətinin artması ilə kəskinləşən spektrləri neytron çevrilmələri nəticəsində yaranan yeni izotoplarla yaxşı izah etmək olur. Belə ki, neytronlarla şüalanma zamanı nanokristallik BN hissəciklərini təşkil edən B və N atomları izotop çevrilmələrinə məruz qalır. Təbii halda B və N atomlarının hər birinin iki stabil izotopu vardır. Bu stabil izotopların hər biri neytron zəpt edərək fərqli izotop yarada bilər. Lakin burada N izotoplarının effektiv en kəsiyinin və uduculuq qabiliyyətinin B atomları ilə müqayisədə dəfələrlə azdır (N izotopları üçün udulmanın effektiv en kəsiyi 1.8 barn) [23].

Bunun nəticəsində hesab edirik ki, N izotoplarında baş verən dəyişikliklər spektrə təsir etməyəcək qədər azdır. Baxmayaraq ki, nümunə daxilində



kimi çevrilmələr də mümkündür. Lakin bu çevrilmənin effektivliyinin B izotopları ilə müqayisədə çox az olması, onun nəzərə alınmaması ilə nəticələnir. Borun təbii halda iki izotopu mövcuddur və hər birinin effektiv en kəsiqləri və adsorbsiya qabiliyyəti fərqlidir (təbii halda  ${}^{10}_5B$  19.9% və  ${}^{11}_5B$  80.1% izotopları). Hər bir izotopun neytronlara qarşılıqlı təsiri fərqli izotopların yaranmasına səbəb ola bilər.

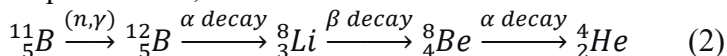


**Şək. 1.** Geniş aralıqda (5500G) ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-kristallik BN hissəciklərinin EPR spektrləri (a – 0.2mVt, b – 20mVt, solda tam spektrlər, sağda böyüdülmüş (zoom) spektrlər)

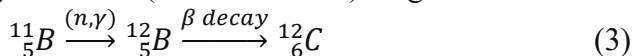
$^{10}_5B$  izotopu digərləri ilə müqayisədə 3890 barn kimi çox böyük effektiv en kəsiyinə malikdir və bir neytron zəpt edərək  $^{11}_5B$  izotopuna çevrilir. Bu halda termal neytronların təsiri ilə



kimi çevrilmə baş verə bilər [18, 25]. Digər tərəfdən  $^{11}_5B$  stabil izotopu 760 barn kimi nisbətən aşağı udulmanın effektiv en kəsiyinə (absorption cross-section) malikdir və neytron zəpt edərək  $^{12}_5B$  izotopuna çevrilir ki, bu da düşən neytronun enerjisindən asılı olaraq iki tip izotopa çevrilə bilər. Əgər neytronların enerjisi kifayət qədər olarsa,

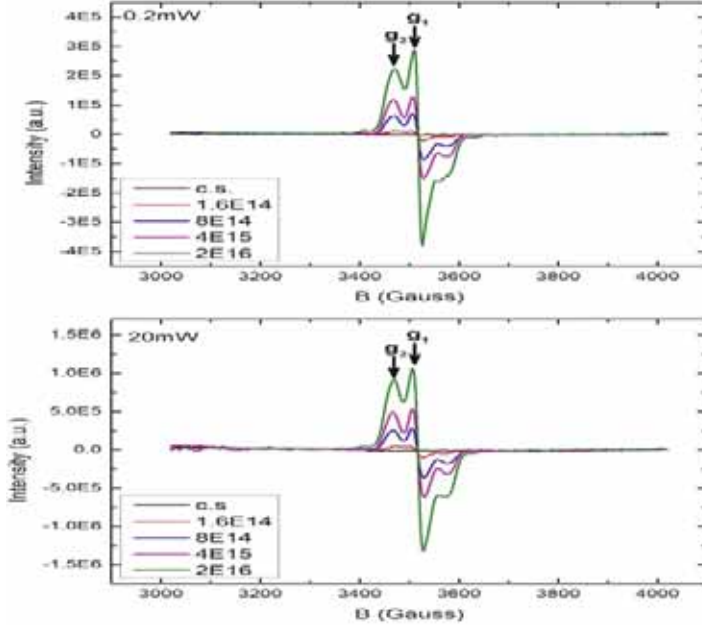


kimi nüvə çevrilməsi baş verə bilər (1.6% ehtimalla). Digər tərəfdən



kimi nüvə çevrilməsi də baş verə bilər (98.4% ehtimalla). Effektiv en kəsiyinin böyük olması və neytron adsorbsiya qabiliyyətinin dəfələtlə çox olması nəticəsində B10 izotopu daha çox neytron zəpt edəcəkdir. Bu halda baxmayaraq ki, nanokristallik BN hissəciklərində B10 izotopunun kütlə payı azdır, belə demək olar ki, daha çox ehtimallı proses (1) ifadəsinə uyğun nüvə çevrilmələri ilə Li7 izotoplarının yaranmasıdır. Bu zaman şüalanma nəticəsində yaranan yeni siqnalları Li7 izotopları ilə əlaqələndirmək olar. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, nanokristallik BN hissəciklərində B11 izotopunun kon-

sentrasiyası kifayət qədər çoxdur (təbii borda 80.1%) və (3) ifadəsi ilə C12 izotopunun alınma ehtimalı da çoxdur (98.4%). Bu halda üçqat bor mərkəzləri ilə alınmış yeni spektrləri izah etmək olur [23-26].



**Şək. 2.** Mərkəzi sahənin 3500G qiymətində 1000G genişlikdə gücün 0.2mVt (a) və 20mVt (b) qiymətlərində ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nanokristallik BN hissəciklərinin EPR spektrləri

Yeni yaranmış C atomları N atomları ilə güclü qarşılıqlı təsirə girərək, azot boşluqları ( $V_N$ ) yaradır ki, bu da üçqat bor mərkəzlərinin yaranmasına səbəb olur. Yeni yaranmış azot boşluqlarında elektron yerləşərək paramaqnit mərkəzi formalaşdırır. Təbii olaraq neytron seli ilə təsir müddətinin artması nəticəsində C12 izotoplarının konsentrasiyasının artması birbaşa azot boşluqlarının artmasına imkan yaradır. Nəticədə üçqat bor mərkəzlərinə uyğun paramaqnit mərkəzlərinin sayı artır və spektrlərdə bu aşkar müşahidə olunur. Müşahidə olunan bu siqnalları dəqiq ayırmaq və yeni yaranmış mərkəzlərin dayanıqlığını yoxlamaq məqsədilə 3500G mərkəzi sahədə 1000 G və 100 G genişlikdə EPR spektrləri fərqli güclərdə çəkilmişdir (şəkil 2).

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi gücün artırılması ilə müşahidə olunan EPR siqnalı daha kəskin hal alır (şəkil 2b). Bu isə onu dəməyə əsas verir ki, alınmış siqnallar dayanıqlı paramaqnit mərkəzlərdəndir. Şüalanma dozasının aşağı qiymətlərində  $g_1$  ( $g=2.003252$ ) siqnalı zəif müşahidə edilsə də  $g_2$  ( $g=2.02397$ ) siqnalı, demək olar ki, müşahidə edilmir. Hesablanmış  $g$  faktorun qiymətindən görüldüyü kimi  $g_1$  siqnalı  $V_N$  boşluqları və ya üçqat bor mərkəzindəndir. Belə ki, əgər azot boşluğu yaranarsa, orada bir elektron yerləşə bilər.  $g_1$  pikində  $g$  faktorun sərbəst elektrona uyğun qiyməti müşahidə edilir ( $g=2.003252$ ). Buradan bir daha məlum olur ki, yaranmış yeni C12 stabil izotopları mövcud paramaq-

nit mərkəzlərin əsasını təşkil edir.

#### 4. Nəticələr

Neytronlarla şüalanma nəticəsində BN nanohissəciklərinin EPR spektrlərində g faktorun sərbəst elektrona uyğun qiymətlərində güclü iki signal müşahidə edildi. Məlum oldu ki, neytronlarla şüalanma zamanı nüvə çevrilmələri nəticəsində C12 izotoplarının konsentrasiyası artır, C12 atomları N atomları ilə güclü qarşılıqlı təsirə girərək azot boşluqlarının əmələ gəlməsinə səbəb olur. Yaranmış azot boşluqları isə üçqat bor mərkəzlərinin əsasını təşkil edir və EPR spektrində sərbəst elektrona uyğun güclü signal kimi müşahidə edilmişdir. Digər signal, neytron zəpti nəticəsində B11 izotopunun konsentrasiyasının artması ilə bir bor mərkəzindən olan signal kimi müəyyən edilmişdir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Chao Chen et al. "Enhancing high field dielectric properties of polymer films by wrapping a thin layer of self-assembled boron nitride film" *Applied Surface Science* 535, 2021, 147737
2. Zhen Wang et al. "Simultaneously environmental-friendly exfoliation of boron nitride nanosheets and graphene and the preparation of high thermal conductivity nano-mixture composite membranes" *Materials Characterization* 168, 2020, 110508
3. Yasmin Mussa et al. "Hexagonal boron nitride effect on the performance of graphene-based lithium-sulfur batteries and its stability at elevated temperatures" *Materials Chemistry and Physics* 257, 2021, 123807
4. Lin Liu et al. "Hexagonal boron nitride with nanoslits as a membrane for water desalination: A molecular dynamics investigation" *Separation and Purification Technology* 251, 2020, 117409
5. Yin Liu et al. "Mechanical properties and thickness-determined fracture mode of hexagonal boron nitride nanosheets under nanoindentation simulations" *Computational Materials Science* 186, 2021, 110047
6. Ihsanullah Ihsanullah "Boron nitride-based materials for water purification: Progress and outlook" *Chemosphere* 263, 2021, 127970
7. Jianbin Du et al. "Understanding the water permeability and Cu<sup>2+</sup> removal capability of two-dimensional nanoporous boron nitride" *Computational Materials Science* 184, 2020, 109923
8. Md J. Nine et al. "Cross-overlapped flat-silver/hexagonal boron nitride for translucent heat-reflective coatings" *Applied Materials Today* 20, 2020, 100764
9. Lingyun Huang et al. "Boron nitride and hyperbranched polyamide assembled recyclable polyisoprene vitrimer with robust mechanical properties, high thermal conductivity and remoldability" *Polymer* 208, 2020, 122964
10. Elchin M. Huseynov, Tural G. Naghiyev, Ulviyya S. Aliyeva "Thermal parameters investigation of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using DTA, TGA and DTG methods" *Physica B: Condensed Matter* 577, 411788, 2020
11. Elchin Huseynov, Anze Jazbec, Luka Snoj "Temperature vs. impedance dependencies of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)" *Applied Physics A* 125, 91-98, 2019
12. Elchin Huseynov, Adil Garibov " Effects of neutron flux on the temperature dependency of permittivity of 3C-SiC nanoparticles" *Silicon* 9/5, 753-759, 2017
13. Elchin Huseynov, Anze Jazbec "EPR spectroscopic studies of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)" *Silicon* 11/4, 1801-1807, 2019



14. Huseynov E.M., Naghiyev T.G., Abbasov N.R. "Radioactivity study of 3C-SiC nanoparticles under the neutron flux at the TRIGA Mark II type research reactor" *Advanced Physical Research* 1 (1), 42-51, 2019
15. Elchin M. Huseynov "Neutron irradiation, amorphous transformation and agglomeration effects on the permittivity of nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)" *NANO* 13/3, 1830002, 2018
16. Elchin M. Huseynov "Dielectric loss of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) as a function of frequency and temperature" *Solid State Sciences* 84, 44-50, 2018
17. Elchin M. Huseynov "Current-voltage characteristics of neutron irradiated nanocrystalline silicon carbide (3CSiC)" *Physica B: Condensed Matter* 544, 23-27, 2018
18. Elchin Huseynov, Anze Jazbec "Trace elements study of high purity nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using k0-INAA method" *Physica B: Condensed Matter* 517, 30–34, 2017
19. Elchin M. Huseynov "Permittivity-frequency dependencies study of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC)" *NANO* 12, No. 6, 1750068, 2017
20. Elchin Huseynov, et al. "Effects of neutron flux on the nano silica particles: ESR study" *Modern Physics Letters B* 30/8, 1650115, 2016
21. Franco Cataldo & Susana Iglesias-Groth "Neutron damage of hexagonal boron nitride: h-BN" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* volume 313, pages261–271(2017)
22. P. Filliatre, C. Jammes, L. Barbot, D. Fourmentel, B. Geslot, I. Lengar, A. Jazbec, L. Snoj, G. Žerovnik "Experimental assessment of the kinetic parameters of the JSI TRIGA reactor" *Annals of Nuclear Energy* 83, 236–245, 2015
23. Tanja Goričanec, Gašper Žerovnik, Loič Barbot, Damien Fourmentel, Christophe Destouches, Anže Jazbec, Luka Snoj "Evaluation of neutron flux and fission rate distributions inside the JSI TRIGA Mark II reactor using multiple in-core fission chambers" *Annals of Nuclear Energy* 111, 407-440, 2018
24. Zerovnik, G et al. "Validation of the neutron and gamma fields in the JSI TRIGA reactor using in-core fission and ionization chambers" *Applied Radiation and Isotopes*, 96, 27-35, 2015
25. Henry R., Tiselj I., Snoj L. "Analysis of JSI TRIGA MARK II reactor physical parameters calculated with TRIPOLI and MCNP" *Applied Radiation and Isotopes*, 97, 140-148, 2015
26. Tanja Kaiba, Gasper Zerovnik, Anze Jazbec, Ziga Stancar, Loic Barbot, Damien Fourmentel, Luka Snoj "Validation of neutron flux redistribution factors in JSI TRIGA reactor due to control rod movements" *Applied Radiation and Isotopes* 104, 34–42, 2015

## **ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ h-BN ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ НЕЙТРОННЫХ ПОТОКОВ**

**Н.Р.АББАСОВ**

### **РЕЗЮМЕ**

Проведено сравнительное исследование парамагнитных центров в нанокристаллических частицах нитрида бора (h-BN) до и после нейтронного облучения. Спектроскопические анализы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились в широком диапазоне магнитного поля от 0,05 до 0,55 Тл (500-5500 Гаусс). Дополнительно просматривался диапазон 0,3270 - 0,3370 Тл, где наблюдалось больше парамагнитных центров. Природа новых парамагнитных центров, образующихся в результате нейтронной трансмутации в наночастицах BN, исследована по спектрам ЭПР.

**Ключевые слова:** нанокристаллический h-BN, нейтронное облучение, ЭПР-исследования.

## **EPR STUDY OF NANO h-BN PARTICLES EXPOSED TO VARIOUS NEUTRON FLUXES**

**N.R.ABBASOV**

### **SUMMARY**

Paramagnetic centers in the nanocrystalline boron nitride (h-BN) particles were comparatively studied before and after neutron irradiation. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopic analyzes were performed in the broad range of magnetic field from 0.05 - 0.55 T (500 - 5500 Gauss). The range of 0.3270 - 0.3370 T was additionally swept, where more paramagnetic centers were observed. The nature of the new paramagnetic centers formed as a result of neutron transmutation in the BN nanoparticles were examined by EPR spectra.

**Keywords:** Nanocrystalline h-BN, neutron irradiation, EPR studies