

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
RADİASIYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

MƏTLƏB NƏBİ OĞLU MİRZƏYEV

URANİL-SİLİKAT BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTROFİZİKİ
XASSƏLƏRİNƏ DAXİLİ VƏ XARİCİ ŞÜALANMANIN TƏSİRİ

2225.01.-Radiasiya materialşünaslığı

*Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın*

A V T O R E F E R A T I

BAKİ - 2014

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Akademik **A.A.Qəribov**
Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi,
dos. **R.N.Mehdiyeva**

Rəsmi opponentlər:

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor: **R.S.Mədətov**

Texnika elmləri doktoru,
Ə.İ.Məmmədov

Aparıcı təşkilat:

Bakı Dövlət Universiteti,
Fizika Problemləri İnstitutu

Dissertasiyanın müdafiəsi “_12_” dekabr 2014-cü il saat “_” da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.221 Dissertasiya Şurasının iclasında olacaq.

Ünvan: AZ1143, B.Vahabzadə 9, Bakı ş.

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “_” _____ 2014-cü ildə göndərilmişdir.

İxtisaslaşdırılmış Şuranın Elmi katibi:
fizika –riyaziyyat elmləri doktoru, prof.

O.Ə.Səmədov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Elmin bütün sahələrində son illərdə sürətli və inqilabi sıçrayışlarla müşahidə olunan yeniliklərin içərisində nüvə energetikasını, nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsini, nüvə materiallarının alınması və nüvə texnikasının inkişafını qeyd etməmək mümkün deyil. Uranın müxtəlif tərkibli birləşmələri nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi sahəsində geniş tətbiq tapıb. Müasir dövrdə aşağı temperaturlu reaktorlarda nüvə yanacağı kimi uranın müxtəlif ərintiləri istifadə olunur. Nüvə energetikasının gələcəyi yüksək temperaturlu IV və sonrakı nəsil reaktorları ilə əlaqədardır. Yüksək temperaturlu reaktorlarda və müasir reaktorlarda yarana biləcək ekstremal hallara metallik ərintilər davam gətirmir və müxtəlif səviyyəli qəza halları yaradır. Odur ki, son illərdə yüksək temperaturlu reaktorlar üçün uranın yüksək temperatura davamlı birləşmələrinin alınması və onların xassələrinin tədqiqi diqqət mərkəzindədir. Bu cür birləşmələrdən biri də uranın silikatlı birləşmələridir. Uranın silikatlı birləşmələrinin digər tərəfdən böyük əhəmiyyətliyi işlənmiş nüvə yanacaqları və radioekoloji problemlərin həlli istiqamətində alınmış radioaktiv tullantıların toplanması və izolə edilməsində istifadə oluna bilinməsidir. Odur ki, son illərdə uranın silikatlı birləşmələri geniş tədqiqat obyektinə çevrilib və müxtəlif elmi mərkəzlərdə bu sahədə böyük elmi işlər aparılır. Buna görə də uranilsilikatlar və müxtəlif növ şüalanmaların uranilsilikatların fiziki–kimyəvi xassələrinə təsiri uzun illərdir ki, tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Uranil silikatlar həm də yüksək temperaturlu nüvə və radiasiya texnologiyaları üçün nüvə materialı kimi böyük maraq kəsb edir. Buna görə də son zamanlar uranilsilikatlara elmi maraqlar genişlənmiş və ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında onların müxtəlif xassələrinin geniş miqyaslı tədqiqatları aparılır. Bu sinfə daxil olan birləşmələr çox maraqlı fiziki xassələrə, o cümlədən yanacaq materialı kimi, radiasiyaya davamlı material, ətraf mühitin cirkəndirilməməsi kimi xüsusiyyətlərə malikdir. Bu materialların özünə məxsus xüsusi aktivliyə malik olmasına baxmayaraq γ -şüaların təsirinə qarşı yüksək həssaslığa malik olması bu materiala olan marağı daha da artırır. Tərkibdə uranilin miqdarını geniş intervalda dəyişmək imkanı, alınmış birləşmələrin müxtəlif elmi və texniki sahələrdə maraqlı olması bu sahədə tədqiqatların miqyasının daha da genişlənməsinə səbəb olub. Uranil-silikat sistemində uranilin miqdarı və xarici şüalanmanın təsirinin müqaisəli təhlilinin onların real şəraitdə göstəricilərinin aşkar edilməsində

daha çox əhəmiyyətli olmasına baxmayaraq bu istiqamətdə hərtərəfli tədqiqatlar haqqında ədəbiyyatda məlumat yoxdur.

Dissertasiya işində mövcud təcrübələr AMEA – nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun lobaratoriyalarında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin məqsədi – tərkibində müxtəlif miqdarda uranil qrupu olan uranil-silikat birləşmələrinin alınması, daxili və xarici şüalanmanın uranil silikatda yükdaşıyıcıların yaranmasına və səth fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirinin aşkar edilməsindən ibarətdir.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

- tərkibində müxtəlif miqdarda uranil qrupu olan uranil-silikatın alınması;
- alınmış uranil-silikatda uranın izotoplarının aktivliklərinin, struktur xüsusiyyətlərinin tədqiqi;
- diferensial termik analiz vasitəsi ilə uranil-silikatda termik və səthi fiziki-kimyəvi proseslərin tədqiqi;
- uranil qrupu və qamma şüalanmanın uranil-silikatın elektrofiziki xassələrinə təsirinin tədqiqi
- uranil-silikatda daxili və xarici şüalanmanın təsiri altında paramaqnit radiasion defektlərin əmələ gəlməsinin tədqiqi;
- uranın daxili və xarici qamma şüalanma enerjilərinin səthi səviyyəyə ötürülməsinin suyun radiasion-heterogen parçalanma üsulu ilə tədqiqi;
- alınmış nəticələrin müzakirəsi və proseslərin mexanizminin işlənilməsi;

Tədqiqat obyekti olaraq silikat və uranil silikat birləşmələrini xüsusi hidroliz və məhlulda çökdürmə üsulu ilə seçilmiş temperatur intervalında dəmləməklə alınmış birləşmələri götürülmüşdür.

İşin elmi yenilikləri aşağıdakılardan ibarətdir:

- silikat və uranil-silikatlarda hidrat örtüyünün, uranil qrupunun daxili və xarici şüalanmanın elektrik keçiriciliyinə təsiri qanunauyğunluğu aşkar olunub;
- Uranil-silikatda daxili və xarici şüalanmanın təsiri nəticəsində yaranan paramaqnit radiasion defektlərin təbiəti aşkar olunub.

- Silikat və uranil-silikat sistemlərində daxili və xarici şüalanmanın təsiri altında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların yaranması və səthi səviyyələrə daşınması proseslərinin qanunauyğunluqları suyun səthi səviyyələrdə radiation-heterogen parçalanma proseslərinə əsaslanan kimyəvi test üsulu ilə aşkar olunub;

İşin praktiki əhəmiyyəti: Dissertasiya işində alınmış nəticələr yüksək temperaturlu nüvə reaktorları üçün oksid əsaslı yanacaq elementlərinin işlənməsində, radiasiyaya həssas və davamlı materialların alınmasında istifadə üçün tövsiyyə olunur.

Müdafiyyəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- tərkibində müxtəlif miqdarda uranil qrupu olan uranil-silikat sistemlərinin alınması, radioaktivliyi, quruluş və hidrat örtüyünün tədqiqi;
- silikat və uranil-silikat sistemlərində hidrat örtüyünün onların elektrik keçiriciliyinə təsiri;
- uranil qrupu və xarici qamma şüalanmanın uranil-silikat sisteminin elektrik keçiriciliyinə təsiri;
- uranil qrupu və xarici qamma şüaların təsiri altında paramaqnit radiation defektlərin yaranması;
- uranil-silikatda qamma şüaların təsiri altında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların yaranması və səthi səviyyələrə daşınması proseslərinin suyun radiation-heterogen proseslərə əsaslanan kimyəvi test üsulu ilə tədqiqi;
- uranil qrupu və xarici qamma şüalanmanın uranil-silikatın elektrofiziki xassələrinə təsirinin mexanizmi;

İşin aprobasiyası:

Dissertasiya işinin ayrı-ayrı materialları bir neçə beynəlxalq və ölkədaxili konfranslarda məruzə olunmuş və müzakirə edilmişdir. İşdə alınmış nəticələr beynəlxalq, ölkədaxili beynəlxalq və digər konfranslarda aşağıda qeyd olunan məruzələr ilə müxtəlif illərdə müzakirə edilmişdir.

- “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” Beynəlxalq konfrans, noyabr 8-10, 2010, səh 69, Bakı, Azərbaycan
- “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” Beynəlxalq konfrans, noyabr 23-25, 2011, səh 24, Bakı, Azərbaycan
- “Ядерная и Радиационная Физика, 8-я международная конференция”, 20-23 сентября, 2011, с 102, Алматы, Казахстан

- “Gənc alimlərin II respublika innovativ ideya yarmarkası” Gənc alimlərin elmi konfransının materialları, iyul 25-27, 2012, səh 70-72, Bakı, Azərbaycan
- “Fizikanın Müasir Problemləri” 4-cü Respublika Konfransının materialları, dekabr 14-15, 2012, səh 254-264, Bakı, Azərbaycan
- “Nuclear science and its application” International Conference, september 25-28, 2012, p 227-228, Samarkand, Uzbekistan
- “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” Beynəlxalq konfrans, noyabr 21-23, 2012, səh 109, Bakı, Azərbaycan
- “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” Beynəlxalq konfrans, noyabr 21-23, 2012, səh 21-31, Bakı, Azərbaycan
- “9-я международная конференция Ядерная и Радиационная Физика”. 24-27 сентября, 2013, с 187, Алматы, Казахстан
- “International scientific conference of young researchers” Qafqaz University, 26-27 aprel, 2013, p 270, Bakı, Azərbaycan

Nəşrlər: Dissertasiya işinin əsas məhiyyəti xarici jurnallarda nəşr edilmiş 1 məqalə və 3 tezisdə, həmçinin ölkədaxili jurnallarda nəşr edilmiş 6 məqalə və 7 tezisdə öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, nəticə və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 135 səhifə, 45 şəkil, 13 cədvəldən ibarətdir. İstifadə olunmuş ədəbiyyatların sayı müəllifin məqalələri də daxili olmaqla 148-dir.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Giriş hissəsində dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı, yeniliklər, praktiki əhəmiyyəti və eləcə də, müdafiə olunacaq müddəaları verilib.

Birinci fəsildə silisiumun oksigenli birləşmələrinin alınması, onların xarakterik xassələri və nüvə texnologiyası istiqamətində tətbiqi haqqında ətraflı ədəbiyyat məlumatları verilib. Bu birləşmələrdə xarici şüalanmanın təsiri nəticəsində gedən defekt əmələ gəlmə prosesləri, fiziki xassələrində baş verən dəyişikliklər haqqında dərc olunmuş elmi

ədəbiyyatların icmalı verilmişdir. Fəslin sonunda mövcud elmi ədəbiyyatlarda aparılan axtarış-təhlil işinə yekun vurularaq uranil-silikat birləşməsində mövcud olan defektlərin xüsusiyyətləri, yaranan radiasiya defektlərinin təbiətinin, ilkin defektlərlə radiasiya defektlərinin qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsinin aktual bir məsələ olduğu göstərilmişdir.

İkinci fəsildə tərkibində radioaktiv $U^{238}+U^{235}$ izotopları olan uran-silikat birləşməsinin sintezi və bu birləşmənin xüsusi aktivliyinin germanium əsaslı qamma spektrometrində təyini metodu verilmişdir. Alınmış nümunələrin quruluş xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi məqsədi ilə, rentgen difraksiyası, infraqırmızı spektroskopiya və termik analiz metodlarından da istifadə edilmişdir. Bu sistemlərdə elektrik xassələrinin tədqiq edilmə üsulları və heterogen proseslərdən istifadə edərək radiasiya defektlərinin öyrənilməsi metodikası verilmişdir. Dissertasiya işində uranil-silikat birləşməsinin sintezi üçün müəyyən sxematik və ardıcıl kimyəvi reaksiyaların aparılma metodikası verilmişdir. Nümunələrdə uranın U^{235} və U^{238} izotoplarının aktivliyinin təyini üçün Canberra (ABŞ) firmasının istehsalı olan yüksək təmizlikli germanium əsaslı HPGe qamma-spektrometrində ölçmə metodikası verilmişdir. Alınmış müxtəlif aktivlikli nümunələrin quruluş forması rentgen difraksiya metodu ilə təyin olunmuşdur. Tədqiq olunan nümunələrin rentgen faza analizi D8ADVANCE (Almaniya) ovuntu difraktometrində yerinə yetirilmişdir. İş rejimi: 40kV, 40mA, CuK_2 şüalanma, $\lambda=1.5406\text{\AA}$, $05^0<2\theta<80^0$, $T=300K$ götürülmüşdür. Nümunələrin termik analizi Perkin Elmer STA 6000 (Amerika) cihazında aparılmışdır. Ölçmə zamanı nümunələr $5^0C/dəq$ sürəti ilə qızdırılmış və sistemin biricinsliyinin saxlanılması üçün arqon qazının sürəti 20 ml/dəq götürülmüşdür. Alınmış spektrlərdən endo və ekzo effektlərin enerjilərinin hesablanma metodikası verilmiş və temperaturdan asılı olaraq kütləsinin müxtəlif temperatur intervalında dəyişməsinin metodikası verilmişdir. Struktur əlaqələrini öyrənmək məqsədilə İQ-spektroskopiya metodundan istifadə edilmişdir. Uranil-silikat nümunələrində İQ-udulma spektrlərinin “Specord 71 İR” (Almaniya) spektrometrində $4600 - 200\text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda çəkilmə metodikası verilmişdir. Daxili və xarici qamma şüalanmanın təsiri altında uranil-silikatlarda yaranan paramaqnit mərkəzlərin tədqiqi EMX plus Bruker markalı elektron paramaqnit rezonans (EPR) spektrometrində aparılmış və elektirik xassələrinin ölçülməsi metodikası verilmişdir. Uranil-silikat sistemlərində qamma şüaların təsiri altında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların yaranması və səthi səviyyələrə miqrasiyası haqqında məlumat əldə etmək

üçün bu birləşmənin səthi səviyyələrinə suyun adsorbsiyası və müxtəlif temperaturalarda qamma şüaların təsiri altında radiasion-heterogen parçalanma məhsulları “İqber-102” markalı xromotoqrafda analiz olunub. Təcrübə xətlər təyin olunub. Qamma şüaların udulma dozası ferrosulfat dozimetrik üsulu ilə təyin olunub. Tədqiq olunmuş sistemlərin və etalon dozimetrlin elektron sıxlıqları əsasında konkret tərkibli uranil-silikat tərəfindən udulan doza qiymətləri təyin olunub.

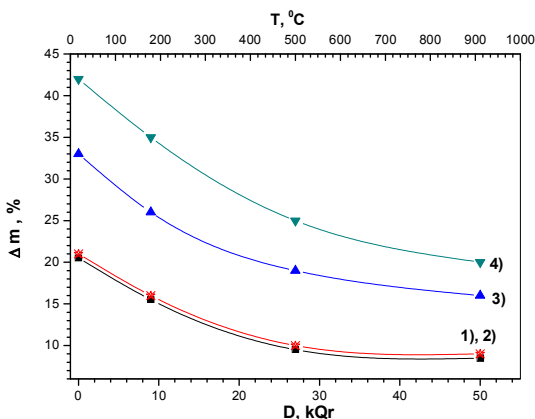
Üçüncü fəsildə uranil-silikat birləşməsinin alınması, aktivliyinin təyini, onun quruluş xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi məqsədi ilə rentgenofaza analizi, infraqırmızı spektroskopiyaya üsulu və termik analiz kimi metodlardan istifadə olunmuşdur. Yerinə yetirilmiş tədqiqat işində tərkibində U^{238} və U^{235} təbii radioaktiv izotop olan uran-silikat sistemi sintez olunmuş və birləşmənin tərkibi sxematik olaraq $(UO_2)_x(SiO_2)_y$ kimi ifadə olunmuşdur. Alınmış nümunələrin aktivliyi germanium əsaslı qamma spektrometri vasitəsi ilə təyin olunmuşdur. Cədvəl1-də uranil-silikat birləşmələrində uranın faizlə miqdarı və aktivlikləri verilib.

Cədvəl1. Uranil-silikat birləşməsində uranın miqdarı və aktivliyi

Sıra nömrəsi	Nümunənin adı	Nümunədə uranın faizlə miqdarı, %	Nümunələrdə uranın cəm aktivliyi, Bk/kq $A_{cəm} = A_{U235} + A_{U238}$
1	Minimum aktivliyi UO_2-SiO_2	0,45	5900±86
2	Orta aktivliyi UO_2-SiO_2	0,57	7090±68
3	Maksimum aktivliyi UO_2-SiO_2	0,66	8150±94

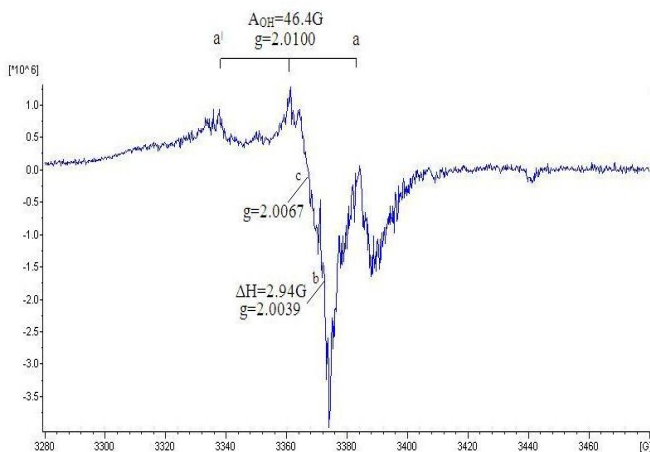
HPGe qamma spektrometrində uranil-silikatın tərkibindəki ^{235}U radionuklidi 186 keV-lik enerji xəttinə görə, ^{238}U radionuklidi isə 1001 keV-lik enerji xəttinə görə təyin olunmuşdur. Birləşmənin baza matrisasını təşkil edən SiO_2 -nin və uranil-silikatın rentgen struktur analizi aparılmışdır. Difraktoqramadan məlum olmuşdur ki, SiO_2 birləşməsi amorf quruluşa malikdir. Uranil-silikat birləşməsinin rentgen struktur analizi göstərir ki, sistem amorf quruluşunu saxlayıb və müəyyən miqdarda su uranil qrupunda toplanmışdır. SiO_2 -nin və uranil-silikatların infraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə analizi aparılmış, $4000-650\text{ sm}^{-1}$ və aşağı tezlik

oblastında rəqsləri müəyyən etmək üçün $4000\text{--}200\text{ sm}^{-1}$ tezlik oblastında Furiye-İQ spektrometrində diffuz səpilmə spektrləri alınmışdır. Tədqiq olunmuş nümunələr optik tədqiqatlar üçün nəzərdə tutulmuş xüsusi press-formanın köməyi ilə alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, maksimumlara malik 1180 sm^{-1} , 1080 sm^{-1} intensiv zolağı Si-O-Si rabitəsinin asimetrik, 800 sm^{-1} zolağı isə simmetrik rəqslərinə uyğun gəlir. Eləcə də UO_2 -nin (O-U-O) rabitələrinin valent rəqslərinə uyğun yeni 920 sm^{-1} , 830 sm^{-1} və 420 sm^{-1} udulma zolaqları mövcuddur. Yeni udulma zolaqlarının yaranması UO_2 -nin deformasiya rəqsləri oblastında da müşahidə olunur və həmçinin UO_2 -nin valent rəqslərinə uyğun 268 sm^{-1} və 128 sm^{-1} maksimumları da vardır. UO_2 -qruplarının və maksimumları 920 və 950 sm^{-1} olan valent rəqslərin optik sıxlıqları təyin edilmişdir. Bundan əlavə 3100 sm^{-1} -də OH hidrooksil qruplarının udulma zolağı və 1590 sm^{-1} qiymətində isə zəif udulma zolağı nümunədə kristallik suyun olmasını göstərir. Tədqiq olunan uranil-silikat sisteminin temperaturdan asılı olaraq tərkibində baş verən termik proseslərin öyrənilməsi üçün diferensial termik analiz metodundan istifadə edilmişdir (şəkil. 1).



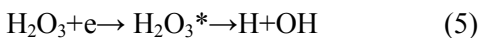
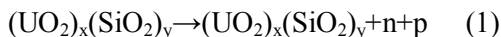
Şəkil. 1. Müxtəlif aktivlikli uranil-silikat birləşmələrinin termik kütlə itgisinin udulma dozəsindən asılılıq qrafiki; 1) SiO_2 birləşməsi; 2) 5900 Bk/kq aktivlikli uranil-silikat birləşməsi; 3) 7090 Bk/kq aktivlikli uranil-silikat birləşməsi; 4) 8150 Bk/kq aktivlikli uranil-silikat birləşməsi.

Şüalanmadan əvvəl və sonra kütlə itgilərinin müqaisəli təhlili, xarici şüalanmadan sonra kütlə itgisinin təxminən iki dəfəyə yaxın azalmasını göstərir. Uranil-silikatda uranil qrupunun miqdarı artdıqca hidrat örtüyünün miqdarı artır. Bu UO_2 qrupunun su molekulları üçün aktiv adsorbsiya mərkəzi rolu oynamasını təsdiq edir. Xarici qamma şüalanmanın təsiri altında uranil-silikatın hidrat örtüyünün yalnız müəyyən hissəsi radioliz prosesinə uğrayır. Hidrat örtüyünün şüalanma dozasından asılılığında əsasən iki oblast müşahidə olunur. Birinci oblast sürətli radiolitik parçalanma prosesləri ilə xarakterizə olunur. Prosesin sürəti UO_2 –nin miqdarı artdıqca artır. İkinci oblast əsasən $D \geq 28$ kQr doza intervalı olub nisbətən aşağı sürətlə gedir və stasionar hala meyillilik müşahidə olunur. Başlanğıc hissədə $D \leq 30$ kQr hidrat örtüyünün radiolitik parçalanma sürətlərinin nisbəti 1:1,4:1,46 olub, həmin birləşmələrin radioaktivlik dəyişmələrinin təcrübi xətası radioaktivliklərin nisbətinə $A_1:A_2:A_3 = 1:1,28:1,40$ uyğundur. İkinci udulma doza intervalında $D \approx 30 \div 50$ kQr kütlə itgisinin miqdarında aktivlik artdıqca artım müşahidə olunur. Uranil-silikat birləşməsini $T=77$ K-də qamma kvantları ilə şüalandırdıqda lokallaşmış qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıları və hidrat örtüyünün radikal məhsullarının EPR siqnailləri müşahidə olunur. Şəkil.2-də 77 K-də aktivliyi $A=8150$ Bk/kq olan nümunənin qamma şüalanmadan sonra EPR spektri göstərilmişdir.



Şəkil 2. 77 K-də aktivliyi $A=8150$ Bk/kq olan nümunələrin qamma şüalanmadan sonra EPR spektri.

Alınmış nəticələr göstərir ki, qamma şüaların təsiri altında uranil-silikatda yaranan qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların bir-biri ilə rəqabətdə olan elektronakseptor və elektrondonor mərkəzlərdə lokallaşması və səthi hidrat, səthi funksional qruplarla qarşılıqlı təsiri kimi iki qrup proses baş verir.



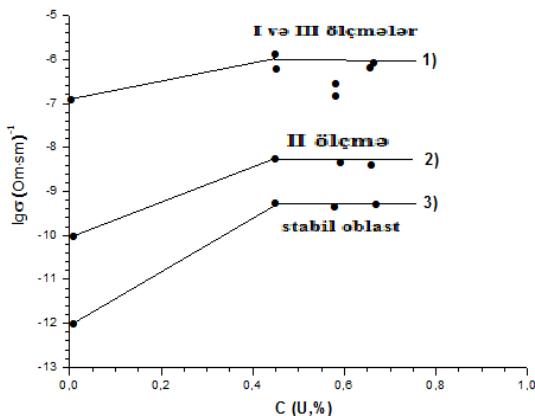
harda ki, L_A , L_D , L_n və L_p sərbəst elektron və deşiklər və onların lokallaşmış vəziyyətləri (EPR spektrində b və c xətləri), H , OH , H_s və OH_s hidrogen və hidroksil qrupları və onların lokallaşmış vəziyyətləridir. Qamma şüaların təsiri altında uranil-silikatda elektron və deşik mərkəzlərin əmələ gəlmə kinetikası tədqiq olunub, onların udulmuş hər 100 eV enerjiyə düşən çıxımları təyin olunub. Elektron mərkəzlər üçün 77K –də 100 eV udulan enerjiyə düşən çıxımın qiyməti 0,19 hissəcik/100 eV olur.

Dördüncü fəsildə uranil-silikat sisteminin elektrik keçiriciliyinə daxili və xarici şüalanma və hidrat örtüyünün təsirlərinin tədqiqinin nəticələri verilib. Eyni zamanda uranil-silikat sistemlərində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələ gəlmə prosesləri, əlavə olaraq səthi səviyyələrdə adsorbsiya olunmuş su molekullarının radiasion-heterogen parçalanma prosesinə əsaslanan kimyəvi test üsulunun da imkanlarından istifadə olunmuşdur. Su molekulları silikat sistemində kation-dipol qarşılıqlı təsiri nəticəsində kationa, zəif hidrogen rabitəsi ilə səthi hidrogeni protonlaşmış OH qruplara adsorbsiya olunmuş və struktur OH qrupları şəkilində ola bilər. Səthi hidrat örtüyünün bu üç mövcudluq tiplərində komponentlər arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində bərk cismin səthi səviyyəsində əlavə yükdaşıyıcıları e və H^+ əmələ gəlir. Hidrat örtüyünün olmadığı silikat

sisteminin səthində koordinasiya doymamış kationlar elektroakseptor xassə üstünlük təşkil edir. Elektronodonor su molekullarının adsorbsiyası nəticəsində səthi yük dəyişir və elektronodonor xassəyə malik olur. Səthi adsorbsiya fazasının təsiri altında yaranan elektrostatik sahənin təsiri altında səthdən elektroakseptor hissəciklərin miqrasiyası baş verir. Səthi səviyyədən hidrat örtüyünün termodesorbsiyası nəticəsində səthi yükdaşıyıcıların rekombinasiyası baş verir.

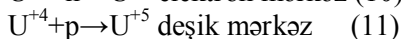


Uranil-silikatda U^{238} ($U^{238} \rightarrow \dots \alpha, \beta, \gamma \dots Pb^{207}_{stabil}$) və U^{235} ($U^{235} \rightarrow \dots \alpha, \beta, \gamma \dots Pb^{206}_{stabil}$) radiativ nüvələrinin özləri və qız nüvələrin parçalanması nəticəsində α, β, γ şüaları əmələ gəlir. Onların uranil-silikatla qarşılıqlı təsirindən əlavə yükdaşıyıcılar yaranır və tərkibdə müvafiq akseptor və donor mərkəzlərdə lokallaşaraq müvafiq sahənin təsiri altında keçiricilikdə iştirak edirlər. Odur ki, radioaktiv nümunələrin hidrat örtüyü olduğu hallarda elektrik keçiriciliyinin uranın miqdarından asılılığındakı artıma radioaktivliyin təsiri azdır. Amma məxsusi keçiriciliyin müşahidə olunduğu $T \geq 500K$ -dən yuxarı temperaturalarda radioaktiv çevrilmə məhsullarının təsiri altında elektrik keçiriciliyi 2,0÷2,2 tərtib artır (şəkil. 3).



Şəkil 3. Tərkibində uran olan silikatların elektrik keçiriciliyinin uranın miqdarından asılılığı; 1) ilkin və 24 saat havada saxladıqdan sonra; 2) nümunəni $T \geq 550 K$ -ə qədər qızdırdıqdan sonra 3) $T \approx 550 K$ oblastında

nümunələrin elektrik keçiriciliyi. Hidrat örtüyü, daxili şüalanma və temperaturdan başqa uranil-silikatın elektrofiziki xassələrinə xarici qamma şüalanmanın da təsiri tədqiq olunub. Qamma kvantları ilə şüalanmış uranil-silikatın elektrik keçiriciliyində temperatur asılılığında iki oblast (I. $T=280\div380\text{K}$; II. $T=380\div500\text{K}$) müşahidə olunur. SiO_2 və uranil-silikat sistemlərinin $D\leq50\text{kQr}$ udulma dozalarında qamma şüalanma elektrik keçiriciliyini $1,3\div1,5$ tərtib artırır. Bu isə qamma şüaların təsiri altında qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələ gəlməsini və lokallaşmış səviyyələrdə (1-3) tutulmasını göstərir. Həmin səviyyələrdən azad olunan yükdaşıyıcılar keçiricilikdə iştirak edir. Uranil-silikat sistemlərində yuxarıda göstərilən proseslərlə yanaşı polivalent uran kationun oksidləşmə reduksiya prosesləri nəticəsində elektron və deşik mərkəzlər yaranır.



Bu mərkəzlərdə lokallaşmış yükdaşıyıcılar keçiricilikdə iştirak edir. Uranil qrupunun uranil-silikatın elektrik keçiriciliyinə təsirinin bir kanalı da tərkibdə daxili və xarici şüalanmanın təsiri altında yaranan qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların keçiricilikdə iştirakıdır (10)-(11). Uranil-silikatın elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının ayrılmış iki intervalında aktivləşmə enerjisinin qiymətinin uranın miqdarından və şüalanma dozasından asılılığı təyin olunub.

Cədvəl 2. Tərkibində müxtəlif miqdarda uran olan uranil-silikat birləşməsinin udulma dozalarından və temperaturdan asılı olaraq aktivləşmə enerjisi.

Nümunədə uranın miqdarı, %	Temperatur oblastları	Şüalanmamış uranil-silikat nümunələri	Udulma dozası, $D=9\text{ kQr}$	Udulma dozası, $D=27\text{ kQr}$	Udulma dozası, $D=50\text{ kQr}$
Aktivləşmə enerjiləri, E_a , eV					
0.45	I hissə $T=280-380\text{ K}$	1,47	1,80	1,79	2,35
	II hissə $T=380-500\text{ K}$	2,76	3,19	3,38	3,63
0.57	I hissə $T=280-380\text{ K}$	1,59	1,93	2,13	2,05
	II hissə $T=380-500\text{ K}$	2,91	3,25	3,53	3,91
0.66	I hissə $T=280-380\text{ K}$	1,87	1,83	1,89	2,01
	II hissə $T=380-500\text{ K}$	3,33	3,46	3,48	3,66

Alınmış nəticələr göstərir ki, həm uranın miqdarı, həm də udulma dozasının artması ilə aktivləşmə enerjisinin artması müşahidə olunur. Bu isə hər iki daxili və xarici şüalanma ilə yaranmış yükdaşıyıcıların daha dərin səviyyələrdə lokallaşmasını göstərir. SiO_2 və uranil-silikat sistemlərində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələgəlmə qanunauyğunluqları haqqında bilavasitə məlumat əldə etmək üçün onların səthində adsorbsiya olunmuş elektrodonor su molekullarının radiasion-heterogen parçalanmasına əsasən radiasiya-heterogen test üsulundan istifadə olunub. Yükdaşıyıcıların səthi sahənin və temperaturun təsiri altında səthi səviyyəyə miqrasiyasını tədqiq etmək üçün sistemin temperaturu $T=300\div 673\text{K}$ intervalında götürülüb. Müəyyən edilib ki, tədqiq olunmuş sistemlərdə yükdaşıyıcıların səthi səviyyəyə miqrasiyası və radiolitik parçalanma prosesləri silikat sistemində kation vakansiyasının miqrasiyası temperatur oblastına ($T\geq 673\text{K}$) düşür. Səthin tam örtülməsi üçün müxtəlif variantda adsorbsiya və enerjidaşıyıcılarının effektiv miqrasiyasının təmin olunduğu optimal şəraitdə molekulyar hidrogenin hər 100 eV –a düşən çıxımı təyin olunub. Alınmış nəticələr heterogen-radiolitik proseslərin elektrofiziki modeli çərçivəsində izah olunub. Qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların yaranması , miqrasiyası ,səthi səviyyələrdə tutulması və suyun parçalanması üzrə nəzəri modellər çərçivəsində izah olunur və alınmış nəticələrin tədqiqi əsasında birləşmələrdə qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların ilkin 100 eV-da udulmuş enerjiyə düşən çıxımları təyin olunub.

$$G(e^{-}+p)=5\div 6 \text{ cüt}/100 \text{ eV}.$$

Beləliklə, tətbiq olunmuş geniş miqyaslı tədqiqat üsulları əsasında silikat və uranil-silikat sistemlərində daxili və xarici şüalanmanın yükdaşıyıcıların yaranmasında rolu haqqında müfəssəl məlumat almağa imkan verir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən edilmişdir ki, SiO_2 və uranil-silikat sistemlərinin hidrat örtüyü üç əsas tərkib hissədən ibarətdir. Uranil-silikat sistemində uranil qrupunun miqdarı artdıqca hidrat örtüyünün miqdarı da artır. Uranil-silikatda daxili şüalanma enerjisi hesabına əlavə aktiv mərkəzlər yaranır ki, buda suyun adsorbsiyasını artır. Xarici qamma şüalanmanın təsiri ilə isə radiasiya-heterogen parçalanma nəticəsində bütün sistemlərdə hidrat örtüyünün miqdarı azalır.
2. Silikat və uranil-silikat sistemlərində kation-su dipol qarşılıqlı təsiri nəticəsində OH qruplarının protonlaşması və kation poliedrlərində Δq yüklərinin yaranması, bundan başqa hidratlı səthi sahənin təsiri altında həcmi yüklərin müxtəlif lokallaşma səviyyələrindən boşalması prosesləri nəticəsində hidrat örtüyü onların elektrik keçiriciliyini artırır. Temperaturun artırılması ilə hidrat təbəqəsinin desorbsiyası nəticəsində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcılarının rekombinasiyası gətirdiyindən elektrik keçiriciliyi azalır. Bütün nümunələr üçün $T \geq 500\text{K}$ oblastında $\sigma = f(T)$ asılılığında məxsusi keçiriciliyinə uyğun stasionar oblast müşahidə olunur.
3. Müəyyən olunub ki, uranil qrupunun silikat sisteminə daxil edilməsi yükdaşıyıcıların miqdarını artırır. SiO_2 və $(\text{UO}_2)_x-(\text{SiO}_2)_y$ sistemlərinə qamma şüaların təsiri nəticəsində qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların əmələ gəlməsi nümunələrin elektrik keçiriciliyini artırır. Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının SiO_2 -də üç, $(\text{UO}_2)_x-(\text{SiO}_2)_y$ nümunələrində iki hissədən ibarət olması aşkar olunub. Müəyyən olunub ki, uranil qrupunun miqdarı artdıqca uranil-silikatların elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi artır, bu isə uranil qrupunun daha dərin səviyyələri yaratmasını göstərir. SiO_2 və uranil-silikatın xarici qamma şüalanması nəticəsində elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinin azalmasına səbəb olur.
4. Silikat və uranil-silikat sistemlərinin EPR tədqiqatlarından müəyyən edilib ki, qamma şüaların təsiri altında yaranan sərbəst elektron və deşiklər mövcud elektroakseptor və donor mərkəzlərdə lokallaşırlar. Qamma şüaların təsiri altında silikat sisteminin hidrat örtüyündən H_s və OH_s radikallarının əmələ gəlməsi aşkar olunub.
5. Daxili və xarici şüalanmanın təsiri altında uranil-silikat sistemlərində yaranan yükdaşıyıcılarının energetik çıxımı və səthi səviyyələrə miqrasiyasını xarakterizə etmək üçün elektron donor su

molekullarını səthə adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə radiasiya-heterogen parçalanma proseslərindən molekulyar hidrogenin hər 100 eV enerjiyə düşən çıxımı və temperaturun bu prosesin parametrlərinə təsiri tədqiq olunub. Müəyyən olunub ki, radiasiya heterogen proseslərdə səthi səviyyədə qeyri-tarazlı yükdaşıyıcıların və eksitonların iştirakı ilə suyun parçalanması prosesində molekulyar hidrogenin energetik çıxımı əsasında silikat və uranil-silikat sistemlərində yaranan qeyri- tarazlı yükdaşıyıcıların energetik çıxımları $G(e^-, e^+) \sim 5$ cüt/100 eV, onların səthi səviyyəyə miqrasiya məsafəsi və effektin miqrasiyanı təmin edən temperatur və səthi səviyələr aşkar olunub.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. Гарибов А.А., Мехтиева Р.Н., Гаджиева Н.Н., Мирзоев М.Н. ИК-спектроскопическое исследование уранилортосиликатов. АМЕА XƏBƏRLƏRİ, Fizika-Riyaziyyat və Texnika elmləri seriyası, Fizika və Astronomiya, 2011, №2, c 88-91
2. Гарибов А.А., Мехтиева Р.Н., Гаджиева Н.Н., Мирзоев М.Н. и др. Исследование уранилортосиликатов методами ИК-спектроскопии и дериватографии. Вопросы атомной науки и техники, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение., 2012, в.78, № 2, с.134-138
3. Mirzəyev M.N., Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Eyyubova N.A., Novruzov N.A., Nağıyev C.Ə. Uranil-silikat birləşməsinin diferensial termik analizi. Journal of Qafqaz University, Physics, 2012, № 34, c 63-66
4. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N. Uranil-silikatin elektrik keçiriciliyinə daxili şüalanmanın təsiri. АМЕА XƏBƏRLƏRİ, Fizika-Riyaziyyat və Texnika elmləri seriyası, Fizika və Astronomiya, 2013, № 2, c 66-74
5. Mirzəyev M.N. Qamma kvantlarla şüalanmış uranil-silikat birləşməsinin diferensial termik analizi. Gənc alimlərin elmi əsərləri., 2013, №7, c.20-26
6. Qəribov.A.A, Mehdiyeva.R.N., Mirzəyev.M.N. Uranil qrupu və qamma şüalanmanın silikatların elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının təsiri. Xəbərlər, Fizika-Texnika və Riyaziyyat elmləri seriyası., 2014, №5, c 96-103
7. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N., Mənsimov Z.A. Uran və radium tərkibli materialların fiziki xassələrinin tədqiqi. Fizikanın müasir problemləri 4-cü respublika konfransının materialları. Bakı: Azərbaycan 2012, s.254-264
8. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N. Uranilortosilikatin sintezi və tədqiqi. Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri. Beynəlxalq konfrans materialları. Bakı: Azərbaycan, 2010, s.69
9. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N. Urani silikatin sistemində UO_2 -in müxtəlif konsentrasiyalarında temperaturdan aslı olaraq elektrik keçiriciliyinin dəyişmə xarakteristikası. Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri. Beynəlxalq konfrans materialları. Bakı: Azərbaycan 2011, s.24

10. Мирзоев М.Н. Синтез, структур и свойства уранилортосиликатов. Ядерная и радиационная физика. 8-я международная конференция. Казахстан, 2011, с.102
11. Garibov A.A., Mirzayev M.N., Mehdiyeva R.N., Naghiyev J.A., Huseynov N.A. Temperature dependence of electrical conduction depending on absorption doze in uranyl-silicate system. N.A Nuclear science and its application, International Conference, Uzbekistan, 2012, p.227-228
12. Mirzəyev M.N. Xarici qamma şüalanmanın uranil-silikat birləşməsinin elektirik keçiriciliyinin temperatur asılılığına təsiri / Gənc alimlərin II respublika inovativ ideya yarmarkası. Gənc alimlərin elmi konfrans materialları. Bakı: Azərbaycan 2012, s.70-72
13. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N. Termik və radiyasiya termik emalın məsaməli uranil-silikat nümunələrinin elektirik keçiriciliyinə təsirinə tədqiqi. Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri. Beynəlxalq konfrans materialları. Bakı: Azərbaycan 2012, s.109
14. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N. Termik və radiyasiya termik emalın məsaməli uranil-silikat nümunələrinin elektirik keçiriciliyinə təsirinə tədqiqi. Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri. Beynəlxalq konfrans materialları. Bakı: Azərbaycan 2012, s.109
15. Qəribov A.A., Mehdiyeva R.N., Mirzəyev M.N. Termik və radiyasiya termik emalın məsaməli uranil-silikat nümunələrinin elektirik keçiriciliyinə təsirinə tədqiqi. Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri. Beynəlxalq konfrans materialları. Bakı: Azərbaycan 2012, s.109
16. Mirzəyev M.N. Qamma kvantlarla şüalanmış uranil-silikat birləşməsinin diferensial termik analizi. I international scientific conference of young researchers. Qafqaz University. Bakı: Azərbaycan 2013, s.270
17. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мирзоев М.Н. Гетерогенный гамма-радиолиз воды в присутствии уранил-силиката. 9-я международная конференция ядерная и радиационная физика. Казахстан, 2013, с.187

INFLUENCE OF INTERNAL AND EXTERNAL IRRADIATION ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF URANYL-SILICATE COMPOUND

Abstract

It has been studied the influence of internal and external radiation, as well as hydrated layer on electric conductivity of uranyl-silicate compounds consisting of various quantities of uranyl group. Also in the sample of uranyl-silicate it has been investigated in detail the influence of activity of uranium isotopes U^{235} and U^{238} on its physical properties. It has been revealed that, the hydrate layer of SiO_2 and uranyl-silicate systems is formed in three main components: I $T \leq 180 \div 200$ °C, II $T \leq 320 \div 330$ °C, III $T \leq 650$ °C. Due to the presence of uranyl group in the compound as a cation and internal irradiation energy of uranium, in the sample it is generated extra adsorption centres and so it increases the adsorption of water. In silicate and uranyl-silicate systems as a result of cation-water dipole interaction under the influence of OH groups and hydrated surface area, the electric conductivity increases in the result of discharge processes of volume charges from various localized levels. As recombination of non-equilibrium charge carriers occurs in the result of decomposition of hydrate layer with temperature increase, the electric conductivity decreases. The formation of non-equilibrium charge carriers under the influence of gamma rays on SiO_2 and uranyl-silicate systems increases the electric conductivity of the samples. It has been revealed that, in temperature dependence of electric conductivity it consists of three parts in SiO_2 and in uranyl-silicate samples of two parts. With increase of the amount of uranyl group, the activation energy of electric conductivity of uranyl-silicate samples also increases and so it indicates the formation of charge carriers localized in deeper energy levels of uranyl group. The external gamma irradiation of SiO_2 and uranyl-silicate leads to decrease in activation energy of electric conductivity. In the result of the influence of gamma rays on uranyl-silicate system at 77 K temperature it has been revealed the generation of H_s , OH_s , e^- and e^+ radicals on hydrate layer. Under the influence of internal and external irradiation in uranyl-silicate systems it has been determined the energy yield of molecular hydrogen from water decomposition process with the presence of non-equilibrium charge carriers at radiation-heterogeneous processes. In silicate and uranyl-silicate systems it has been defined the energy yields ($G(e^-, e^+) \sim 5 \text{ pair}/100 \text{ eV}$) of non-equilibrium charge carriers, the temperature ensuring the effect migration and the surface levels.

ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННЕГО И ВЕШНЕГО ОБЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛ-СИЛИКАТА

Резюме

Синтезированы уранил-силикатные соединения различного состава содержащие уранил группы и изучено влияние внутреннего и внешнего излучений, а также гидратного слоя на электрическую проводимость уранил- силикатной системы. Кроме того подробно исследовано влияние активности изотопов урана U^{235} и U^{238} в уранил-силикатных образцах на их физические свойства. Было определено, что гидратный слой SiO_2 и уранил-силикатные системы охватывают три основные компоненты которые формируются при I. $T \leq 180-200$ °C, II. $T \leq 320-330$ °C, III. $T \leq 650$ °C. Присутствие ураниловой группы в соединении уранил-силиката в качестве катиона и за счет внутренней энергии излучения урана поглощенная образцом, создают дополнительные центры адсорбции, которые увеличивают адсорбцию воды. В результате вода-катион дипольного взаимодействия в уранил-силикатных и силикатных системах, под воздействием ОН-групп в поверхностном гидрированным слоем в процессе релаксации носителей заряда локализованных на различных уровнях, электропроводность повышается. С ростом температуры из-за разложения гидратного слоя в результате неравновесной рекомбинацией носителей электропроводность уменьшается. При гамма-облучении SiO_2 и уранил-силикатных систем образуются неравновесные носители, которые увеличивают электропроводность образцов. Выявлено, что температурная зависимость электропроводности SiO_2 -три, уранил-силикатных образцов состоит из двух частей. С повышением количество уранильных групп уранил-силиката энергия активации электрической проводимости возрастает, которое указывает на образование носителей заряда уранильных групп локализованных с более глубоких энергетических уровней. Влиянием внешнего гамма-излучения уменьшает энергию активации SiO_2 и уранил-силикатов. Определены радикалы H_s , OH_s , e^- и e^+ образованные под влиянием гамма облучения при температуре 77 К в гидратном слое. В системах уранил-силикат при гетерогенно-радиационном процессе с участием неравновесных носителей заряда под воздействием внутреннего и внешнего облучения в результате разложения воды определен энергетический выход молекулярного водорода. Определен энергетический выход $(G(e^-, e^+) \sim 5 \text{ пар}/100 \text{ эВ})$, температура обеспечивающая эффект миграции и поверхностные уровни, неравновесных носителей заряда.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ

На правах рукописи

МИРЗОЕВ МАТЛАБ НАБИ оглы

**ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННЕГО И ВЕШНЕГО ОБЛУЧЕНИЙ НА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
УРАНИЛ-СИЛИКАТА**

2225.01 – Радиационное материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по физике*

Б А К У - 2014

