

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**QAMMA ŞÜALANMA VƏ TERMİK İŞLƏMƏNİN TİN  
NANOKRİSTALLARININ STRUKTUR XASSƏLƏRİNƏ  
TƏSİRİ**

İxtisas: 2225.01- Radiasiya materialşünaslığı

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Əfsun Səxavət oğlu Abiyev**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2025**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Nizamsız bərk cismlərin radiasiya fizikası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər:

Fizika elmləri doktoru, professor  
**Elçin Məmmədəli oğlu Hüseynov**

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü, professor  
**Oktay Kazım oğlu Qasımov**

Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Hüseynağa İbrahim oğlu Hüseynov**

Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Famin Tahir oğlu Salmanov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.21 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın müxbir üzvi, professor  
**Oqtay Əbil oğlu Səmədov**

Dissertasiya şurasının  
elmi kətibəsi:

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent.  
**Günəl Tələt qızı İmanova**

Elmi seminarın sədri:

Fizika –riyaziyyat elmləri doktoru,  
professor  
**Rəhim Səlim oğlu Mədətov**



## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Odadavamlı nitridlər sırasında TiN son illərdə həm fundamental, həm də texnoloji baxımdan xüsusi önəm qazanmışdır. Yüksək temperaturda sabitliyi, kimyəvi dayanıqlığı onu enerji sistemləri, mikro- və nanoelektronika, eləcə də qoruyucu örtük texnologiyaları üçün perspektiv materiala çevirir. Bununla belə, sənayedə tətbiq olunan real nanokristal sistemlər ideal deyil. Onlar həm sintez prosesində formalaşan, həm də istismar mərhələsində qamma şüalanması və termik təsirlər altında induksiya olunan defektlərin təsiri altında qalırlar. Məhz bu defektlər qəfəs sabitlərini, kristallit ölçüsünü, daxili mikrogərginliyi və səth kimyasını dəyişdirərək TiN-in mexaniki möhkəmliyini, elektrik-istilik xüsusiyyətlərini həlledici şəkildə formalaşdırır<sup>1</sup>.

Qamma şüalanması ilə termik işləmənin ardıcıl təsirinin öyrənilməsi, bu defekt formalaşmasının necə baş verdiyini, hansı temperatur pəncərələrində bərpa olunduğunu və nəticədə funksional xassələrin necə tənzimləndiyini anlamaq baxımından zəruridir. Belə biliklər TiN əsaslı örtüklərin nüvə mühəndisliyində radiasiya və korroziya risklərinə, optoelektronikada isə yüksək temperaturda sabitlik tələblərinə cavab verən şəkildə dizayn edilməsinə imkan verir və materialın tətbiq sahələrində etibarlılıq, uzunömürlülük və performansın artırılması üçün elmi əsas yaradır.

Tətbiqi konteksti baxımından TiN nüvə energetikası və yüksək temperaturda komponentlər üçün perspektiv qoruyucu örtük materialıdır. Yüksək sərtlik və kimyəvi sabitlik onu reaktor mühitində dayanıqlı edir. Nanomiqyasın gətirdiyi geniş səth sahəsi TiN-in reaktivliyini və səth kimyasını onu əhatə edən qaz mühiti ilə kəskin həssas əlaqəyə salır. Bu da oksidləşmə və oksinitrid formalaşması kimi proseslərin doza və temperaturla necə tənzimləndiyini ön plana çıxarır. Dissertasiyanın əsas sualları belə formalaşır: (1) qamma şüalanması TiN qəfəsini və hissəcik

---

<sup>1</sup> Akhtanova, G. Electron Irradiation-Induced Degradation of TiN Thin Films on Quartz and Sapphire Substrates / G.Akhtanova, Y.Yerlanuly. H.P. Parkhomenko [et al.] // ACS Omega, – 2024, 9, 1, – 925–933.

sərhədlərini hansı defektlər daha çox zədələyir, (2) termik işləmə zamanı defekt rekombinasiyasında necə rol oynayır, (3) XRD və Raman göstəriciləri ilə bu dəyişimin struktur və atom dinamikası izləri necə üst-üstə düşür; (5) termal analizdə görünən termik hadisələr nəticələri necə tamamlayır.

**Tədqiqat obyektı və predmeti.** Tədqiqatlarda istifadə olunan TiN birləşməsi toz şəklində əldə edilmişdir. Onun sıxlığı 5.22 q/sm<sup>3</sup>, təmizlik səviyyəsi 99.2%, xüsusi səth sahəsi (SSA) 50-80 m<sup>2</sup>/q, orta nanohissəcik ölçüsü (APS) 20 nm, kristal quruluşu kubik və ərimə temperaturu 2950 °C olan qara rəngli Titanium nitrid nanokristalıdır (US Research Nanomaterials, MMC, Hyuston, ABŞ)

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Tədqiqat işinin məqsədi TiN nanokristallarının geniş doza və temperatur intervalında qamma şüalanma və termik işləmə təsiri altında struktur xassələrinin – qəfəs parametrləri, kristallit ölçüsü, mikrogərginlik, defekt yaranması və səthi oksidləşmə dinamikasının öyrənilməsindən ibarətdir.

Qoyulan məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələr yerinə yetirilmişdir.

- TiN nanokristallarını Co-60 mənbəsində 50, 200, 900 və 3500 kGy dozalarda qamma şüaları ilə şüalandırması
- Şüalanmış və şüalanmamış nümunələri 1173 K temperaturda vakumda (10<sup>-9</sup> Torr) 9 saat termik işləmənin aparılması
- Şüalanmadan və termik işləmədən sonra rentgen difraksiyası nəticələri əsasında qəfəs parametrlərini, faza tərkibini və kristallit ölçülərini Ritveld, Şerrer və Uilliamson–Holl yanaşmaları ilə təyin etmək - mikrogərginlik və dislokasiya sıxlığını təyini
- PALS/DBAS metodları ilə defekt yaranmasını kəmiyyətcə qiymətləndirmək, S və W parametrlərinin enerjiddən asılılıq profilləri üzrə dərinlik payının çıxarılması
- Raman spektroskopiyası ilə rəqs modlarının mövqeyi və enini izləməklə nizamsızlıq dərəcəsini, gərginlik relaksasiyasını və yerli kimyəvi dəyişiklikləri tədqiqi
- DSC/TGA (eləcə də Cp) ölçmələri ilə şüalanma–termik işləmə ardıcılığının istilik hadisələrinə (relaksasiya, oksidləşmə başlanğıcı və s.) təsirini aşkar etmək və energetik parametrləri təyini
- Şüa dozası və termik rejim ilə struktur ölçülərinin (a, V, orta

kristal ölçüsü, mikrogərginlik, dislokasiya sıxlığı) arasındakı asılılığı qurmaq, səthi oksidləşmə dinamikasını qiymətləndirilməsi

- MIKA (ikikomponentli DFT) proqram təminatı ilə əldə olunan PALS nəticələrini modelləşdirmək və defekt identifikasiyasını dəqiqləşdirilməsi
- Sonda nəticələrin inteqrasiyası ilə TiN nanokristallarına üçün qamma şüalanma → termik bərpa mexanizminin aydınlaşdırılması və tətbiq sahələri üçün üçün tövsiyələrin verilməsi.

### **Tədqiqat metodları:**

TiN nanokristallarının tədqiqi üçün yüksək faza təmizlikli nanotozlar hazırlanmış, ilkin faza və quruluş yoxlanışı rentgen difraksiyası (XRD) və Raman spektroskopiyası ilə aparılmışdır.

Qamma şüalanması Co-60 mənbəli  $\gamma$ -şüalanma qurğusunda həyata keçirilmişdir. Burada əsas xətlər 1.17 və 1.33 MeV, şüalanma dozaları 50 kGy, 200 kGy, 900 kGy və 3.5 MGy. Nanokristal nümunələr kvars ampulalarda yerləşdirilmiş, kamerada simmetrik paylanma və eyni nümunə-mənbə məsafəsi ilə sahə homogenləşdirilmişdir. Mənbə bloku adi rejimdə su hovuzunda saxlanılır, işə salındıqda kaset–boru sistemində çevrə boyunca düzülmüş Co-60 çubuqları qaldırılır. Nümunə ölçüləri və yerləşdirilməsi geometriyadan doğan doza fərqlərini minimuma endirəcək şəkildə seçilmişdir.

Şüalanmadan sonra termik işləmə eyni, öncədən müəyyən olunmuş rejimdə aparılmışdır: 1173 K temperaturda 9 saat,  $\sim 10^{-9}$  Torr vakuunda, isitmə/soyutma sürəti 5 °C/dəq. Bu mərhələ şüa-induksiya olunmuş vakansiya, klaster və interqranulyar boşluqların rekombinasiyasını, mikrogərginliyin relaksasiyasını və mümkün səthi oksidləşmə təbəqələrinin (TiO<sub>2</sub> izləri) formalaşmasını qiymətləndirmək məqsədi daşıyır.

Faza tərkibi və kristal quruluş XRD ilə ölçülmüşdür (Breq–Brentano  $\theta$ – $2\theta$ , Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5406$  Å). Instrumental genişlənmə LaB<sub>6</sub> etalonuyla çıxarılmış, difraktoqramlara FullProf paketində Ritveld uyğunlaşdırması tətbiq edilərək qəfəs sabiti  $a$ , elementar həcm  $V$ , profil və fon parametrləri optimallaşdırılmışdır. Orta kristallit ölçüsü Şerrer düsturu, mikrogərginlik Uilliamson–Holl yanaşması ilə qiymətləndirilmiş, dislokasiya sıxlığı müvafiq ifadələrlə

hesablanmışdır; amorf komponentin payı pik sahələrinin inteqral bölgüsü əsasında kəmiyyətləndirilmişdir.

Defekt əmələgəlməsinin kəmiyyət təhlili üçün pozitron annihilyasiya spektroskopiyasının iki tamamlayıcı üsulu istifadə olunmuşdur. Pozitron ömür spektroskopiyasında (PALS)  $^{22}\text{Na}$  mənbə Ti folqa arasında kapsulyasiya edilmiş, iki  $\text{BaF}_2$  detektorlu koinsidensiya sxemi ilə  $\sim 250$  ps vaxt ayırdetmə qabiliyyəti əldə olunmuşdur; “start” üçün 1274 keV, “stop” üçün 511 keV fotonları qeyd edilmiş, spektrlər LT9 proqramında çoxkomponentli uyğunlaşdırma ilə işlənmişdir. Doppler genişlənməsi (DBAS) ölçmələri  $\sim 10^{-9}$  Torr vakuumda HPGe detektorla aparılmış, pozitronların daxilolma enerjisi 0–35 keV aralığında dəyişdirilərək S və W parametrlərinin enerji-asilı profilləri qurulmuşdur

Kristal qəfəsin rəqs xassəsi və Raman modaları Raman spektroskopiyası ilə araşdırılmışdır. Ölçmələr konfokal mikroskopiyalı, yüksək dispersiyalı laborator platformada aparılmış, 473 nm, 532 nm, 633 nm və 785 nm lazer tezlikləri arasından nümunədə lokal qızdırmanı minimuma endirən tezlik seçilmişdir. Işıq gücü yerli qızdırmanı azaltmaq üçün bir neçə millivattadan aşağı səviyyədə saxlanmış və fokus diametri  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  ətrafında tənzimlənmişdir. Spektral ayırdedicilik  $\pm 0.5$   $\text{sm}^{-1}$  səviyyəsində olmuş və hər nümunə üzrə müxtəlif səth nöqtələrindən spektrlər toplanaraq xəritələmə aparılmışdır. Alınan xətlər Lorentz konturları ilə uyğunlaşdırılmış, mövqe ( $\Delta\nu$ ), FWHM və inteqral intensivliklər əsasında simmetriya, bağlanma gücü və nizamsızlıq dərəcəsi barədə məlumat çıxarılmışdır.

Termiki hadisələrin (relaksasiya, oksidləşmə başlanğıcı və s.) izlənməsi üçün diferensial skan edən kalorimetriya, diferensial termik analiz və termoqrametriya istifadə olunmuşdur. Ölçmələr 300 – 1223 K temperatur diapazonunda aparılmış, isitmə sürəti təcrübənin məqsədinə uyğun seçilmişdir.

Ekspərimental nəticələr əsasında defekt identifikasiyasını dəqiqləşdirmək üçün MIKA modelləşdirilməsi ilə hesablamalar yerinə yetirilmişdir. elektron–pozitron qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmaqla annihilyasiya sürəti və yaşama müddəti hesablanmaqla müxtəlif defekt konfigurasiyaları üçün  $\tau$  qiymətləri PALS

komponentləri ilə tutuşdurulmuş və monovakansiya, həmçinin klaster tipləri ayırd edilmişdir.

Bütün mərhələlər “şüalanma → termik işləmə → analitik ölçmələr → modelləşdirmə” ardıcılığı ilə təşkil olunmuş, eyni nümunə dəstələri üzərində aparılan ölçmələr bir-birini tamamlayacaq şəkildə planlaşdırılmışdır.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:**

1. TiN nanokristallarında qamma şüalanmasının 50–3500 kGy doza intervalında əsas B1 (NaCl-tipli) fazasının stabilliyi, faza keçidləri və Breq maksimumlarında dozadan asılı mövqələrin təyin edilməsi
2. Şüalanma ilə qəfəs sabiti ( $a$ ), elementar həcm ( $V$ ), orta kristallit ölçüsü, mikrogərginlik və dislokasiya sıxlığındakı dəyişikliklərin Ritveld, Şerrer və Uilliamson–Holl təhlilləri əsasında müəyyən edilməsi
3. Şüalanmadan sonra termik işləmə mərhələsində orta kristallit ölçüsündə, kristallıqda və mikrogərginlikdəki dəyişikliklərin göstərilməsi və səth yönümlü zəif oksid izlərinin formalaşmasını aşkar edilməsi
4. PAS nəticələrində  $\tau_1$  və  $\tau_2$  komponentlərinin dozadan asılı olaraq dəyişməsinə göstərərək defektlərin ölçü və tərkib üzrə dəyişiminin göstərilməsi
5. Işıqın kombinasiyalı səpilməsi spektroskopiyası ilə alınmış əsas modların mövqeyi və piklərində qamma şüalanma dozası ilə dəyişmələrin qeydə almaq.
6. DSC/TGA/DTA ölçmələri termik təsir ilə TiN nanokristallarında yeni faza yaranmasının başlanğıcını (səthi proseslərini) aydınlaşdıraraq yüksək dozada qamma şüalanmadan sonra temperatur vasitəsilə radiasiya əsaslı modifikasiyaların dəyişikliklərin izlənilməsi
7. MIKA – proqramında PALS yaşama müddəti komponentlərinin köməyi aparılan hesablamaları ilə defekt tiplərini təyin edilməsi.

### **Tədqiqatın elmi yeniliyi.**

İlk dəfə olaraq:

1. 50 – 3500 kGy diapazonunda qamma şüalanması zamanı TiN

nanokristallarında əsas B1 (NaCl-tipli) fazanın sabitliyi saxlanmış, rentgen difraksiyasında Breq maksimumlarının mövqələrində dozadan asılı sürüşmələr, qəfəs sabitlərində kiçilmə, uzun nizamlılıqda azalma müşahidə olunmuşdur.

2. Şüalanmadan sonra tətbiq edilən termik işləmə (1173 K, 9 saat) kristallığın yaxşılaşmasına, kristallit ölçülərinin böyüməsinə və mikrogərginliyin azalmasına gətirib çıxarmış, rutil  $\text{TiO}_2$  müşahidə olunmuş və oksid fazanın fraksiya payı qiymətləndirilmişdir.

3. Şerrer və Uilliamson – Holl yanaşmaları ilə orta kristallit ölçüsü, mikrogərginlik və dislokasiya sıxlığı kəmiyyətcə təyin edilmişdir

4. Pozitronun yaşama müddəti spektroskopiyası (PALS) ilə qısa və uzun ömürlü komponentlərin yaşam və intensivliklərində dozadan asılı dəyişmələr qeydə alınmış, defektlərin ölçü və tərkib üzrə dəyişimi kəmiyyətcə əsaslandırılmışdır.

5. Doppler genişlənməsi üzrə pozitronların annihilyasiyası (DBAS) metodu ilə açıq-həcm defektlərində annihilyasiyanın payının yüksəldiyini göstərmiş, enerji-asılı profillərdən istifadə edilərək bu defektlərin səthdən həcmə doğru paylanması məlumatı əldə edilmişdir.

6. Işığın kombinasiyalı səpilməsi spektroskopiyası ilə əsas modların mövqeyi və xətlərin yarım en üzrə şüalanmaya həssas, sistematik dəyişmələr müəyyən edilmiş, bu dəyişmələr gərginlik relaksasiyası və yerli bağlanma şəraitinin dəyişməsi ilə izah olunmuşdur;

7. PALS-in yaşama müddəti komponentləri ilə MIKA-da proqramı ilə konkret defektlər arasında kəmiyyət uyğunluğu göstərilmiş, nəticədə eksperimental göstəricilər nəzəri yolla əsaslandırılmışdır.

8. DSC, TGA, DTA ölçmələri şüalanmanın  $\text{TiN}$  nanokristallarının qızması prosesində, xüsusən 740–800 K aralığında əlavə istilik hadisələri və kütlə dəyişiklikləri aşkarlanmış və bu hadisələr strukturun yenidən təşkili və səthi oksidləşməsi ilə əlaqələndirilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Dissertasiyada əldə olunan nəticələr  $\text{TiN}$  əsaslı materialların reaktor mühitlərində (məsələn, yanacaq örtüklərinin və konstruktiv elementlərin səthində qoruyucu qat kimi) uzunmüddətli işləmə sabitliyinin parametrlərlə idarə oluna bildiyini göstərir: qamma şüalanması və sonrakı termik

işləmə ardıcılığı ilə qəfəs parametri, kristallit ölçüsü, mikrogərginlik və defekt yaranması tənzimlənir, səthi ölçüdə nazik TiO<sub>2</sub> izlərinin formalaşması nəzərdə saxlanılır. Bu, lokal aşınma və korroziya risklərinin azalması kimi praktiki effektlər üçün material seçimi və proses rejimlərinin rəşional qurulmasına imkan verir. Eyni zamanda, MEMS/NEMS qurğularında diffuziya baryerləri və sensor platformaları üçün TiN-in sərtlik, kimyəvi dayanıqlıq və yüksək temperatur sabitliyi kimi üstünlükləri bu işdə müəyyən edilən struktur xassələri əsasında hədəf göstəricilərə uyğunlaşdırıla bilər.

**Aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə edilmişdir:

✓ Abiyev A. S., Huseynov E.M. The Effects of Gamma Irradiation on TiN Nanocrystals // Курчатковский институт “OpenScience” - Санкт-Петербург, Россия: -15-17 november - 2023. – p. 57

✓ Abiyev A. S., Səmədov S., Hüseynov E., Sidorin A.A., Orlov O. Qamma şüaların təsirinə məruz qalmış nanoölçülü TiN kristallarında defekt əmələgəlmə mexanizminin tədqiqi // Radiasiya təhlükəsizliyi problemləri: Regional aspektlər, Azərbaycan, Naxçıvan: – 18–19 oktyabr, – 2023, –p.95.

✓ Abiyev A. S., Turchenko V. A., Huseynov E. M., Changes in crystallinity properties of TiN nanoparticles after gamma rays and long – term heating process // II International Conference Fundamental and Applied Problems of Semiconductor Physics, Micro- and Nanoelectronics - Tashkent, Uzbekistan: - 2023, - p. 261-262.

✓ Abiyev A. S., Samadov S. F., Huseynov E. M. Defect formation analysis in gamma-irradiated titanium nitride nanocrystals: predictions from positron annihilation studies // Metal və ərintilər fizikasının aktual problemləri” Respublika Elmi-Praktiki Konfransı - Azərbaycan. -2025, -p.146-148.

✓ Abiyev A. S., Huseynov E. M. Characterization of Thermal Effects on TiN Nanocrystals after Gamma Irradiation // Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2025) - Рощино, Ленинградская область: - 24 - 28 марта 2025, p.134.

**Nəşrlər.** Dissertasiya işinin əsas məzmunu və elmi nəticələri xarici jurnallarda dərc olunmuş 5 məqalə və beynəlxalq elmi konfrans materiallarında çap edilmiş 5 tezisdə öz əksini tapmışdır. Ümumilikdə dissertasiya işinin əsas nəticələri 10 elmi əsərdə dərc olunmuşdur.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:** Dissertasiya işində aparılan təcrübələr AR ETN Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**İddiaçının şəxsi töhfəsi:** Dissertasiya işində təqdim olunan əsas elmi nəticələr iddiaçının şəxsi elmi fəaliyyətinin nəticəsidir. İddiaçı tədqiqat mövzusunun aktuallığını əsaslandırılmış, qamma şüalanmasına məruz qalmış nanokristallik TiN nümunələrinin struktur, termik və səth xassələrinin kompleks tədqiqatını aparmış, əldə olunan nəticələri sistemləşdirərək onların elmi izahını vermişdir. Bundan əlavə, tədqiqatın nəticələrinin elmi konfransda məruz edilməsi və məqalələrin hazırlanmasında da biləvasitə iştirak etmişdir.

**Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi.** Təqdim olunan dissertasiya işi girişdə 27260 işarə, I fəsildə 46401 işarə, II fəsildə 29099 işarə, III fəsildə 26890 işarə, IV fəsildə 44138 işarə və nəticələrdə 1652 işarə olmaqla ümumilikdə 173788 işarədən ibarətdir. Dissertasiya işi 147 səhifədən, o cümlədən, 80 səhifə ancaq mətn (135877 işarə), 37 şəkil və 7 cədvəldən ibarətdir.

## İŞİN QISA MƏZMUNU

**Girişdə** mövzunun aktuallığı – qamma şüalanma və termik işləmənin TiN nanokristallarının struktur xassələrinə təsirinin material elmi və texnologiyada əhəmiyyəti – əsaslandırılmış, aparılan tədqiqatların məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmiş, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, aprobeasiyanın həcmi, nəşr olunmuş əsərlər haqqında məlumat verilmişdir. İşin fəsillər üzrə qısa məzmunu təqdim edilmişdir.

**Birinci fəsildə** TiN nanomateriallərinin sintezi, kristal-kimyəvi quruluşu və faza sabitliyinin xüsusiyyətləri, temperatur təsiri altında mikrostruktur dəyişimi, habelə ionlaşdırıcı şüalanmanın (qamma, elektron və ion şüaları üzrə ədəbiyyat kontekstində) yaratdığı

radiasiya defektləri barədə məlumatlar toplanaraq təhlil edilmişdir. Bu fəslin əsas məqsədi, ionlaşdırıcı şüalanmaya məruz qalmış TiN nanokristallarında ədəbiyyatda təqdim edilən tədqiqat nəticələrini ümumiləşdirmək və dissertasiyada aparılan ölçmələrin elmi əsaslarını formalaşdırmaqdır. Öldə edilən mənbələr əsasında mövzunun aktuallığı – TiN-in yüksək temperatur və radiasiya yüklərində struktur sabitliyi, defektlərin formalaşması və idarə olunması, səthi oksidləşmə izlərinin yaranma şərtləri – əsaslandırılmış, baxılan istiqamətdə elmi axtarışların davam etdirilməsinin zəruriliyi vurğulanmışdır. Həmçinin örtük və yarımkeçirici texnologiyalarında istifadə olunan proseslərin (reaktiv qaz-faza çökmə, temperaturla sabitləmə və ədəbiyyat kontekstində ion implantasiyası) TiN-in başlanğıc mikrostrukturunun, teksturasının və defekt paylanmasının formalaşmasındakı rolunu haqqında ətraflı məlumat verilmişdir. Təhlil göstərir ki, nanokristal TiN üçün qamma şüalanması ilə termik işləmənin birgə təsirinin struktur xassələrə (qəfəs parametrləri, kristallit ölçüsü, mikrogərginlik və açıq-həcm defektləri) kəmiyyətə təsviri hələ də məhdud araşdırılmış sahədir; bu da dissertasiya işində seçilən istiqamətin elmi və texnoloji baxımdan əhəmiyyətini təsdiqləyir.

**İkinci fəsil**də tədqiqat dizaynı vahid axınla təqdim olunur: yüksək faza saflıqlı TiN nanotozu hazırlanmış, ilkin faza və struktur identifikasiyası XRD və Raman spektroskopiyası ilə aparılaraq B1 (Fm-3m) kubik faza təsdiqlənmişdir. Nümunələr otaq temperaturunda Co-60 mənbəsində 50, 200, 900 kGy və 3.5 MGy dozalarda şüalandırılmış, sahə homogenliyi və real udulan doza əvvəlcədən dozimetrik kalibrəmə ilə təmin edilmişdir. Şüalanmadan sonra eyni nümunələr 1173 K temperaturda 9 saat,  $\sim 10^{-9}$  Torr mühitində, 5 K/dəq isitmə-soyutma rejimində termik işlənərək şüa-induksiya olunmuş defektlərin rekombinasiyası, mikrogərginliyin relaksasiyası və mümkün səthi oksidləşmənin qiymətləndirilməsi hədəflənmişdir. Struktur təhlil Bragg–Brentano geometriyasında Cu  $K\alpha$  şüası ilə XRD üzərindən Ritveld uyğunlaşdırması vasitəsilə həyata keçirilmiş, Şerrer və Williamson–Holl yanaşmaları ilə kristallit ölçüsü və mikrogərginlik çıxarılmış, amorf pay isə pik sahələrinin inteqral bölgüsündən qiymətləndirilmişdir. Defekt

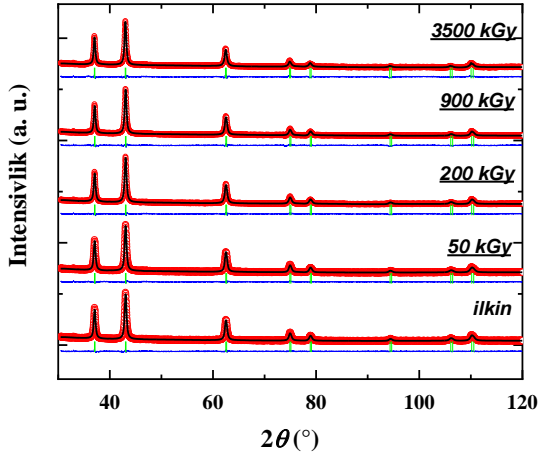
formalaşması pozitron annihilyasiyasına əsaslanan üsullarla öyrənilmiş: PALS ( $^{22}\text{Na}$ ,  $\sim 250$  ps ayırdetmə) qısa və uzunömürlü komponentləri ayırmış, DBAS (0–35 keV) üzrə S/W parametrlərinin enerji-asılı profilləri səthdən həcmə doğru dərinlik paylanmasını göstərmişdir. Atom dinamikasının rəqs xassələri Raman spektroskopiyası ilə əldə olunmuşdur. Termal hadisələr 15–1000 °C intervalında DSC/TGA/DTA ilə sinxron izlənmiş, istilik axını vasitəsilə relaksasiya və səthi reaksiyaların energetik izləri müəyyənləşdirilmişdir. Nəhayət, PALS ömür komponentlərinin konkret defekt konfigurasiyaları ilə uyğunluğu MIKA iki-komponentli hesablamalar ilə dəqiqləşdirilmiş, beləliklə, “şüalanma  $\rightarrow$  termik işləmə  $\rightarrow$  tədqiqat ölçmələri  $\rightarrow$  modelləşdirmə” ardıcılığı eyni nümunələr üzərində tamamlanmışdır.

Dissertasiyanın **üçüncü fəslində** ilkin olaraq TiN nanokristallarının qamma şüalanmasına (50 kGy, 200 kGy, 900 kGy və 3.5 MGy) məruz qaldıqdan sonra kristalloqrafik quruluşunda baş verən dəyişikliklər rentgen difraksiyası (XRD) vasitəsilə sistemli şəkildə öyrənilmişdir<sup>2</sup>. Difraktogramlarda tipik B1 (NaCl-tipli, Fm-3m) kubik fazaya uyğun maksimal müşahidə olunmuş və (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) müstəvi ailələri üzrə indekslənməmişdir. Şüalanmamış nümunədə əsas (111) maksimumu  $2\theta \approx 43.09^\circ$  mövqeyində qeydə alınmış, müvafiq məsamələrarası məsafə  $d \approx 2.122 \text{ \AA}$  hesablanmışdır. Ritveld uyğunlaşdırması əsasında ilkin qəfəs sabiti  $a \approx 4.2444 \text{ \AA}$ , elementar həcm isə  $V \approx 76.46 \text{ \AA}^3$  kimi müəyyən edilmişdir.

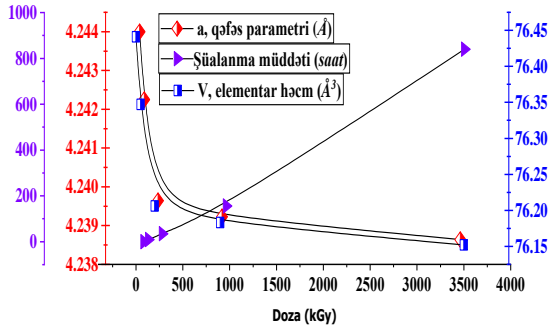
Uzunmüddətli şüalanma (ən yüksək doza  $\sim 3.5$  MGy) faza sabitliyini pozmamış, TiN-in duz tipli kubik quruluşu bütün doza səviyyələrində saxlanmışdır, yəni heç bir yeni faza yaranması və ya faza keçidi qeydə alınmamışdır. Bununla belə, pik mövqələrində kiçik, lakin sistemli yerdəyişmələr və xətt genişlənməsində artım izlənmişdir. Piklərin absis oxu boyunca yüksək bucaqlara doğru sürüşməsi qəfəs sabitinin kiçildiyini göstərir. Ümumi meyl belədir: doza artdıqca qəfəs sabiti cüzi azalır, elementar həcm isə uyğun olaraq biraz kiçilir.

---

<sup>2</sup>Brager, A. An X-ray examination of titanium nitride. // III Acta Physicochimica (USSR), – 1939, 9, – p. 617-632.



**Şəkil 1.** TiN nanohissəciklərinin şüalandırılmamış və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış rentgen difraksiyası spektrləri. Qırmızı nöqtələr eksperimental nəticələri, qara xətlər nəzəri uyğunlaşmanı, mavi xətlər təcrübi və nəzəri hesablama arasındakı fərqi, yaşıl şaquli xətlər isə Breqq nöqtələrini ifadə edir.



**Şəkil 2.** TiN nanohissəciklərinin qəfəs parametrlərinin və elementar qəfəsin həcmnin şüalanmanın dozəsindən asılılığı

Difraksiya piklərinin həm mövqedə, həm də yarım endə dəyişməsi nanokristallit ölçüsü və mikrogerginliyin doza ilə necə

dəyişdiyini hesablamağa imkan verir. Şerrer yanaşmasına görə orta kristallit ölçüsü şüalanmamış halda ~20 nm civarındadır və doza artdıqca ~18.5 nm ətrafına qədər azalır (ümumi kiçilmə  $\approx 7-8\%$ ). Spektrlərin fonunda amorf fraksiyanın sahəsinin doza ilə birlikdə artması uzun nizamlılığın azalmasını göstərir. Burada amorf fraksiyanın payı təxminən  $0.3\% \rightarrow 0.5\% \rightarrow 1.2\% \rightarrow 2.5\%$  ardıcılığı ilə yüksəlir.<sup>3</sup>

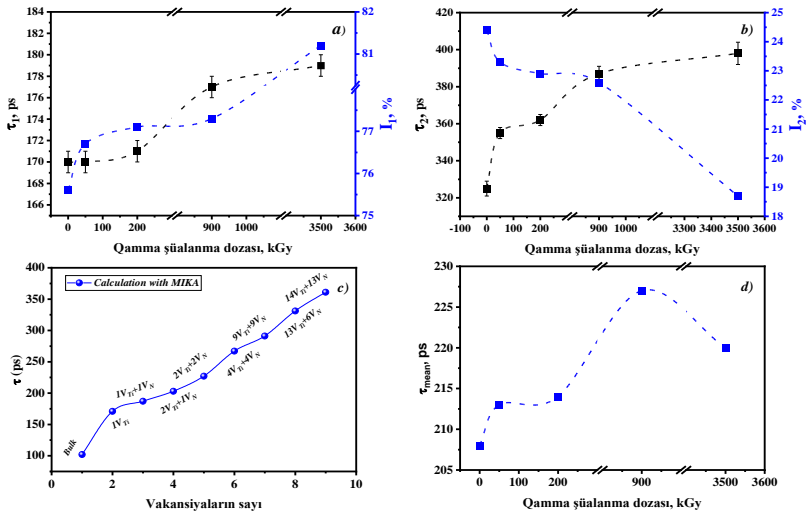
Mikrogerginlik və dislokasiya sıxlığının qiymətləndirilməsi şüalanma ilə gərginliklərin artdığını göstərmişdir: mikrogerginlik  $\varepsilon \sim 3.18 \times 10^{-3}$ -dən  $\sim 3.51 \times 10^{-3}$ -ə yüksəlir; dislokasiya xətt sıxlığı isə uyğun olaraq artım nümayiş etdirir. Bu artım kristal qəfəsində yeni defekt mərkəzlərinin və gərginlik sahələrinin formalaşmasına, onların isə pik genişlənməsinə təsirinə uyğundur. Qeyd edilən dəyişmələr fazanın sabit qalması şəraitində əsasən struktur incəlmələr kimi – yəni qəfəsin yüngül “sıxılması”, orta hissəcik ölçüsünün kiçilməsi və defektlərin zənginləşməsi kimi – özünü göstərir. Kristallit ölçüsünün azalması və amorf payın artması yalnız radiasiya zədələnmələri ilə deyil, eyni zamanda səth kimyasının dinamikası ilə də əlaqələndirilir. Şüalanma zamanı adsorbsiyalanmış  $H_2O/OH$  qrupları ilə mümkün  $Ti-OH$  təbəqələrinin parçalanması, uçucu reaksiya məhsullarının (məs.,  $NH_3$ ,  $H_2$ ) ayrılması və nəticədə lokal yenidən-təşkil proseslərini göstərir. İlk dozalardan sonra sürətli dəyişmə, daha yüksək dozalarda isə nisbətən zəif meylin müşahidə olunması bu “yüngül bağlı” təbəqələrin böyük hissəsinin artıq aşağı–orta dozalarda təmizlənməsi ilə uyğun gəlir. Qamma şüalanmasının yaratdığı defektlərin ölçü və dərinliyini izləmək üçün pozitron annihilyasiya spektroskopiyasının iki tamamlayıcı üsulundan istifadə edilmişdir. Bunlar pozitron ömür spektroskopiyası (PALS) və Doppler genişlənməsidir (DBAS). Bu üsullar açıq-həcmli mərkəzlərdə (vakansiyalar, klasterlər, interqranulyar boşluqlar) pozitron tutma və annihilyasiya proseslərini həssaslıqla ayırd etməyə imkan verir.

---

<sup>3</sup> Mirzayev N. M. Determination of amorphization oxide layers, mobilization and functional groups on ZrC nanocrystals under high gamma irradiation // Vacuum - 238, 114215, 2025.

Şəkil 3 - də PALS ölçmələri TiN nanokristalları üçün iki əsas komponent göstərmişdir: qısaömürlü  $\tau_1$  (monovakansiya ölçülü və ya kiçik mərkəzlərdə tutma) və uzunömürlü  $\tau_2$  (iri boşluqlar/vakansiya klasterləri).

Şüalanma dozası artdıqca  $\tau_1$ -in və onun intensivliyinin ( $I_1$ ) tədricən yüksəlməsi  $1V_{Ti}$  tipli mərkəzlərin ya sayca artdığını, ya da bir qisminin  $1V_{Ti}+1V_N$  kimi kiçik komplekslərə transformasiya olaraq effektiv tutma qabiliyyətini yüksəltdiyini göstərir. Paralel olaraq  $\tau_2$  də artır, lakin uzunömürlü komponentin intensivliyi ( $I_2$ ) azalır; bu, iri boşluq klasterlərinin ölçücə böyüməklə sayca azaldığı mənzərəsinə uyğundur.<sup>4</sup>



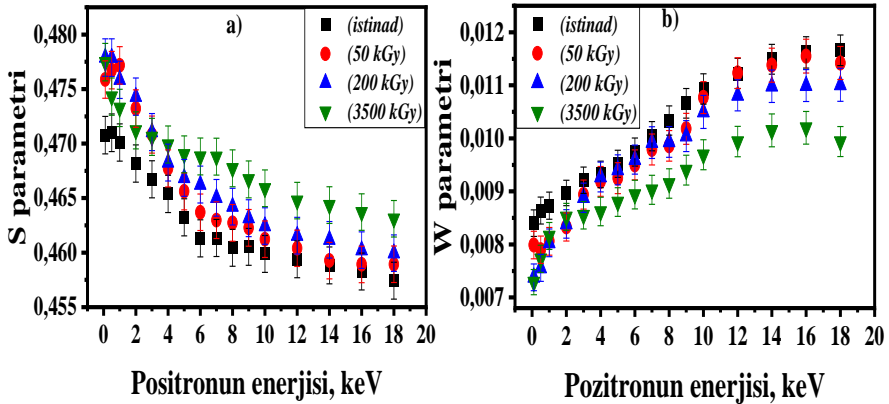
**Şəkil 3. TiN nanokristallarının PAS nəticələri. Qrafikdəki dəyişənlər: a)  $\tau_1$  və  $I_1$  qamma dozasından asılılığı; b)  $\tau_2$  və  $I_2$  qamma dozasından asılılığı; c) vakansiya klasterinin həcmi artdıqca hesablanmış ömrün dəyişməsi; d)  $\tau_{mean}$  və  $\tau_b$ -nin qamma dozasından asılılığı**

<sup>4</sup> Bordulev, I. et.al. Positron Annihilation Spectroscopy Complex for Structural Defect Analysis in Metal-Hydrogen Systems // Mater., – 2022, 15, 1823, – 15 p.

Hesablanmış tipik rəqəmlər monovakansiya üçün  $\sim 170$  ps civarında  $\tau_1$  və iri klaster konfigurasiyaları üçün  $\sim 360$  ps səviyyəli  $\tau_2$  qiymətlərinin mümkün olduğunu göstərir; eksperimental ömür komponentləri bu diapazonlarla yaxşı uyğunlaşır.

İkiqat tutma modelinin tətbiqi göstərir ki, doza artdıqca boşluq ölçüsünə həssas göstəricilər böyüməyə meyillidir ( $\tau_2 - \tau_b$  fərqinin artması), halbuki bəzi nümunələrdə effektiv tutma sürətinin ( $k_d$ ) azalması müşahidə oluna bilər. Bu, zahiri ziddiyyət deyil: iri klasterlərin birləşməsi effektiv tələ sayını azalda, lakin mövcud tələlərin həcmi böyüdə bilər. Nəticədə, ölçü böyüyür, say azalır –  $\tau_2$  artır,  $I_2$  isə azalır.<sup>5</sup>

**Şəkil 4. TiN nanokristalları üçün dərinlik (enerji) üzrə S (a) və**

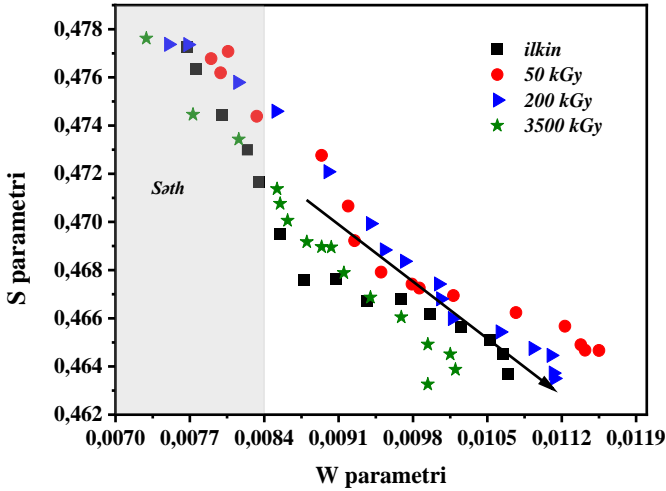


**W (b) parametrlərinin doza ilə dəyişim qrafikləri.**

Qamma kvantlarının təsirindən sonra pozitronun annihilyasiya dərinliyi dəyişən enerjili pozitron şüa dəstələri vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Şəkil 4. a)-da göstərilən nəticələr əsasında müşahidə olunur ki, həm ilkin (şüalanmamış), həm də şüalanmış nümunələr üçün annihilyasiya dərinliyi artdıqca, S parametri azalır. S-parametri materialda həcm tipli defektlərin miqyasını səciyyələndirən göstərici

<sup>5</sup> Brunner, J., Perry, A.J. Positron lifetime study of vacancy defects in non-stoichiometric TiN<sub>x</sub> and TiC<sub>x</sub> films // Thin Solid Films, – 1988, 163, – p. 49-54.

kimi şərh oluna bilər. Titan nitrid (TiN) kristallitlərində qamma kvantlarının təsiri nəticəsində vakansiyaların həcmnin artması qeydə alınır. <sup>6</sup> Digər tərəfdən, qamma şüaların dozası artıqca, S parametrinin qiyməti artır. Bu isə defektlərin konsentrasiyasının artmasına işarə edir. 10 keV-dən etibarən isə dərinlik üzrə defektlərin homogen paylanması müşahidə edilir. S parametri pozitronların valent elektronları ilə annihilasiyasını, W parametri isə nüvə elektronları ilə annihilasiyasını xarakterizə edir. Pozitroniumun iştirakı olmadıqda S və W parametrləri materialda defektlərin formalaşmasının “güzgüvari” göstəriciləridir. Kristal quruluşda defektləri olmadıqda (S parametri azaldıqca) nüvə elektronları ilə annihilasiya artır, valent elektronlarla isə azalır; əksinə, defektlər mövcud olduqda valent elektronlarla annihilasiya güclənir, nüvə elektronları ilə isə zəifləyir.



**Şəkil 5. TiN nanokristalları üçün S–W diaqramı: nöqtələrin bir xəttə düşməyən nöqtələr çoxkomponentli defektləri göstərir.**

<sup>6</sup> Brusa, R.S. G.P.Karwasz, N.Tiengo [et al.]. Formation of vacancy clusters and cavities in He-implanted silicon studied by slow-positron annihilation spectroscopy // Phys. Rev. B., – 2000, 61(15), – p. 10154–10166.

Bizim işdə aydın müşahidə edilir ki, şüalanma dozası artıqca pozitron enerjisinə görə  $S$  parametri artır,  $W$  parametri isə azalır. Buna görə də, dərinlik üzrə  $S$  və  $W$  parametrlərinin iki əyrisinin gedişinin ayna görüntüsü şəklində olması gözlənilir.

Şəkil 5 də -  $S$ - $W$  korrelyasiya diaqramında nöqtələrin tək xətt üzərində toplanmaması defekt mexanizminin tək tip mərkəzlə məhdudlaşmadığını, müxtəlif təbiətli boşluq konfigurasiyalarının (mono-/divakansiyalar, qarışıq  $V_{Ti}+V_N$  kompleksləri, interqranulyar boşluqlar) birlikdə mövcudluğunu göstərir.

DBAS profillərində 0–7 keV intervalında doza artdıqca səthə yaxın siqnallarının dərinliyə doğru “sürüşməsi” çirkləndirici növlərin (O, OH) interqranulyar sahələrə diffuziyası ehtimalını gücləndirir. Yekun olaraq, 3.5 MGy-ə qədər dozalarda TiN hissəcikləri struktur-funksional baxımdan sabit qalır. Müşahidə edilən dəyişmələr daha çox defektlərin yenidən-təşkili və səthi kimyanın kiçik dəyişikliklərlə məhdudlaşır.<sup>7</sup>

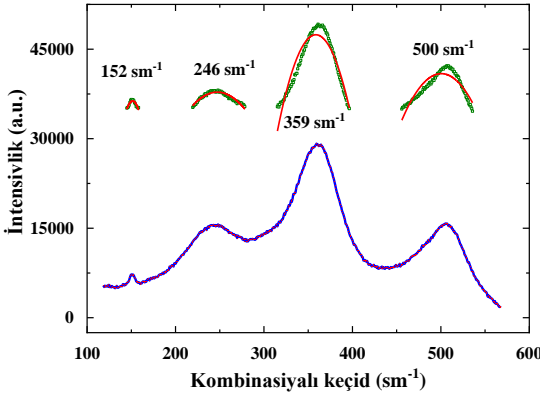
TiN nanokristallarının atom dinamikasının izlənməsi üçün Raman spektroskopiyasından istifadə olunmuş,  $\nu = 100$ – $600 \text{ sm}^{-1}$  intervalında dörd əsas moda ayrılmışdır. Spektrlərin riyazi emalı Lorentz–Qauss (psevdo-Voygt) profillərinin qarışığı ilə aparılmış, pikin mövqeyi ( $\nu$ ), FWHM və integral intensivliklər üzrə parametrik uyğunlaşma həyata keçirilmişdir. Şüalanmamış nümunədə modaların mərkəzləri təqribən  $\nu_1 \approx 152 \text{ sm}^{-1}$ ,  $\nu_2 \approx 246 \text{ sm}^{-1}$ ,  $\nu_3 \approx 359 \text{ sm}^{-1}$  və  $\nu_4 \approx 500 \text{ sm}^{-1}$  kimi müəyyən olunmuşdur. Nazik təbəqələrdə verilmiş ədədlərlə müqayisədə bu qiymətlərin bir qədər aşağı olması nanotozlarda səth təsirlərinin, ölçü məhdudluqlarının və lokallaşmış gərginliklərin daha güclü rol oynaması ilə şərh edilir.

TiN birləşməsi ideal kubik quruluşa malikdir. Üçvalentli Ti atomları kristal qəfəsin düyünlərində dayanırlar və atom koordinatları:  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0$  qiymətlərinə malik olur. Ti atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirən üçvalentli N atomları isə kristalın həcmi boyunca paylanaraq  $x = 0.5$ ,  $y = 0.5$ ,  $z = 0.5$  koordinatlarında dayanırlar. Qəfəs parametrlərinin qiyməti:  $a = b = c \approx 4 \text{ \AA}$  olan

---

<sup>7</sup> Bull, S.J., Evans, P.C., Saleh, A.S. Positron annihilation studies of defects in PVD TiN coatings // Surface and Coatings Technology, – 1996, 78(1-3), – p. 42-49.

quruluşda Ti və N atomları arasındakı məsafə  $d_{\text{Ti-N}} = 2.1 \text{ \AA}$  olduğu halda, Ti və Ti atomları arasındakı məsafə  $d_{\text{Ti-Ti}} = 3 \text{ \AA}$  olur. Elementar qəfəs boyunca Ti və N atomları NaCl modelinə əsasən növbələşirlər. Məlumdur ki, kimyəvi elementlərin dövri cədvəlində N atomları 7-ci, Ti atomları isə 22-ci yerdə dayanırlar. Lakin üçvalentli halda N atomlarının ion radiusu Ti atomlarının ion radiusundan böyük olur:  $R_{\text{N}^{3-}} = 1.72 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Ti}^{3+}} = 0.66 \text{ \AA}$ . Çünki Ti atomlarının xarici elektron təbəqəsindəki 3 elektron N atomlarına birləşirlər. Ona görə də, üçvalentli halda N atomlarının ion radiusu daha böyük olur Ti atomlarının ətrafında dayanan N atomları  $\text{TiN}_6$  sistemi formalaşdırır ki, bu sistem xarici təsirlərə qarşı kifayət qədər davamlı olur.



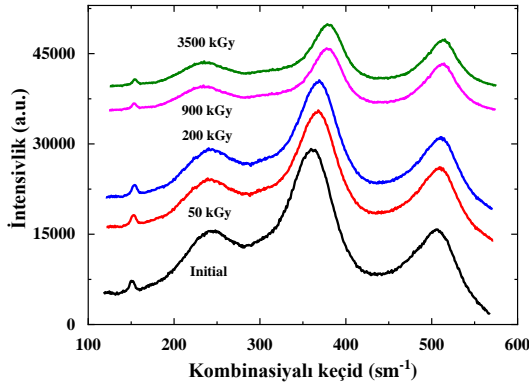
**Şəkil 6. TiN nanohisəciklərinin Raman spektri: 100–600  $\text{sm}^{-1}$  intervalında dörd əsas komponentin dekompozisiyası.**

TiN-in kristal quruluşu NaCl-tipli B1 fazadır: Ti atomları kubun düyünlərində, N atomları isə kubun mərkəzində yerləşir; qəfəs parametri  $\sim 4 \text{ \AA}$ , Ti–N əlaqə məsafəsi təqribən  $2.1 \text{ \AA}$ , Ti–Ti məsafəsi  $\sim 3.0 \text{ \AA}$ .  $\text{TiN}_6$  oktaedrlərinin formalaşması rəqs modlarının simmetriyasını və sərtliyini müəyyənləşdirir. Şüalanma dozası artdıqca Raman spektrləri müqayisə edilmişdir.<sup>8</sup> 50 kGy-dən 3.5

<sup>8</sup> Christensen, A. A. [et al.]A Neutron Diffraction Investigation on Single Crystals of Titanium Carbide, Titanium Nitride, and Zirconium Nitride // Acta Chemica Scandinavica, - 1975, 29a, - p. 563-564.

MGy-ə qədər intervalda faza sabitliyi qorunub, bütün əsas modalar saxlanmışdır; bu nəticə XRD dəlilləri ilə tam uyğundur. Modaların mövqelərində doza ilə müxtəlif istiqamətli, lakin nizamlı dəyişim izlənir:  $\nu_1$  praktik olaraq sabit qalır,  $\nu_2$  zəif azalır,  $\nu_3$  və  $\nu_4$  isə artır. Hesablanmış meyllər sırasıyla təqribən  $k_1 \approx +5.7 \times 10^{-4} \text{ (sm} \cdot \text{kGy)}^{-1}$ ,  $k_2 \approx -2.5 \times 10^{-3} \text{ (sm} \cdot \text{kGy)}^{-1}$ ,  $k_3 \approx +6 \times 10^{-3} \text{ (sm} \cdot \text{kGy)}^{-1}$ ,  $k_4 \approx +3.4 \times 10^{-3} \text{ (sm} \cdot \text{kGy)}^{-1}$  şəklində qiymətləndirilə bilər.

Rəqs tezliklərinin bu davranışı yerli rabitə uzunluqlarının və qüvvət sabitlərinin dəyişməsi ilə əlaqələndirilir. Doza ilə  $\nu_3/\nu_4$ -ün artması bəzi istiqamətlərdə rabitə sərtliyinin yüksəldiyini (lokal sıxılma və ya defekt-rekonstruksiya effekti),  $\nu_2$ -nin azalması isə digər istiqamətlərdə zəifləməni (lokal genişlənmə, zəif bağların qırılması və ya Ti-(OH) qruplarının termal/radiasiya ilə parçalanması) göstərə bilər.



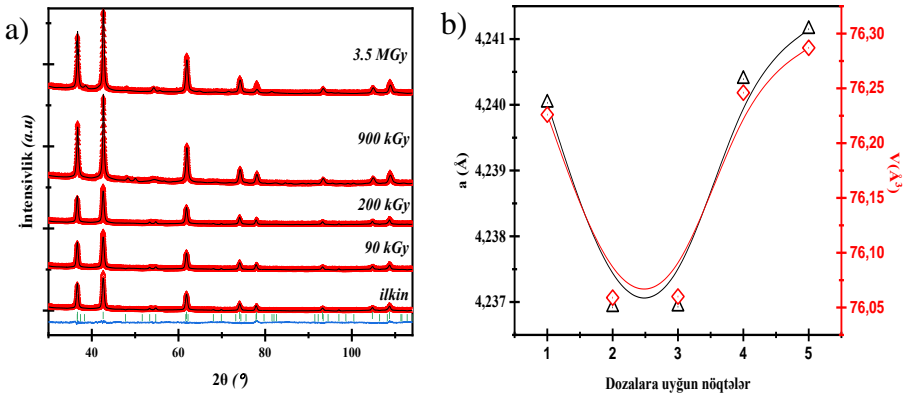
**Şəkil 7. TiN nanohisəciklərinin işığın kombinasiyalı səpilməsi metodu ilə əldə olunmuş müxtəlif dozalarda şüalandırmaya uyğun modlarının sürüşmə xarakteristikası.**

Nanokristallarda səth/bulk nisbətinin böyük olması səbəbilə adsorbsiyalanmış növlərin şüa altında asanlıqla desorbsiyası və ya yenidənqurulması vibrasiya xassəsinə incə, lakin ölçülə bilən təsir göstərir. Nəticə etibarilə Raman, XRD və PALS/DBAS birlikdə

makro-faza stabil, mikrostruktur cəhətdən isə doza-həssas bir mənşərini üzə çıxarır.<sup>9</sup>

Dissertasiyanın **dördüncü fəslində** qamma şüalanmasına məruz qalmış TiN nanokristallarında 1173 K temperaturda 9 saatlıq termik işləmədən sonra alınan nəticələri şəkil 8 - də təqdim olunmuşdur. XRD üzrə Ritveld uyğunlaşdırması bütün dozalarda B1 (Fm-3m) kubik fazanın saxlandığını göstərir; eyni zamanda səthi oksidləşməyə aid TiO<sub>2</sub> (rutile) izləri aşkarlanır:

$2\theta \approx 54.33^\circ$  və  $56.63^\circ$  zirvələri müvafiq olaraq (211) və (220) xəttləri kimi indekslənmiş, rutile fazasının fraksiyası təqribən 6.4% qiymətləndirilmişdir.



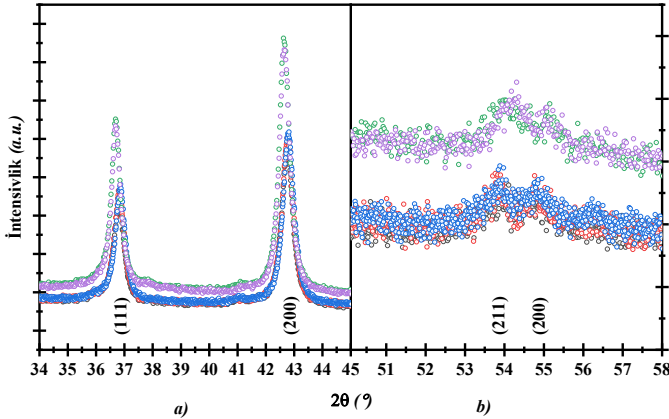
**Şəkil 8. TiN nanokristalları üçün Termik işləmədən sonra nümunələrin rentgen difraksiyası görüntüləri a). Rietveld yanaşmasından alınan qəfəs parametrlərinin dəyişmə mexanizmi b).**

Bu tapıntılar oksidləşmənin lokal və nazik təbəqə xarakteri daşdığını, əsas həcmdə isə TiN kubik quruluşunun qorunduğunu təsdiqləyir.

Difraksiya piklərindəki profillərin müqayisəsi termik işləmədən sonra kristallığın yaxşılaşdığını göstərir: Uilliamson–Holl təhlili isə mikrogərginliyin aşağı düşdüyünü təsdiqləyir. Aşağı şüa

<sup>9</sup> Das, S. Influence of nitrogen gas over microstructural, vibrational and mechanical properties of CVD Titanium nitride (TiN) thin film coating / S.Das, S.Guha, R.Ghadai [et al.] // Ceram. Int., - 2021, 47, - p. 16809–16819.

dozasından sonra qəfəs parametrində cüzi kiçilmə müşahidə olunsada, daha yüksək dozalarda (xüsusilə 900 kGy və 3.5 MGy) defektlərin rekombinasiyası və yenidən yığılması hesabına kristallit ölçüsü ~50 nm-ə qədər böyüyür; bu, dislokasiya sıxlığının azalması ilə uzlaşır. Qəfəs sabiti  $a$  və elementar həcm  $V$  üzrə dəyişmələrin grafiqləri struktur dinamikası mexanizmini dəstəkləyir.



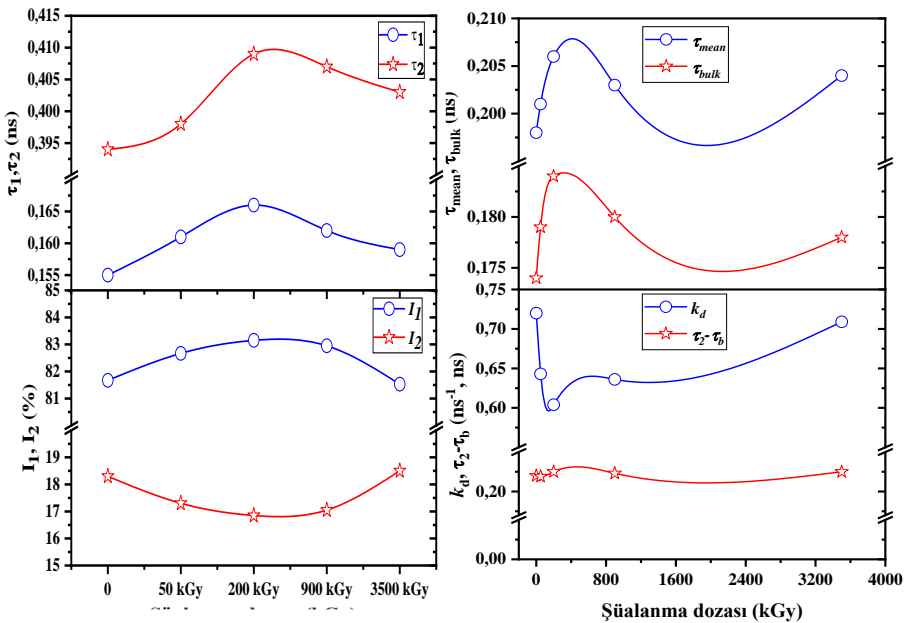
**Şəkil 9. a) TiN nanokristallarının müxtəlif dozalarda şüalandırıldıqdan və 1173 K temperaturda termik işləmə edildikdən sonra (111) və (200) olaraq indekslənmiş difraksiya piklərinin XRD analizinin görüntüsü; b) TiO<sub>2</sub> fazasının şüalanmış nümunələrdə termik işləmədən sonra yaranmış görüntüsü ((211) və (200) olaraq indekslənmişdir).**

Şəkil 9 a)-da ilkin, 90 kGy və 200 kGy şüalanma dozasına məruz qalmış və sonradan termal işlənmiş nümunələrin difraksiya piklərinin yarım en parametri və intensivliyi azalır.<sup>10</sup> Bu, kristallığın artmasını və eyni zamanda TiO<sub>2</sub> rutil fazasının təsirini göstərir. Şəkil 9 b)-də spektrlərdən görüldüyü kimi, yaranmış oksid fazası daha çox amorf quruluşa malikdir. Burada TiO<sub>2</sub> fazası TiN fazasının hesabına

<sup>10</sup> Popov, E.P. Slavov L., Demir E. [et al.] Microstructural evolution of TiC nano powders under fast neutron irradiation: A multi-technique analysis // Vacuum, - 2023, 215, 112338.

formalaşır və bəzi hissəciklərin yeni fazaya keçməsi intensivliyin azalmasına gətirib çıxarır.

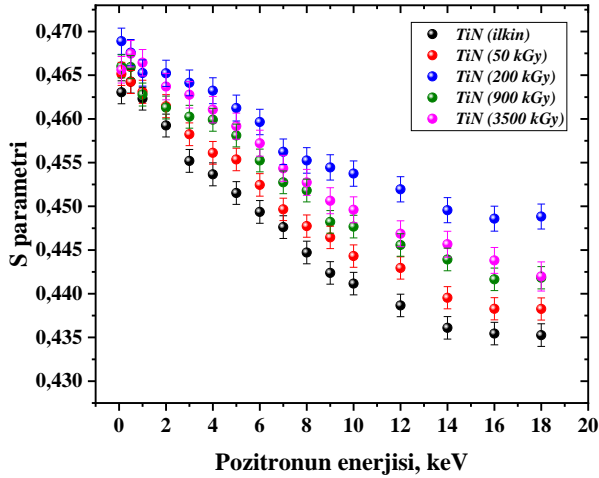
Defekt əmələgəlməsinin dəyişməsi pozitron annihilyasiya metodları ilə izlənmişdir. PALS spektrləri iki komponentlə təsvir olunur: qısaömürlü  $\tau_1 \approx 0.155\text{--}0.166$  ns (mono-vakansiya və kiçik klasterlər) və uzunömürlü  $\tau_2 \approx 0.394\text{--}0.409$  ns (iri açıq-həcm klasterləri). İkili-tutma modelində  $k_d$  parametrinin  $0.720 \rightarrow 0.709$   $\text{nm}^{-1}$  azalması termik işləmə sonrası iri boşluqlarda pozitron tutmanın zəifləməsinə dəlalət edir.<sup>11</sup>



**Şəkil 10. TiN nanokristalının müxtəlif udulma dozalarında şüalandırılmış və 1173 K PALS nəticələri və dozadan aslı pozitronun tutulma parametrləri.**

<sup>11</sup> Knights, A.P. et al. Investigation of magnetron-sputtered titanium nitride films using positron annihilationspectroscopy // Journal of Physics: Condensed Matter, – 1996, 8(14), – p. 2479-2486.

Bütün bunlar defekt rekombinasiyası və bir hissəsinin səthə/sərhədlərə miqrasiyası ilə izah olunur. Nəticələrin vizual görüntüsü şəkil 10 - da verilmişdir. Şəkil 11 də verilmiş DBAS ölçmələrindən alınan S parametrinin enerji asılılığı aşağı enerjilərdə səthdə tutmanı, ~14 keV-dən yuxarı isə dərinlik üzrə homogenləşməni görmək olar. Şüalanmış nümunələrdə S qiymətlərinin başlanğıc haldan böyük qalması isə qalın vakansiya-tipli mərkəzlərin mövcudluğunu göstərir.<sup>12</sup>



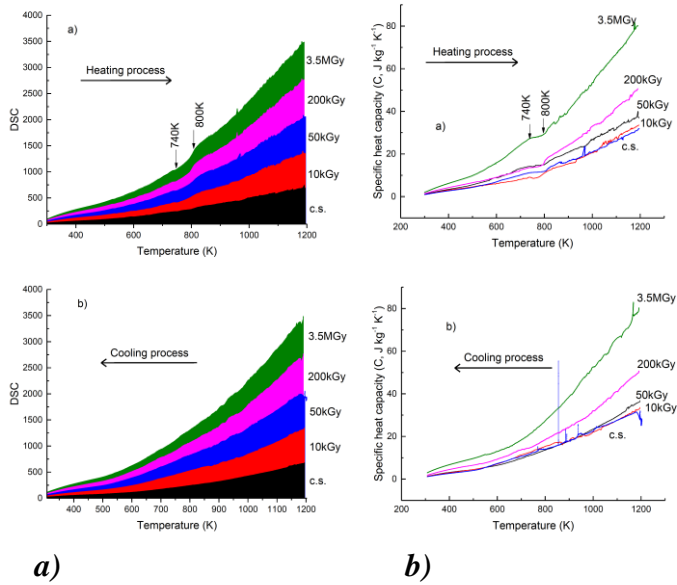
**Şəkil 11. TiN nanokristalları üçün pozitron implantasiya enerjisinə qarşı Doppler-genişlənməsi annihilyasiya xətti.**

Termal analiz hissəsində DSC/TGA/DTA nəticələri struktur relaksasiyanı və oksidləşmə dinamikasını tamamlayır: yüksək dozalı nümunələrdə 740–800 K aralığında zəif anomaliyalar qeydə alınır ki, bu da radiasiya-induksiyalı defektlərin temperaturla rekombinasiyası və lokal oksidləşmə hadisələri ilə əlaqələndirilir. Kütlə dəyişimi və istilik axınının sinxron təhlili göstərir ki, oksidləşmə əsasən səthi ölçüdə məhdudlaşır və XRD-də görünən rutile izlərinə uyğundur; həcm fazası kimi TiN kubik quruluşu sabit qalır.

<sup>12</sup> Klym, H. et al. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Insight on Free Volume Conversion of Nanostructured MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramics // Nanomaterials, - 2021, 11, 3373, - 11 p.

Ümumi nəticə: termik işləmə qamma şüalanmasının yaratdığı defektlərin idarəolunan istiqamətdə dəyişir—kristallitlər böyüyür, mikrogərginlik və dislokasiya sıxlığı azalır, səthi oksid fazası isə nazik və məhdud qalır.

DSC (diferensial skanedici kalorimetriya) ilə TiN in istilik davranışları, enerji saxlama qabiliyyəti, faza sabitliyini, bundan əlavə xüsusi istilik tutumu ölçmələri və termodinamik modelləşdirmə əsasında öyrənmək mümkündür.<sup>13</sup>

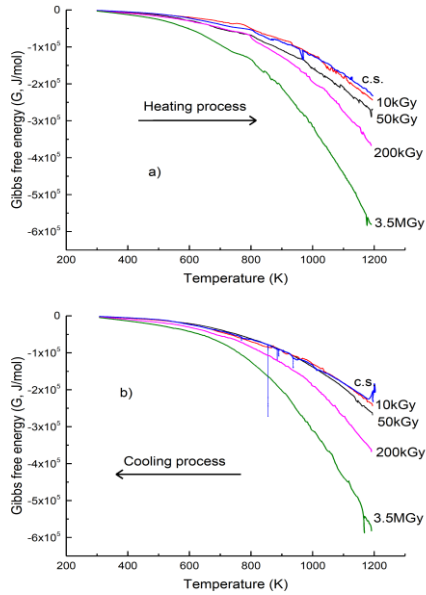


**Şəkil 12. a) Qamma şüaları ilə şüalanmış TiN nanohissəciklərinin qızdırma və soyutma prosesləri zamanı DSC ayrılırları və b) şüalanma dozasının funksiyası olaraq TiN nanohissəciklərinin temperaturdan asılı xüsusi istilik tutumunun dəyişməsi**

<sup>13</sup> Huseynov, E.M., Naghiyev, T.G. Investigation of thermal parameters of AlN nanoparticles at the different heating rates // Vacuum, – 2023, 212, 111990, – p. 10-14.

Eksperimental yanaşma DSC və istilik tutumu ölçmələrini Gibbs sərbəst enerjisi, eləcə də entropiya–entalpiya analizləri ilə birləşdirərək, TiN-də radiasiya ilə induksiya olunan dəyişikliklərin hərtərəfli qiymətləndirilməsini təmin etməkdir.

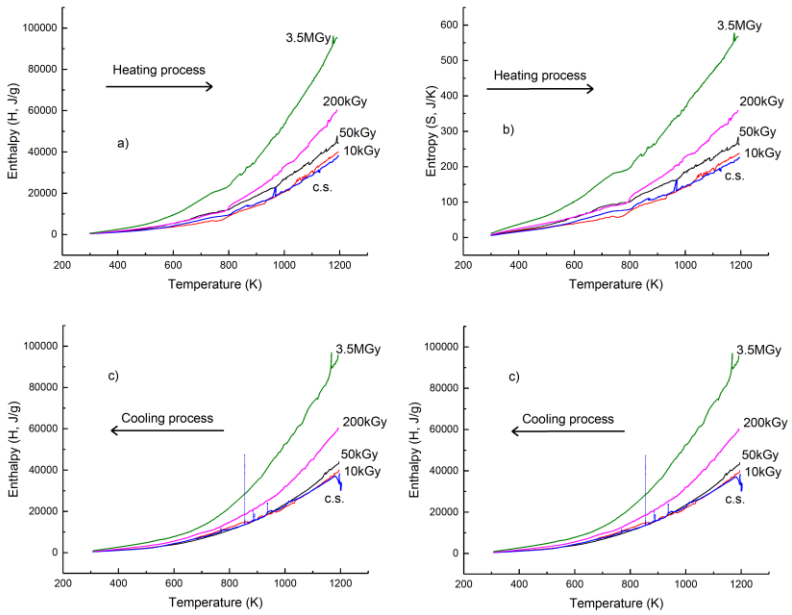
Şəkil 12. a) müxtəlif qamma şüalanma dozasına (10 kGy, 50 kGy, 200 kGy və 3.5 MGy) məruz qalmış nanokristal TiN nümunələrinin diferensial skanedici kalorimetriya (DSC) termoqramlarını təqdim edir və qızdırma-soyutma proseslərində onların termiki davranışını təsvir edir. Şəkil 12 b) də görünür ki, Qızdırma prosesində bütün nümunələrdə xüsusi istilik tutumu temperatur artdıqca yüksəlir ki, bu da, bərk cisimlər üçün gözlənilən davranışla üst-üstə düşür.<sup>14</sup>



**Şəkil 13. Qamma şüalanmasına məruz qalmış TiN nanohissəciklərində Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişimi: termodinamik sabitliyin təhlili**

<sup>14</sup> Klimesch, D.S., Ray, A. DTA-TGA evaluations of the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system treated hydrothermally // *Thermochimica acta*, – 1999, 334(1-2), – p. 115-122.

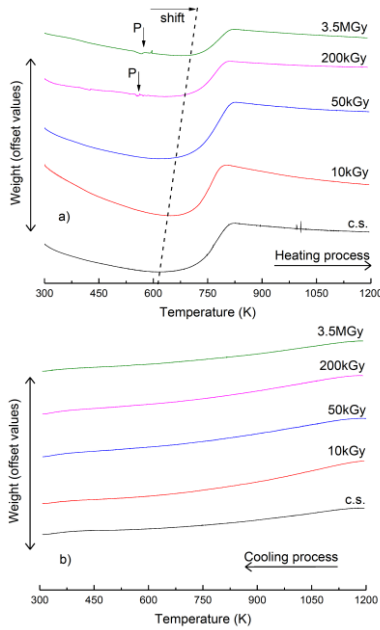
Lakin, xüsusilə 3.5 MGy dozasında şüalanmış nümunədə, təxminən 740 K və 800 K yaxınlığında iki fərqli anomaliya müşahidə olunur. Şəkil 13 müxtəlif qamma şüalanma dozalarına (10 kGy, 50 kGy, 200 kGy və 3.5 MGy) məruz qalmış nanokristal TiN nümunələri üçün temperaturun funksiyası kimi Gibbs sərbəst enerjisinin ( $G$ , C/mol) dəyişimini təqdim edir və həm qızdırma, həm də soyutma proseslərindəki davranışı göstərir. Qızdırma mərhələsində (Şəkil 13, a)) temperatur artdıqca, bütün nümunələrdə Gibbs enerjisinin tədricən azalması müşahidə olunur ki, bu da, istilik enerjisinin daxil olması nəticəsində entropiya ilə yönləndirilən sabitləşmə ilə uyğunlaşır.<sup>15</sup>



**Şəkil 14. Qamma şüalanması altında TiN nanohissəciklərində entalpiya və entropiya dəyişmələri: enerji saxlanması və nizamsızlıq effektləri**

<sup>15</sup> Huseynov, E.M., et.al. U.S. Thermal parameters investigation of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using DTA, TGA and DTG methods // Physica B: Condensed Matter, – 2020, 577, 411788, – 5 p.

Soyutma prosesində Gibbs enerjisinin meyilləri qızdırma ilə müqayisədə daha vahid xarakter göstərir və fluktuasiyalar daha azdır. Şəkil 14 – də şüalanmış TiN üçün istilik enerjisinin saxlanması və entropiyanın dəyişiminə birbaşa baxış imkanı yaradır. Qızdırma prosesində (Şəkil 14 a)) entalpiya istilik enerjisinin toplanmasına uyğun olaraq, temperaturla artma meylli göstərir. Aşağı radiasiya dozalarında (10 kGy, 50 kGy və 200 kGy) artım sürəti nisbətən sabit qalır və enerji udulmasına təsirin minimal olduğunu göstərir. Lakin 3.5 MGy dozasında şüalanmış nümunədə təxminən 740 K və 800 K yaxınlığında nəzərəçarpan sapma müşahidə olunur.<sup>16</sup>



**Şəkil 15. Nanokristal TiN hissəciklərinin qamma şüalanmasına qədər (c.s.) və müxtəlif dozalarda (50 kGy, 200 kGy, 900 kGy və 3.5 MGy) şüalanmadan sonra temperaturdan asılı kütlə dəyişməsi; (a) qızdırma prosesi, (b) soyutma prosesi**

<sup>16</sup> Huseynov, E.M., Nəghiyev, T.G. Investigation of thermal parameters of AlN nanoparticles at the different heating rates // Vacuum, – 2023, 212, 111990, – p. 10-14.

Entropiyanın dəyişimi (şəkil 14 b)) şüalanmanın yaratdığı nizamsızlıq dərəcəsini əks etdirərək, bu nəticələri daha da möhkəmləndirir. Aşağı şüalanma dozalarında entropiya temperaturla hamar şəkildə artır və bu, kristal quruluşunun sabitliyinə işarə edir.

Bunun əksinə olaraq, soyutma prosesi (şəkil 14, c)) daha vahid entalpiya meyli nümayiş etdirir. Bu, uyğun olaraq şəkil 12 və şəkil 13-də istilik tutumu və Gibbs sərbəst enerjisi üçün müşahidə olunan davranışlara bənzəyir. Bu uyğunluq əsas radiasiya-induksiyalı çevrilmələrin qızdırma zamanı baş verdiyini və soyutma zamanı tam geri dönmədiyini göstərir. Şəkil 16 a) - da nanokristal TiN hissəciklərinin qamma şüalanmasından əvvəl və sonra temperaturdan asılı olaraq kütlə dəyişmələrini göstərir. Qeyd etmək vacibdir ki, eksperimental nəticələr mütləq kütlə qiymətlərindən asılı deyil; bu qiymətlər sırf texniki xarakter daşıyır və fiziki məna kəsb etmir. Şəkildən görüldüyü kimi, kütlə dəyişməsinin kinetikasi qızdırma və soyutma prosesləri arasında fərqlənir (Şəkil 16, a) və 16, b)).<sup>17</sup>

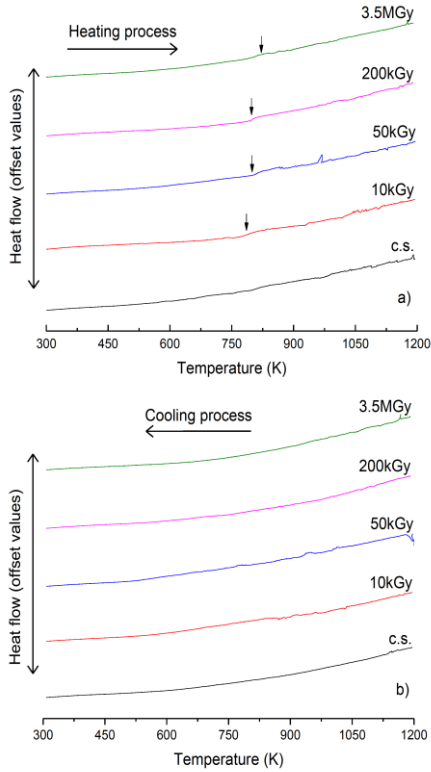
Qızdırma prosesi zamanı, təxminən  $300\text{ K} < T < 600\text{ K}$  temperatur intervalında kütlədə əhəmiyyətli azalma müşahidə olunmur (Şəkil 16 a)). Bununla belə, şüalanmadan əvvəl daha diqqətçəkən kütlə itkisi qeydə alınır ki, bu da materialın səth kimyasının onun termiki reaksiyasında həlledici rol oynadığını göstərir. Bu müşahidə qamma şüalanmasının nanokristal TiN-in səthi xassələrini dəyişdirərək onu mümkün qədər stabilləşdirdiyini və göstərilən temperatur intervalında termiki parçalanmaya daha az həssas etdiyini göstərir.

Temperatur  $600\text{ K} - 850\text{ K}$  aralığında artdıqca kütlənin nəzərəçarpan yüksəlməsi müşahidə olunur. Bu artım oksidləşmənin başlanması ilə izah edilir: ətraf mühətdən oksigen TiN nanohissəciklərinə daxil olur. Bu mərhələdə hissəcik səthində titan dioksidin ( $\text{TiO}_2$ ) əmələ gəlməsi başlayır və temperatur  $850\text{ K}$ -ə yaxınlaşdıqca proses daha qabarıq görünür. Təxminən  $850\text{ K}$ -də oksidləşmə demək olar ki, tamamlanmış hesab oluna bilər, çünki daha yüksək temperaturlarda əlavə kütlə artımı minimaldır.

---

<sup>17</sup> Huseynov, E.M., Hakhiyeva, R.R. Investigation of gamma irradiated nanocrystalline titanium carbide particles using thermal methods // J Radioanal Nucl Chem, – 2023, 332, – p. 3779–3785.

Sözügədən yayınmalar TiN-in oksidləşməsi ilə əlaqəli ekzotermik reaksiyaya işarə edir; reaksiyadan yaranan istilik ümumi istilik axınına töhfə verir. Bu temperatur intervalında istilik axınının artması, əsasən, qamma şüalanmasının induksiya etdiyi reaktivliyin yüksəlməsi ilə əlaqələndirilir. Şüalanma TiN səthində əlavə defektlər və aktiv mərkəzlər yaradır, beləliklə, şüalanmamış nümunələrlə müqayisədə oksidləşməni daha sürətli edir.<sup>18</sup>



**Şəkil 16. Nanokristal TiN hissəcikləri üçün istilik axınının temperaturdan asılılığı: qızma (a) və soyuma (b) prosesinə aid nəticələndir.**

<sup>18</sup> Chen, H.Y., Lu, F.H. Oxidation behavior of titanium nitride films // J. Vac. Sci. Technol. A, – 2005, 23, – p. 1006–1009.

Xüsusilə, nanokristal TiN-in yüksək səth reaktivliyi səbəbindən oksidləşmə daha aşağı temperaturalarda (təxminən 600 K) başlanır; 600–850 K intervalında kütlənin nəzərəçarpan artımı titan dioksidin (TiO<sub>2</sub>) formalaşmasına və qazşəkilli yan məhsulların ayrılmasına uyğun gəlir. Aktivləşmə enerjisinin təhlili qızdırma və soyutma mərhələlərində sabit mexanizmə işarə edir və kimyəvi-sorbsiyalanmış su ilə digər çirkləndiricilərin materialın termiki xassələrini modifikasiya etməkdə mühüm rol oynadığını göstərir.

Əksinə, şəkil 16, b)-də təsvir olunan soyutma prosesində istilik axınında müvafiq yayınmalar müşahidə olunmur; bu, oksidləşmənin əsasən qızdırma mərhələsində baş verdiyini bir daha təsdiqləyir. Soyutma zamanı nəzərəçarpan istilik axını dəyişikliklərinin olmaması göstərir ki, oksidləşmə reaksiyası başa çatdıqdan sonra materialda əlavə əhəmiyyətli termiki keçid və ya reaksiyalar baş vermir və sistem termiki sabitliyini qoruyur.

İstilik axını təhlili oksidləşmənin, əsasən, qızdırma mərhələsində baş verdiyini, soyutma zamanı isə əhəmiyyətli dəyişikliklərin qeydə alınmadığını təsdiq edir; bu, oksidləşmədən sonra termiki sabitliyə işarədir. Ümumilikdə, bu tapıntılar qamma şüalanması, temperatur və oksidləşmə davranışı arasındakı mürəkkəb qarşılıqlı təsiri önə çıxarır və yüksək temperatur mühitlərində tətbiqlər üçün bu amillərin diqqətlə nəzərə alınmasının zəruriliyini göstərir. Tədqiqat nanokristal TiN-in oksidləşdirici şəraitdə performansını barədə anlayışımızı genişləndirir və tələbkar tətbiqlər üçün qabaqcıl materialların işlənməsində şüalanmanın termiki dinamikalara təsirinin öyrənilməsinin önəmini vurğulayır. Bu proseslərin altında yatan mexanizmlərin daha dərinədən açılmasına TiN-in real mühitlərdə uzunmüddətli sabitliyinin və performansının qiymətləndirilməsi üçün çox əhəmiyyətlidir. Aparılan araşdırmalar nəticəsində, seçilmiş şəraitlərdə (qamma şüalanma və termik işləmə) göstərdiyi performansla görə titanium nitrid müxtəlif tətbiq sahələrində öncülük edəcək. Beləliklə, titanium nitrid nanokristalları ilə aparılan araşdırmalardan bəlli olur ki, radioaktiv mühitdə və yüksək temperaturda nümunə istifadəyə yararlıdır.

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. 50-3500 kGy doza diapazonunda gamma şüalanmasından sonra TiN nanokristallarında faza keçidi müşahidə olunmur. Bununla belə, qəfəs parametrlərində kiçilmə, orta kristalit ölçüsünün  $\sim 7,58\%$  azalması və uzun nizamlığın ən yüksək dozada  $\sim 2,51\%$  azalması qeydə alındı.
2. PALS/DBAS təcrübələrindən müəyyən edilmişdir ki, artan şüalanma dozası ilə kiçik həcmli defektlər dərinlikdə daha homogen paylanma ilə daha böyük boşluqlara çevrilir. Raman spektrlərində isə, xüsusilə  $\sim 359 \text{ sm}^{-1}$  uyğun modda, şüalanma dozasına həssas pik sürüşmələri və yarım en dəyişiklikləri müşahidə edildi.
3. DSC/TGA/DTA spektrlərindən 740–800 K intervalında istilik və kiçik kütlə dəyişməsi qeydə alınmışdır ki, bu da yeni faza formalaşması ilə əsaslandırılmışdır.
4. Termik işləmədən sonra mikrogərginlik azalması və yüksək şüalanma dozalarında nanohissəciklərin orta ölçüsünün  $\sim 50 \text{ nm}$ -ə qədər artdığı aşkarlanmışdır. PALS ölçmələrində pozitronların tutulma dərəcəsinin  $k_d$   $0,720 \text{ nm}^{-1}$ -dən  $0,709 \text{ nm}^{-1}$ -ə enməsi böyük klasterlərin kiçilməsinin sübutudur. DBAS nəticələri göstərdi ki, böyük boşluq klasterləri temperaturun təsiri ilə dərinliklərdə rekombinasiya olur və defektlər hissəcik sərhədlərinə doğru miqrasiya edir.
5. Şüalanmadan sonra 9 saat ərzində 1173 K temperaturda termik işləmə zamanı (Fm-3m) fazası stabil qalmışdır. XRD nəticələri göstərdi ki,  $\text{TiO}_2$  (rutil) yalnız səthdə əmələ gəlir və şüalanma dozasının artması ilə onun fraksiyası  $6,4\%$ -dən  $3,88\%$ -ə qədər azalır. Beləliklə, gamma şüalanması və termik işləmənin ardıcıl təsirində TiN faza qrupu olaraq stabil qalır, yalnız səthdə kiçik oksidləşmə meydana gəlir. Bu nəticələr TiN-in yüksək temperatur və radiasiya mühitlərində qoruyucu örtük kimi perspektivli olduğunu göstərmişdir.

## DISSERTASIYA MÖVZUSU ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏR

1. Abiyev, A.S., Huseynov, E.M., Hashimov, R.F. Gamma radiation-induced alterations in nanocrystalline titanium nitride (TiN) particles: a structural perspective // Radiation Physics and Chemistry, – 2024, 218, 111638.
2. Abiyev, A.S. Samadov, S. F., Mirzayev, M. N., Huseynov, E. M., Sidorin, A. A., Orlov, O. S., Popov, E. P. Defect formation analysis in gamma-irradiated titanium nitride nanocrystals: predictions from positron annihilation studies // Journal of Nanoparticle Research, - 2024, 26(7), 156.
3. Abiyev, A.S. Huseynov, E. M., Mirzayev, M. N., Maurye, B., & Samadov, S. F. Positron annihilation lifetime and doppler broadening spectroscopies studies of defects in nano TiN crystal under gamma irradiation and high temperature // Indian Journal of Physics, – 2024, 98, – p. 4703-4709.
4. Abiyev, A.S. Samadov, S. F., Mehdiyeva, R. N., Dadashzade, G. A., Kvasovich, E. O., Huseynov, E. M. Oxidation dynamics in gamma-irradiated TiN nanoparticles after annealing // Ceramics International, - 2025, vol.51, - p. 28043-28048.
5. Abiyev A.S. Huseynov E. M. Investigating gamma radiation-induced modifications in titanium nitride (TiN) nanocrystals using DSC spectroscopy // Radiation Physics and Chemistry, - 2025, 232, 112652.
6. Abiyev A. S., Huseynov E.M. The Effects of Gamma Irradiation on TiN Nanocrystals // Курчатовский институт “OpenScience” - Санкт-Петербург, Россия: -15-17 november - 2023. – p. 57
7. Abiyev A. S., Səmədov S., Hüseynov E., Sidorin A.A., Orlov O.S. Qamma şüalarının təsirinə məruz qalmış nanoölçülü TiN kristallarında defekt əmələgəlmə mexanizminin tədqiqi // Radiasiya təhlükəsizliyi problemləri: Regional aspektlər, Azərbaycan, Naxçıvan: – 18–19 oktyabr, – 2023, –p.95.
8. Abiyev A. S., Turchenko V.A., Huseynov E.M., Changes in crystallinity properties of TiN nanoparticles after gamma rays and long – term heating process // II International Conference

‘Fundamental and Applied Problems of Semiconductor Physics, Micro- and Nanoelectronics - Tashkent, Uzbekistan: - 2023, - p. 261-262.

9. Abiyev A. S., Samadov S.F., Huseynov E.M. Defect formation analysis in gamma-irradiated titanium nitride nanocrystals: predictions from positron annihilation studies // Metal və ərintilər fizikasının aktual problemləri” Respublika Elmi-Praktiki Konfransı - Azərbaycan. -2025, -p.146-148.

10. Abiyev A. S., Huseynov E.M. Characterization of Thermal Effects on TiN Nanocrystals after Gamma Irradiation // Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2025) - Роцино, Ленинградская область: - 24 - 28 марта 2025, p.134.

11. Abiyev, A.S., Huseynov, E.M., Aliyev, Y.I., Asadov, A.G., Sobirjonov, A.K., Huseynov, H.J., Guliyeva, K.M., Effect of ionizing gamma radiation on vibrational properties of TiN nanoparticles // Radiation Physics and Chemistry. 113330. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025>.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Abiyev". The signature is stylized with a large, sweeping initial letter 'A' and a cursive 'y'.

Dissertasiyanın müdafiəsi « 30 » oktyabr 2025-ci il tarixdə, saat 11:00-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.21 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə küçəsi, 9.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat « 29 » sentyabr 2025-cı il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 26.09.2025

Kağızın formatı: A5

Həcm: 36 389

Tiraj: 100